

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 099 030
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83106414.2

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 3/76**
D 06 P 1/52, D 06 P 1/66

(22) Anmeldetag: 01.07.83

(30) Priorität: 10.07.82 DE 3225877

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Fikentscher, Rolf, Dr.
Von-Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Fleischer, Herbert
Berliner Strasse 13
D-6711 Beindersheim(DE)

(72) Erfinder: Heimann, Sigismund, Dr.
Am Weidenschlag 46
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Mertens, Heinrich, Dr.
Brunckstrasse 11
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Siegfried
Osloer Weg 44
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Polyacrylnitril.

(57) Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Polyacrylnitril oder Copolymerisaten, die Acrylnitril einpolymerisiert enthalten, mit basischen Farbstoffen in wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren unter Verwendung von Retardern, die durch Kondensation von (a) Piperazin und Derivaten des Piperazins mit (b) Ethylenchlorid, Epihalogenhydrin, Propylenchlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan, Bisepoxibutan, 1,4-Dichlorbuten oder deren Gemischen im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1,1 und Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten werden, wobei man bei der Quaternisierung pro Mol der Komponente (a) 0,8 bis 1,5 Mol Benzylchlorid einsetzt. Die wässrigen Lösungen der Retarder zeigen kein oder nur ein geringes Schaumvermögen.

EP 0 099 030 A2

Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Polyacrylnitril

5 Bekanntlich ziehen basische Farbstoffe beim Färben in
langer Flotte auf anionische Polyacrylnitrilfasern oder
Acrylnitril enthaltende Polymerfasern unegal auf, sobald
im Färbeapparat auch nur geringe Temperatur- und Konzen-
trationsunterschiede bestehen. Die Aufziehggeschwindigkeit
10 kationischer Farbstoffe auf anionisch modifizierte Poly-
acrylnitrilfasern ist besonders temperaturabhängig. Um
Polyacrylnitrilfasern dennoch egal mit kationischen Färb-
stoffen färben zu können, verwendet man Retarder. Es han-
delt sich hierbei um Verbindungen, die die Aufziehge-
schwindigkeit der Farbstoffe in der Aufziehphase herab-
15 setzen. So sind beispielsweise für diesen Zweck quater-
näre Ammoniumsalze von 1,3,5-Trisaminoalkyl-hexahydro-
-s-triazinen gemäß DE-PS 23 16 725 und quaternisierte Poly-
amine, die in der DE-AS 25 0/8 242 beschrieben werden,
bekannt. Die bekannten Retarder zeigen jedoch bei Einsatz
20 der gebräuchlichsten kationischen Farbstoffe zum Färben
von Polyacrylnitrilfasern keine gleichmäßige Retardier-
wirkung in dem Temperaturbereich, in dem gefärbt wird.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, für das Färben von textilen
Materialien aus Polyacrylnitril oder Copolymerisaten,
die Acrylnitril einpolymerisiert enthalten, mit basischen
Farbstoffen in wäßriger Flotte nach dem Ausziehverfahren
Retarder zur Verfügung zu stellen, die mit den gebräuch-
lichsten kationischen Farbstoffen kombinierbar sind, die
30 möglichst im gesamten Temperaturbereich, in dem gefärbt
wird, eine gleichmäßige Retardierwirkung aufweisen und die
in den wäßrigen Flotten nicht oder nur wenig zum Schäumen
neigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, wenn man als Retarder wasserlösliche Reaktionsprodukte verwendet, die durch Kondensation von

- 5 (a) Piperazin, Bis-(1,4-Aminopropyl)-piperazin, 1-Amino-ethylpiperazin, 1-Methylpiperazin oder deren Gemische mit
- (b) Ethylenchlorid, Epihalogenhydrin, Propylenchlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxy-propan, Bis-epoxibutan,
- 10 1,4-Dichlorbutan oder deren Gemische

im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1,1 und Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten werden, wobei man bei der Quarternisierung pro Mol der Kompo-

15 nente (a) 0,8 bis 1,5 Mol Benzylchlorid einsetzt.

