

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 84114978.4

㉔ Anmeldetag: 08.12.84

㉕ Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 06 P 1/66**  
**D 06 P 3/76**  
**//C07C103/70**

③① Priorität: 20.12.83 DE 3345900

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 24.07.85 Patentblatt 85/30

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
 DE FR GB IT

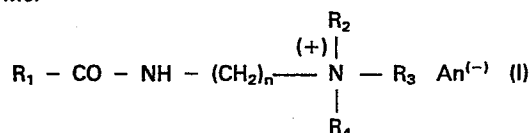
⑦① Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

⑦② Erfinder: **Boehmke, Günther, Dr.**  
**Kurt-Schumacher-Ring 152**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

⑦② Erfinder: **Jakobs, Karlhans, Dipl.-Ing.**  
**An der Jüch 55**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**

⑤④ Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten und Retarder enthaltende Mittel.

⑤⑦ Das Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten mit kationischen Farbstoffen erfolgt in Gegenwart von Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R<sub>1</sub> einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 - 21 Kohlenstoffatomen, der aus mindestens 30 Mol-% eines ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs besteht,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Alkyl,

R<sub>4</sub> Alkyl oder Aralkyl,

n 1 - 3 und

An<sup>(-)</sup> ein Anion bedeuten.

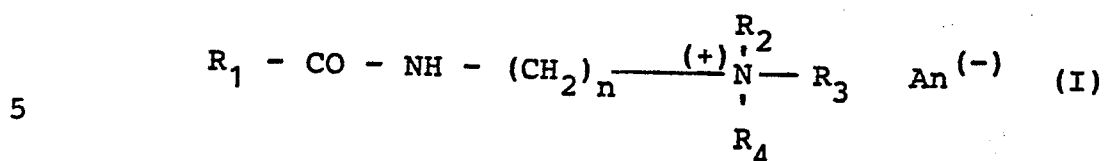
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Mi/Kü-c

Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten und Retarder enthaltende Mittel

---

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten mit kationischen Farbstoffen in Gegenwart von Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

10  $R_1$  einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 - 21 Kohlenstoffatomen, der aus mindestens 30 Mol-% eines ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs besteht,

$R_2$  und  $R_3$  Alkyl,

$R_4$  Alkyl oder Aralkyl,

n 1 - 3 und

An<sup>(-)</sup> ein Anion bedeuten.

Bevorzugt stehen in Formel (I)

5 R<sub>1</sub> für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 - 17 Kohlenstoffatomen, der zu 40 - 100 Mol-% aus einem Rest mit mindestens einer Doppelbindung besteht,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl,

10 R<sub>4</sub> für C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, insbesondere Butyl, oder für Benzyl und

n für 2 oder 3.

Die Herstellung der Verbindungen (I) erfolgt nach bekannten Verfahren aus ungesättigten Fettsäuren oder aus  
15 Mischungen von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise aus natürlichen Fetten erhaltenen Mischungen, oder aus deren Estern oder Chloriden und den unsymmetrischen Dialkyl-alkylendiaminen. Anschließend werden die Amidamine wiederum nach bekannten Verfahren  
20 quaterniert unter Verwendung von Quaternierungsmitteln wie Benzylchlorid, Methyl-, Ethyl-, Butylchlorid, Dimethyl- und Diethylsulfat und Dimethylmethanphosphorsäure. Als ungesättigte Säuren bzw. als deren Gemisch mit gesättigten Säuren sind z.B. Ölsäure, Sojaölsäure,

5 Palmkernölsäure, Mohnölsäure, Sonnenblumenölsäure, Rapsölsäure und Talgfettsäure geeignet. Als Diamine sind vorzugsweise unsymmetrische alkylierte Alkylendiamine, z.B. N,N-Dimethyl-ethylendiamin, N,N-Diethyl-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-propylendiamin und N,N-Diethyl-propylendiamin zu nennen.

10 Als kationische Farbstoffe kommen Farbstoffe der verschiedensten Verbindungsklassen in Betracht, beispielsweise Diphenylmethan-, Triphenylmethan- und Rhodaminfarbstoffe, Oniumgruppen enthaltende Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe, ferner Thiazin-, Oxazin-, Methin- und Azomethinfarbstoffe, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage 1970, Ergänzungsband S. 225 beschrieben sind.

