

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85104857.9

Int. Cl.⁴: **D 06 M 3/08**
D 06 M 13/36

Anmeldetag: 22.04.85

Priorität: 10.05.84 DE 3417239

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.85 Patentblatt 85/46

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

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

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

Erfinder: **Reincke, Klaus**
In der Dreispitz 17
D-6706 Wachenheim(DE)

Verfahren zur Herstellung von filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle.

Verfahren zur Herstellung von filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle, bei dem man Wolle bei pH-Werten unterhalb von 4) chloriert und anschließend eine wäßrige Lösung eines quaternären Produktes auf die Wolle aufträgt, das durch Kondensation von

(a) Piperazin und Piperazinderivaten mit

(b) Vernetzungsmitteln, die Epichlorhydrin und Ethylenchlorid im Molverhältnis 1:0,9 bis 1:1 und Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten wird, wobei man bei der Quaternisierung pro Äquivalent Stickstoff in der Komponente (a) 0,15 bis 1,0 Mol Benzylchlorid einsetzt.

Zur Herstellung filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle erfolgt das Färben im Anschluß an die Chlorierung der Wolle.

Verfahren zur Herstellung von filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle

- 05 J. Lewis hat in Wool Science Review 55, 23-42 (1978), herausgegeben vom International Wool Secretariat (IWS), die Verfahren beschrieben, die praktische Bedeutung bei der Filzfestbehandlung von Wolle haben. In der Industrie hat sich vor allem die Behandlung von Wolle mit Chlor und anschließendem Auftrag eines Präpolymeren aus einem mit überschüssigem
- 10 Epichlorhydrin vernetzten noch wasserlöslichen reaktiven Polyamidoamin durchgesetzt. Diese Verfahrensweise ist als Hercosett-Verfahren bekannt. Wie Lewis berichtet, wird dabei heute nicht nur in einer Waschanlage mit mehreren Bädern, Quetschwerken und einem Trockner (Lisseuse), sondern noch aufwendiger gearbeitet, und zwar mit sieben Bädern, an die
- 15 sich ein Trockner, ein weiteres Bad und noch ein Trockner anschließen. Dieser hohe maschinelle Aufwand ist erforderlich, um die mit dem Harzauftrag verbundenen Probleme beim Färben der filzfest ausgerüsteten Wolle wenigstens einigermaßen in den Griff zu bekommen.
- 20 Wolle, die nach dem Hercosett-Verfahren filzfest ausgerüstet und gefärbt ist, weist niedrige NaBechtheiten der Färbung auf. Da aber Kleidungsstücke aus filzfest ausgerüsteter und gefärbter Wolle häufig gewaschen werden, müssen diese Färbungen eine hohe NaBechtheit besitzen. Es ist daher bekannt, die NaBechtheiten von gefärbter Wolle, die nach dem
- 25 Hercosett-Verfahren filzfest ausgerüstet ist, mit Hilfe einer Nachbehandlung zu verbessern. Solche Verfahren sind beispielsweise aus der DT-OS 28 01 535 und der DE-OS 29 49 510 bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, Produkte für die Filzfestausrüstung von

30 Wolle zur Verfügung zu stellen, die sich in der Praxis einfacher anwenden lassen als die bekannten Harze und die außerdem eine höhere Wirksamkeit als die bekannten Harze haben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt in der Herstellung von filzfest ausgerüsteter und gefärbter Wolle, wobei die Färbung bereits eine so hohe NaBechtheit aufweist, daß auf die sonst

35 übliche Nachbehandlung verzichtet werden kann.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle durch Chlorieren der Wolle bei pH-Wert unterhalb von 4, gegebenenfalls Färben

40 und Auftragen einer wäßrigen Lösung eines kationischen Kondensationsproduktes auf die Wolle, wenn man als kationisches Kondensationsprodukt die wäßrige Lösung eines quaternären Produktes verwendet, das durch Kondensation von

Ks/P

- (a) Piperazin, Bis-(1,4-aminopropyl)-piperazin, 1-Aminoethylpiperazin, 1-Methylpiperazin, 2-Hydroxyethylpiperazin, Bisbenzylpiperazin oder deren Gemische mit
- 05 (b) Ethylenchlorid, Epihalohydrin, Propylenchlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxipropan, Bis-epoxibutan, 1,4-Dichlorbutan oder deren Gemische

im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1,1, bevorzugt 1 : 0,8 bis 1,0, und Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten wird, wobei man bei der Quaternisierung pro Äquivalent Stickstoff in der Komponente (a) 0,15 bis 1,0 Mol Benzylchlorid einsetzt.