Die textilen Materialien können beispielsweise als Gewebe, Gewirke, Garn oder Flocke vorliegen. Sie bestehen aus Polyacrylnitril bzw. aus Copolymerisaten, die Acrylnitril

20 einpolymerisiert enthalten. Der Acrylnitrilanteil der Copolymerisate beträgt mindestens 50, vorzugsweise 80 bis 98 Gew.%. Die Copolymerisate des Acrylnitrils können beispielsweise als Comonomere Acrylamid, Acrylester, Methacrylester, Vinylester oder Vinylchlorid einpolymerisiert ent-

25 halten. Um die Anfärbbarkeit der Polyacrylnitrilfasern zu verbessern, enthalten die Copolymerisate in der Regel anionische Gruppierungen, wie Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Eine anionische Modifizierung des Polyacrylnitrils bzw. der Copolymerisate des Acrylnitrils erreicht man,

30 indem man z.B. ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure bei der Copolymerisation mit einsetzt. Eine ausreichende Anfärbbar-

keit der Fasern wird auch dadurch ermöglicht, daß ein Teil der Nitrilgruppen des Polyacrylnitrils zu Carboxylgruppen hydrolisiert wird.

- 5 Basische Farbstoffe sind z.B. Farbstoffe der Di- und Tri-arylmethanreihe, der Indolyl- und Diindolylarylmethanreihe, Oxazin-, Thiazin-, Diazin-, Thiazol-, Xanthen-, Acridin-, Chinolin-, Chinophthalon-, Indolin- und Cyaninfarbstoffe sowie die basischen Azo- und Azomethinfarbstoffe. Farbstoffe dieser Art sind beispielsweise in American Dyestuff Reporter (1954), S. 432 bis 433 beschrieben.

- 15 Die textilen Materialien auf Basis von Polyacrylnitril werden in einer wäßrigen Flotte nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen von 70 bis 110°C gefärbt. Das Flottenverhältnis beträgt 1:5 bis 1:100.

- 20 Um egale, naß- und lichtechte Färbungen zu erhalten, verwendet man als Retarder wasserlösliche, polymere Reaktionsprodukte der oben beschriebenen Art. Sie werden durch Kondensieren von (a) Piperazin, Bis-(1,4-Aminopropyl)-piperazin, 1-Aminoethylpiperazin, 1-Methylpiperazin mit (b) Ethylenchlorid, Epihalogenhydrin (z.B. Epichlorhydrin und Epibromhydrin), Propylenchlorid, wie 1,2-Propylenchlorid und 1,3-Propylenchlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan, Bis-epoxibutan oder 1,4-Dichlorbutan im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1,1 bei pH-Werten zwischen 6,5 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10 und anschließender Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten. Für die Einstellung des pH-Wertes bei der Kondensation verwendet man gegebenenfalls Basen, wie Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Bariumoxid oder Bariumhydroxid. Sofern die Verbindungen der Gruppe (a) im Überschuß bei der Kondensation eingesetzt werden, stellt sich auf Grund der Basizität dieser Verbindungen ein pH-Wert im alkalischen
- 35

Bereich ein. Die Kondensation wird in wäßriger Lösung bei einem Feststoffgehalt der Lösung von 20 bis 60 Gew.% und Temperaturen von 60 bis 100°C durchgeführt. Die wasserlöslichen nicht quaternierten Kondensationsprodukte haben in
5 45%iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von mindestens 3000 mPas haben. Besonders wirksame Retarder erhält man, wenn man Piperazin mit Epichlorhydrin oder Ethylenchlorid kondensiert und anschließend mit Benzylchlorid quaternisiert.