15 Die erforderlichen Mengen an den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Im allgemeinen werden von diesen Verbindungen Mengen von ca. 0,25 bis 2,5 %, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Färbeguts, angewandt.

20

25 Geeignete Acrylnitrilmischpolymerisate sind beispielsweise Mischpolymerisate von Acrylnitril mit Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylalkohol, Acryl- und Methacrylsäure, Acryl- und Methacrylsäureestern, Allylchloracetat oder basischen Vinylverbindungen, wie Vinylimidazol, Vinylbenzimidazol, Vinylpyridin, Vinylmethylpyridin, Vinylpyrimidin, sofern der Anteil diese Co-Monomeren nicht mehr als 20 Gewichtsprozent beträgt.

Das Färben der Polyacrylnitrilfasermaterialien kann in üblicher Weise im Ausziehverfahren durchgeführt werden, indem man das Färbegut in eine auf etwa 50 - 85°C erwärmte wäßrige Färbeflotte einbringt, welche  
5 den kationischen Farbstoff, Verbindungen der Formel (I), Zusätze von Salzen, wie Natriumacetat oder Natriumsulfat, ferner Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure enthält, anschließend die Temperatur des Färbebades im Verlauf von etwa 30 Minuten auf annähernd  
10 100°C erhöht und dann das Färbegut so lange auf diese Temperatur hält, bis es erschöpft ist. Man kann das Färbegut auch bei einer Temperatur von 40 - 100°C mit einer Flotte vorbehandeln, welche die üblichen Salze und Säuren sowie Verbindungen der Formel (I), jedoch  
15 noch keinen Farbstoff enthält, dann erst den Farbstoff zusetzen und das Färben bei 100°C durchführen. Schließlich ist es auch möglich, das Färbegut unmittelbar in das auf annähernd 100°C erhitzte Färbegut einzubringen, welches Verbindungen der Formel (I) enthält.

20 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, aus Polyacrylnitril bzw. acrylnitrilhaltigen Mischpolymerisaten bestehende bzw. derartige Polymerisate oder Mischpolymerisate enthaltende Fasermaterialien, die in den verschiedensten Verarbeitungsstadien be-  
25 spielsweise als Spinnkabel, Kammzüge, Flocken, Fäden, Garne, Gewebe oder Gewirke vorliegen können, hervor-  
ragend gleichmäßig und in tiefen Tönen zu färben.

Aus der DE-A-1 127 865 ist die Verwendung von Retardern der Formel (I), worin  $R_1$  für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest beim Färben mit Poly-  
30

acrylnitril enthaltenden Fasermaterialien bekannt. Als Beispiel wird eine Verbindung mit  $R_1 = C_{11}H_{23}$  beschrieben.

5      Überraschenderweise zeigte sich nun, daß die Ammonium-  
verbindungen (I) der vorliegenden Erfindung im Vergleich  
zu den entsprechenden gesättigten Derivaten eine ver-  
besserte Wirksamkeit als Retarder aufweisen, so daß  
mit geringeren Hilfsmittelmengen gearbeitet werden kann.  
Im allgemeinen ist zur Erzielung einer vergleichbaren  
10      Wirksamkeit die 3-4 mal größere Menge an gesättigter Am-  
moniumverbindung erforderlich.

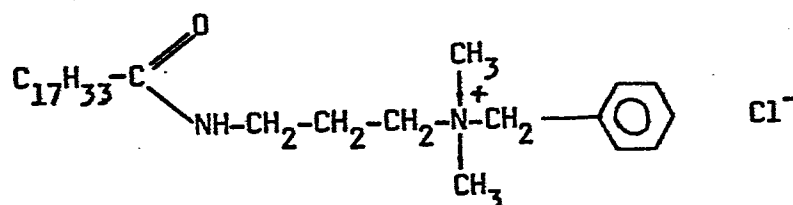
Die gesteigerte Wirksamkeit ist vor allem beim Färben  
mit hoch affinen, d.h. sehr schnell ziehenden Farb-  
stoffen von Bedeutung, da hierbei die bekannten  
15      Retarder in großen Mengen eingesetzt werden müssen.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß die Aufziehkurve der  
Farbstoffe bei einer konstanten Temperatursteigerung  
in der Aufziehphase eine gleichmäßige Steilheit auf-  
weist.