Die Wolle, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird, kann in Form von Flocke, Kammzug, Garn, Web- oder Strickware vorliegen. Sie wird in einer ersten Behandlungsstufe - wie auch beim Hercosett-Verfahren - chloriert. Wie bei diesem ist es wesentlich, daß der pH-Wert des Chlorbehandlungsbades unterhalb von 4 liegt. Vorzugsweise wird hier ein pH-Wert von 0,5 bis 3 eingestellt. Als Chlorierungsmittel können z.B. wasserlösliche Hypochlorite, wie Natriumhypochlorit, gasförmiges Chlor, das in Wasser eingeleitet wird, oder chlorabspaltende Mittel, wie Alkalimetalldichlorisocyanurate, verwendet werden. Als Vorrichtungen für die erste Behandlungsstufe kann man beispielsweise für Kammzug ein Lisseusebad, für Flocke ein Leviathanbad oder für Stückware einen Foulard benutzen. Die Chlorierung kann auch in bekannter Weise diskontinuierlich in einem Färbeapparat durchgeführt werden. Erforderlich ist hierbei allenfalls eine starke Flottenzirkulation bzw. ein starkes Bewegen der Wolle im Bad, so daß eine gleichmäßige Chlorierung der Wolle bei dem vorgeschlagenen tiefen pH-Wert gewährleistet ist. Die Temperatur bei der Chlorierung liegt üblicherweise unterhalb von 30°C. Die Chlorierung wird gemäß dem Stand der Technik soweit durchgeführt, daß die Wolle mit 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Aktivchlor reagiert.

Nach dem Chlorieren der Wolle wird das überschüssige Chlor in bekannter Weise mit Hilfe von Reduktionsmitteln entfernt. Die chlorierte Wolle wird zu diesem Zweck in einem Bad mit wäßrigen Lösungen von Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid oder Zinkhydroximethansulfinat bei Temperaturen von 20 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80°C behandelt. Nach der Behandlung der chlorierten Wolle mit Reduktionsmitteln wird sie ein- oder mehrmals mit Wasser, vorzugsweise mit warmem Wasser gewaschen, jeweils abgequetscht und getrocknet. Die so behandelte Wolle wird bei Temperaturen bis zu 150, vorzugsweise 60 bis 150°C getrocknet.

Falls gefärbte, filzfest ausgerüstete Wolle hergestellt werden soll, folgt jetzt das Färben der chlorierten Wolle. Geeignete Farbstoffe sind beispielsweise Säurefarbstoffe, 1:1- und 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, Nachchromierungsfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe. Es handelt sich bei diesen Farbstoffen um solche, die üblicherweise zum Färben von Wolle verwendet werden. Ihre Struktur kann dem Colorindex entnommen werden; sie sind im Handel erhältlich. Verfahren zum Färben von Wolle sind ebenfalls Stand der Technik, so daß an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen zu werden braucht. Das Färben erfolgt dabei hauptsächlich in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 95 bis 110°C oder auch im Klotz-Kaltverweilverfahren.

Nachdem gegebenenfalls durchgeführten Färben wird die chlorierte Wolle gespült und mit einer wäßrigen Lösung eines quaternären Produktes behandelt, das durch Kondensation von

- (a) Piperazin, Bis-(1,4-aminopropyl)-piperazin, 1-Aminoethylpiperazin, 2-Hydroxyethylpiperazin, Bisbenzylpiperazin, 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, Bisepoxibutan oder 1,4-Dichlorbutan oder deren Gemische im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1,1, vorzugsweise 1 : 0,8 bis 1,0, bei pH-Werten zwischen 6,5 und 12, vorzugsweise 7 bis 10 und anschließender Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten wird.

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 aufgrund der Basizität dieser Verbindungen ein pH-Wert im alkalischen 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 45 %iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von mindestens 500 mPas. Besonders wirksame Kondensationsprodukte erhält man, wenn man Piperazin mit Epichlorhydrin oder Ethylenchlorid kondensiert und anschließend mit Benzylchlorid quaternisiert. Solche Produkte sind bekannt.