10

Für die Quaternisierung der Kondensationsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) setzt man pro Mol der Komponente (a) 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,3 Mol Benzylchlorid ein. Die Quaternisierung erfolgt vorzugsweise in wäßrigem
15 Medium bei Temperaturen von 60 bis 100°C. Sowohl die Kondensationsreaktion als auch die Quaternisierung der Kondensationsprodukte kann bei Temperaturen oberhalb 100°C unter Druck vorgenommen werden. Man erreicht dadurch kürzere Reaktionszeiten. Die wäßrigen Lösungen der quaternisierten
20 Kondensationsprodukte können direkt als Retarder verwendet werden.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen haben gegenüber den bekannten Retardern zum Färben von textilen
Materialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitril enthal-
tenden Copolymerisaten den Vorteil, daß sie eine höhere Wirksamkeit besitzen und somit wesentlich geringere Mengen eingesetzt werden müssen, um die gleiche Egalität zu
erreichen wie mit bisher verwendeten Retardern. Ein wei-
30 terer Vorteil liegt darin, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden quaternisierten Kondensationsprodukte selbst bei hoher Anwendungskonzentration nicht zur Faserblockierung neigen. Das bedeutet, daß beispielsweise der zum Nuan-
cieren nachgesetzte Farbstoff in der üblichen Färbezeit
35 aufzieht. Dies ist beispielsweise bei dem Retarder Lauryl-

-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid nicht der Fall, auch dann nicht, wenn man relativ geringe Mengen einsetzt. Ein besonderer Vorteil bei der erfindungsgemäßen Verwendung der quaternisierten Kondensationsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) ist darin zu sehen, daß die wäßrigen Flotten entweder kein oder nur ein sehr geringes Schaumvermögen besitzen. Die Färbeflotten enthalten den Retarder in einer Menge von 0,003 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.%.
5

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht der Stoffe.
10

Herstellung der Retarder

15

Retarder 1

Zu 95,5 Gew.-Teilen einer 67,2%igen wäßrigen Piperazinlösung gab man 47,7 Teile Kondenswasser und erhitzte die Lösung auf eine Temperatur von 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht war, ließ man innerhalb 1 Stunde in dem Temperaturbereich zwischen 70 und 80°C 69 Teile Epichlorhydrin zulaufen und erhitzte die Mischung anschließend 3 Stunden lang auf eine Temperatur von 80°C. Während dieser Zeit stieg die Viskosität der Reaktionsgemische auf ca. 5000 mPas an, während der pH-Wert auf 7,0 abfiel. Danach setzte man 134,3 Teile Wasser und 59,7 Teile einer 50%igen Natronlauge zu und ließ innerhalb von 40 bis 60 min bei einer Temperatur von 80°C 94 Teile Benzylchlorid zulaufen. Die Benzylisierung wurde durch zweistündiges Erhitzen der Gemische bei einer Temperatur von 80°C vervollständigt. Man kühlte das Reaktionsgemisch auf 30°C ab und setzte anschließend 343,1 Teile einer 85%igen Ameisensäure und 156,7 Teile Wasser zu. Man erhielt insgesamt 1000 Teile des Retarders 1.
20
25
30