20      Die nach den folgenden Beispielen hergestellten  
Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine Bande bei  
6,1 - 6,25  $\mu$ .

Beispiel 1

275 g Ölsäure werden durch Umsetzung mit 102 g N,N-Di-  
methylpropylendiamin-1,3 bei 175°C in das Amidamin über-  
geführt. Dieses wird mit 126 g Benzylchlorid in die  
5 quartäre Verbindung übergeführt:



Diese ist leicht in eine klare, wäßrige Lösung überzu-  
führen. In wäßrigen, konzentrierten Lösungen wird ein  
klares Gel gebildet, und wasserfrei erhält man ein  
10 glasiges Harz. Im IR-Spektrum ist eine Absorptions-  
bande 6,1  $\mu$  für die Säureamidgruppe nachweisbar.

Die Umsetzung des Amidamins mit 110 g Butylchlorid inner-  
halb von 5 Stunden bei 110°C führt gleichfalls zu einer als  
Retarder gut wirksamen Ammoniumverbindung.

15 Die Wirksamkeit gegenüber der entsprechenden Ammoniumver-  
bindung aus Stearinsäure beträgt etwa das 3-fache.

Beispiel 2

320 g Sojaöl werden 3 - 4 Stunden bei 150 - 165°C mit  
102 g N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3 erhitzt, bis durch  
20 Titration gegen verdünnte Säuren der vollständige Um-

5     satz der primären Aminogruppe mit den Estergruppen des  
Sojaöls nachgewiesen werden kann. Dann wird nach be-  
kannten Methoden mit 126 g Benzylchlorid quaterniert,  
ohne Abtrennung des entstehenden Glycerins. Letzteres  
begünstigt die Einstellung zu hochprozentigen wäßrigen  
Lösungen.

### Beispiel 3

10     250 g Palmkernfettsäure werden mit 114 g N,N-Diethyl-  
ethylendiamin in das Fettsäureamid-amin übergeführt.  
Die Quaternierung wird durch Vermischen mit über-  
schüssigem Butylchlorid durchgeführt, in dem im Auto-  
klaven 1 Stunde auf 100°C, 1 Stunde auf 120°C und 2  
Stunden auf 130°C erhitzt wird. Anschließend wird  
15     überschüssiges Butylchlorid mit Wasserdampf abge-  
trieben. Es wird ein leicht wasserlösliches Produkt  
erhalten.

### Beispiel 4

20     200 g eines Talgfettsäureamidamins, das durch Amidierung  
von 148,2 g Rindertalg mit 50,8 g N,N-Dimethylamino-pro-  
pylendiamin-1,3 bei 160°C erhalten wurde, werden 1 Stunde  
bei 100°C mit 63 g Benzylchlorid umgesetzt und 2 Stunden  
bei 110°C nachbehandelt. Das feste, harzartige Reaktions-  
produkt ist leicht löslich in Wasser.

25     Es zeigt beim Färben von Polyacrylnitrilfasern mit  
kationischen Farbstoffen eine ausgezeichnete Wirksam-  
keit als Retarder.



Von einer nach dem im Beispiel 4 beschriebenen Verfahren aus dem Kokosfett, bestehend aus über 95 % gesättigten Fettsäureglyceriden, hergestellten Substanz ist die dreifache Menge der Verbindung des Beispiel 4 erforderlich, um eine gleiche retardierende Wirkung zu erzielen.

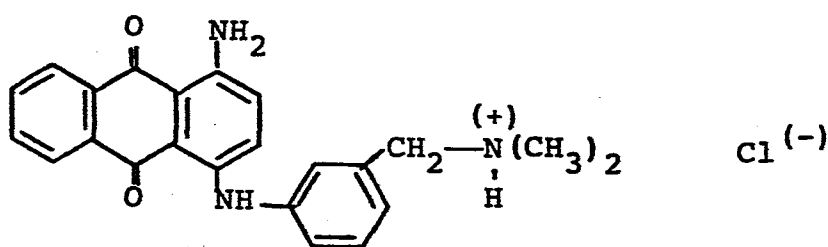
#### Beispiel 5

400 g des in Beispiel 4 verwendeten Talgfettsäureamidamins werden mit 100 g Butylchlorid bei 110°C im Autoklaven 6 Stunden zur Reaktion gebracht. Der anfangs auf 2 bar gestiegene Druck fällt gegen Ende der Reaktion auf 0,3 bar ab.