Für die Quaternisierung der Kondensationsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) setzt man pro Äquivalent Stickstoff in der Komponente (a) 0,15

- bis 1,0, vorzugsweise 0,4 bis 0,75 Mol Benzylchlorid ein. Die Quaternisierung erfolgt vorzugsweise in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 60 bis 100°C. Sowohl die Kondensationsreaktion als auch die Quaternisierung der Kondensationsprodukte kann bei Temperaturen oberhalb 100°C unter
- 05 Druck vorgenommen werden. Man erreicht dadurch kürzere Reaktionszeiten. Die wäßrigen Lösungen der quaternisierten bzw. teilquaternisierten Kondensationsprodukte können direkt für die Behandlung der chlorierten und gegebenenfalls gefärbten Wolle verwendet werden.
- 10 Die Behandlung der Wolle mit der quaternären Produkten kann diskontinuierlich in einem Färbeapparat oder kontinuierlich in einer Lisseuse vorgenommen werden. Die Temperatur der Polymerisatlösung beträgt bis zu 100°C und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 50°C. Der pH-Wert der Harzlösung wird auf 4 bis 10 eingestellt. Es ist bevorzugt, im pH-Bereich
- 15 von 7 bis 8 zu arbeiten. Bezogen auf das Gewicht der Wolle werden 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Gew.% der oben näher beschriebenen quaternären Kondensationsprodukte aufgetragen. Die chlorierte, gegebenenfalls gefärbte und mit einer Harzaufgabe aus einem quaternären Produkt versehene Wolle wird gegebenenfalls gespült und gegebenenfalls mit Weich-
- 20 griffmitteln ausgerüstet. Die Behandlung der Wolle mit Weichmachern kann - sofern der Weichmacher mit dem quaternären Kondensationsprodukt verträglich ist - auch zusammen mit der Polymerisatbehandlung vorgenommen werden. Die so behandelte Wolle wird mechanisch entwässert, z.B. durch Abquetschen, und in dem Temperaturbereich von 80 bis 150°C getrocknet.
- 25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden quaternären Produkte führen nur dann zu einer guten Filzfestausrüstung der Wolle, wenn die Chlorierungsstufe bei pH-Werten unterhalb von 4 durchgeführt wird. Um eine bestimmte Filzresistenz der Wolle zu erzielen, benötigt man nach dem erfindungsgemäßen
- 30 Verfahren nur etwa die Hälfte der Polymermenge, die für den gleichen Effekt beim Hercosett-Verfahren erforderlich ist. Es ist besonders vorteilhaft und daher auch als bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen, daß die Wolle nicht nur filzfest ausgerüstet, sondern auch innerhalb dieses Verfahrensablaufs gefärbt werden
- 35 kann. Das Färben folgt dabei immer nach der Chlorierung der Wolle und vor dem Auftragen des kationischen Polykondensats auf die Wolle. Dadurch kann man selbst mit Säurefarbstoffen oder Metallkomplexfarbstoffen, die sonst Probleme bei den NaBechtheiten der Färbungen auf Wolle verursachen, naBechte und egale Färbungen erhalten, die keiner weiteren Nachbehandlung
- 40 bedürfen. Diese Färbungen erfüllen die Anforderungen des IWS für das "Superwash"-Etikett (Testmethode 185). Sogar Färbungen mit Metallkomplexfarbstoffen in den tiefsten Farben, wie Schwarz und Marineblau, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Wolle mit Echtheiten hergestellt

werden, die den strengen Anforderungen des IWS bezüglich der Schweißechtheit (TM 174) und der Waschechtheit (TM 193) genügen.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben
05 in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Wolle und bei den polymeren Produkten auf die wasserfreie Wirksubstanz. Die Viskositäten der Kondensationsprodukte wurden mit einem Rotationsviskosimeter (Haake, RV 3) gemessen.

Herstellung der quaternisierten Kondensationsprodukte

10

Kondensationsprodukt 1

Zu 95,5 Teilen einer 67,2 %igen wäßrigen Piperazinlösung (0,75 Mol) gab
man 47,7 Teile Kondenswasser und erhitzte die Lösung auf eine Temperatur
von 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht war, ließ man innerhalb
15 1 Stunde in dem Temperaturbereich zwischen 70 und 80°C 69 Teile Epichlorhydrin (0,75 Mol) 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
20 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 Benzylierung wurde durch zweistündiges Erhitzen der Gemische bei einer Temperatur von 80°C vervollständigt. Man kühlte das Reaktionsgemisch auf
25 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 Kondensationsproduktes 1.