35

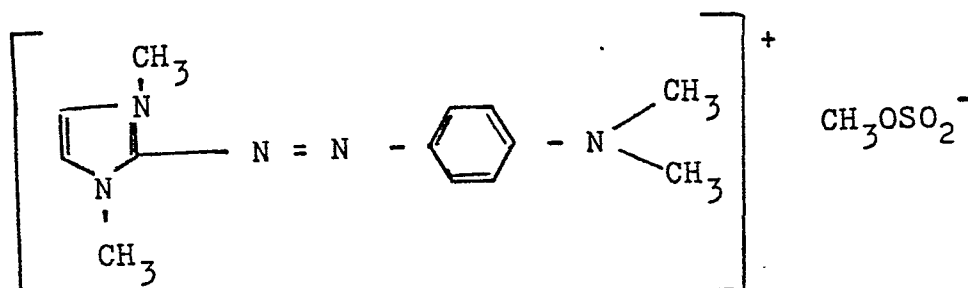
Retarder 2

Zu 717 Teilen (3,7 Mol) Piperazinhexahydrat und 200 Teilen Wasser wurden in dem Temperaturbereich von 70 bis 80°C innerhalb von 3 bis 4 Stunden 346 Teile (3,5 Mol) Ethylenchlorid zugegeben. Nach Beendigung der Ethylenchloridzugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Danach fügte man 812 Teile einer 50%igen wäßrigen Kalilauge und 2500 Teile Wasser zu (pH 11,3) und erhitzte die Mischung 3 Stunden auf eine Temperatur in dem Bereich von 80 bis 90°C. Man erhielt eine Suspension, die mit Wasser verdünnt wurde, und zentrifugierte anschließend das feinkristalline Polyethylenpiperazin ab und trocknete es.

Zu einer Suspension von 56 Teilen Polyethylenpiperazin in 80 Teilen Wasser gab man bei einer Temperatur in dem Bereich von 70 bis 80°C innerhalb von 10 Minuten 63,5 Teile Benzylchlorid und erhitzte das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf eine Temperatur von 80°C. Danach wurde die Mischung auf 25°C abgekühlt und mit 40 Teilen Wasser verdünnt. Man erhielt eine 50%ige wäßrige Lösung des Retarders 2.

Beispiel 1

100 Teile eines handelsüblichen anionisch modifizierten Polyacrylnitril-Hochbauschgarns wurden in 6000 Teilen einer Färbeflotte gefärbt, die, bezogen auf Garn, 0,2 Teile des kationischen Farbstoffes der Formel



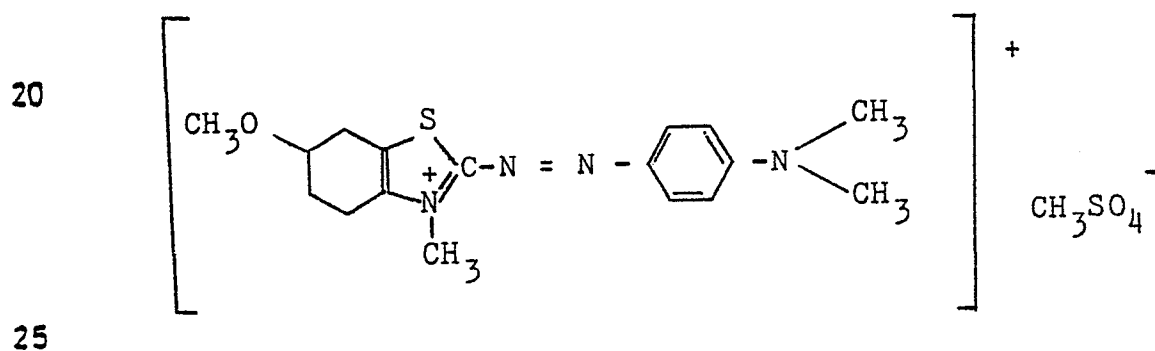
1 Teil Eisessig, 0,5 Teile Natriumacetat und 0,02 Teile des Retarders 1 enthielt.

Die Temperatur des Färbebades betrug am Anfang 85°C und wurde innerhalb von 6 min auf 100°C erhöht. Danach färbte man das Garn 30 min bei 100°C. Die Retardermenge wurde so gewählt, daß nach dieser Zeit ca. 98 % des Farbstoffs auf die Polyacrylnitrilfaser aufgezogen waren. Man erhielt eine egale licht- und naßechte rote Färbung.

10

Beispiel 2

100 Teile eines Garns aus einem anionisch modifiziertem Polyacrylnitril wurden in 5000 Teilen einer Färbeflotte gefärbt, die 0,5 Teile Natriumacetat, 2 Teile Essigsäure, 0,1 Teile Retarder 2 und 0,1 Teile des Farbstoffs der Formel



enthielt. Nach dem Erhitzen der Flotte auf eine Temperatur von 75°C brachte man das Fasermaterial in die Flotte ein, heizte die Flotte innerhalb von 50 min auf 100°C und färbte 40 min bei dieser Temperatur. Man erhielt eine egale licht- und naßechte blaue Färbung.