Die erhaltene quartäre Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zeigt eine Wirksamkeit, die sowohl auf trocken-  
gesponnenen als auch auf naßgesponnenen Acrylfasern 3-fach so groß ist wie die der aus dem entsprechend hydrierten Talgfett hergestellten Verbindung.

#### Beispiel 6

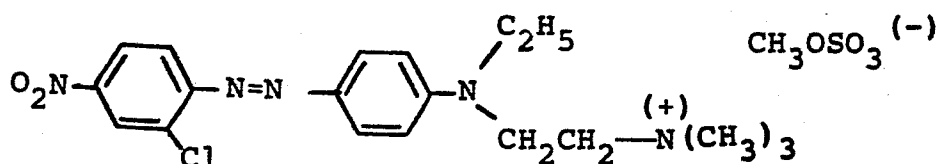
Garn aus Polyacrylnitrilfasern wird im Flottenverhältnis von 1 : 40 in ein auf 80°C erwärmtes Bad eingebracht, das im Liter 0,06 g eines kationischen Farbstoffs der Formel



- 0,25 g Natriumacetat, 0,3 g Eisessig und 0,2 g der Verbindung des Beispiels 1 enthält. Das Bad wird in 30 Minuten auf 98°C erhitzt und 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine gleichmäßige blaue Anfärbung des Garnes. Während des Färbevorgangs ist feststellbar, daß der Farbstoff zu Beginn retardiert wird und erst mit steigender Temperatur langsam, bis zum Ende aber vollständig auf die Faser aufzieht.

#### Beispiel 7

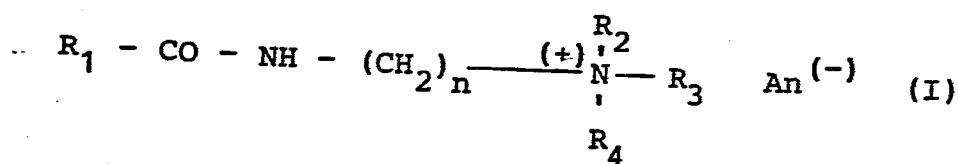
- 10 Eine Wirkware aus Polyacrylnitril-Stapfelfasern wird im Flottenverhältnis von 1 : 15 in ein Bad von 85°C eingebracht, das 0,3 g eines Farbstoffs der Formel



- 0,25 g Natriumacetat, 0,3 g Eisessig und 0,25 g der Verbindung des Beispiels 1 enthält. Das Bad wird in 30 Minuten zum Kochen gebracht und 60 Minuten bei Kochtemperatur gehalten. In dieser Zeit zieht der Farbstoff langsam und gleichmäßig auf die Faser auf. Man erhält eine vollkommen egale Rotfärbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten mit kationischen Farbstoffen in Gegenwart von Retardern, dadurch gekennzeichnet, daß man als Retarder eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der

- 10  $R_1$  einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 - 21 Kohlenstoffatomen, der aus mindestens 30 Mol-% eines ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs besteht,

- 15  $R_2$  und  $R_3$  Alkyl,

$R_4$  Alkyl oder Aralkyl,

$n$  1 - 3 und

$An^{(-)}$  ein Anion bedeuten,

verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel des Anspruchs 1 verwendet, worin

$R_1$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 - 17 Kohlenstoffatomen, der zu 35 - 100 Mol-% aus einem Rest mit mindestens einer Doppelbindung besteht,

$R_2$  und  $R_3$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,

$R_4$  für  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl oder Benzyl und

$n$  für 2 oder 3 stehen.

3. Mittel zum Färben von Fasermaterialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitrilmischpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Retarder der Formel des Anspruchs 1 enthalten.