35

Beispiel 3

100 Teile eines Mischgarnes aus 55 % Polyacrylnitrilfasern
(anionisch modifiziert) und 45 % Wolle wurden in 4000 Teile
5 einer Flotte gebracht, die auf 40°C erwärmt und danach mit
Essigsäure auf pH 4,5 gestellt wurde. Dann setzte man
0,51 Teile des roten Säurefarbstoffes C.I. 17070 und 0,2 Teile
eines Oleylamins kondensiert mit 12 Mol Ethylenoxid zu und
erwärmte die Flotte innerhalb von 60 min von 40°C auf
10 80°C. Bei dieser Temperatur wurden zugesetzt:
0,1 Teil des gelben basischen Farbstoffes C.I. 48055,
0,01 Teil des grünen, basischen Farbstoffes C.I. 4200,
0,1 Teil des roten, basischen Farbstoffes C.I. 48013 und
0,02 Teile des Retarders 1.
15 Die Temperatur des Färbebades wurde dann in 40 min auf
100°C erhöht. Anschließend färbte man noch 30 min bei die-
ser Temperatur. Man erhielt eine egale, rote Färbung mit
guten Echtheiten.

20

Beispiel 4

100 Teile eines Mischgarnes aus
45 % Polyacrylnitrilfasern (anionisch modifiziert) und
25 45 % Wolle wurden in 4000 Teile einer Flotte eingebracht,
die auf 40°C erwärmt und danach mit Essigsäure auf pH 4,5
gestellt wurde.

Dann wurden
30 0,5 Teile des grünen Säurefarbstoffes C.I. 61 570 und
0,2 Teile des Umsetzungsproduktes aus C₁₈-Fettalkohol mit
30 Mol Ethylenoxid zugesetzt. Anschließend wurde die Flotte
innerhalb von 60 min von 40°C auf 80°C erwärmt.

35

Bei dieser Temperatur wurden zugesetzt:

0,32 Teile des grünen basischen Farbstoffes C.I. 42 000

0,06 Teile des gelben basischen Farbstoffes C.I. 48 054

5 0,01 Teil des roten basischen Farbstoffs C.I. 48 013)
sowie

0,2 Teile des Retarders 2.

10 Die Temperatur des Färbebades wurde dann in 40 min auf 100°C
erhöht. Anschließend färbte man noch 30 min bei dieser Tem-
peratur. Man erhielt eine egale naßechte grüne Färbung.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus anio-
nischem Polyacrylnitril oder Copolymerisaten, die
5 Acrylnitril einpolymerisiert enthalten, mit basischen
Farbstoffen in wäßriger Flotte nach dem Ausziehverfah-
ren unter Verwendung von Retardern, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Retarder wasserlösliche Reak-
tionsprodukte verwendet, die durch Kondensation von
10 (a) Piperazin, Bis-(1,4-aminopropyl)-piperazin,
1-Aminoethylpiperazin, 1-Methylpiperazin oder
deren Gemische mit
(b) Ethylenchlorid, Epihalogenhydrin, Propylen-
chlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan, Bis-epoxi-
15 butan, 1,4-Dichlorbutan oder deren Gemische
im Molverhältnis 1 : 0,9 bis 1,1 und Quaternisierung
der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten
werden, wobei man bei der Quaternisierung pro Mol
der Komponente (a) 0,8 bis 1,5 Mol Benzylchlorid
20 einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Retarder wasserlösliche Kondensationsprodukte
verwendet, die durch Kondensation von
25 (a) Piperazin mit
(b) Epichlorhydrin oder Ethylenchlorid
erhalten werden.

30

35