Kondensationsprodukt 2

516 Teile Piperazin (6 Mol) in 644 Teilen Wasser wurden innerhalb von
30 50 Minuten mit 496,7 Teilen Epichlorhydrin versetzt. Man ließ hierbei die Reaktionstemperatur von 50 auf 88°C ansteigen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 Stunden bei 90 bis 95°C gehalten. Das Reaktionsprodukt hatte dann eine Viskosität von 4400 mPas (20°C) und einen Chloridgehalt von 3,25 mMol/g. Es wurde mit 414 Teilen Wasser versetzt
35 und auf Raumtemperatur gekühlt (Viskosität 270 mPas (20°C)).

1750 Teile dieser Lösung wurden mit 3050 Teilen Propandiol-1,2 und
1050 Teilen Wasser versetzt, 400 Teile 50 %ige Natronlauge zugegeben und
dann bei 60 bis 70°C 882 Teile Benzylchlorid langsam eingetragen. Nach
40 5-stündiger Reaktionsdauer bei 80°C hatte die klare Lösung einen Chloridgehalt von 1,59 mMol/g, einen pH-Wert von 3,9 und eine Viskosität von 90 mPas (20°C). Der Wirkstoffgehalt der Lösung des Kondensationsproduktes 2 lag bei 21,9 %.

Kondensationsprodukt 3

516 Teile 100 %iges Piperazin wurden mit 634 Teilen Wasser versetzt und ab 50°C innerhalb von 1 Stunde 444 Teile Epichlorhydrin langsam kontinuierlich zugegeben. Während der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 90°C angehoben und anschließend 4 Stunden bei 90°C gehalten. Das Kondensationsprodukt hatte dann einen Chloridgehalt von 3,1 mMol/g und eine Viskosität von 750 mPas (20°C). Es wurde mit 369 Teilen Wasser auf 40 % Wirksubstanz eingestellt.

332 Teile des Kondensationsproduktes wurden mit 7130 Teilen 50 %iger Natronlauge und 248 Teilen Propandiol versetzt und bei 50 bis 70°C innerhalb von 40 Minuten 252 Teile Benzylchlorid zugegeben. Nach 5,5 Stunden bei 70 bis 80°C war die Benzylieerung abgeschlossen. Es wurde mit 784 Teilen Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 22 % verdünnt. Die klare stabile Lösung des Kondensationsproduktes 3 hatte einen pH-Wert von 4,4, eine Viskosität von 60 mPas (20°C) und einen Chloridgehalt von 1,6 mMol/g. Der Wirkstoffgehalt lag bei 22 %.

Beispiel 1

20

In einer kontinuierlich arbeitenden Anlage (Lisseuse) mit 3 Bädern, dazu Quetschwerken und einem Trockner wurden 32 Wollkammzugbänder mit einer Stärke von 25 g/m und einer Wollfeinheit von 22 Mikrometer mit einer Geschwindigkeit von 16 m/min erfindungsgemäß ausgerüstet, indem man die Kammzugbänder zunächst durch ein wäßriges Bad leitete, das Natriumhypochlorit und Schwefelsäure enthielt. Der pH-Wert des Chlorierungsbades betrug 1,5, die Temperatur während der Chlorierung 15°C. Die Wolle nahm im ersten Bad 1,8 % Aktivchlor auf. Die Kammzugbänder wurden dann kontinuierlich durch ein zweites Bad geführt, das Natriumsulfit gelöst enthielt und eine Temperatur von 40°C hatte. Die Bänder wurden dann in einem dritten Bad mit Wasser, das auf eine Temperatur von 40°C erwärmt war, gespült und anschließend in dem Trockner bei einer Temperatur von 95°C auf eine Restfeuchte von 10 % getrocknet. Die Wolle wurde dann auf einer Nadelstabstrecke vergleichmäßig und zu Wickeln geformt.

35

Die so vorbehandelte Wolle wurde dann in einem Färbeapparat mit einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 3 % des blauen Säurefarbstoffs der Colour Index Nr. 15707 enthielt. Die Wollkammzugbänder wurden danach in einer Waschanlage bei einer Geschwindigkeit von 16 m/min kontinuierlich in einem Bad mit Wasser, das eine Temperatur von 20°C hatte, gespült und kontinuierlich durch ein zweites Bad geleitet, das eine 5 %ige wäßrige Lösung des Kondensationsproduktes 1 enthielt, einen pH-Wert von 7,5 und

eine Temperatur von 40°C hatte. Die Polymerauflage betrug 1 %. Die Wollkammzugbänder wurden dann in einem dritten Bad mit Wasser einer Temperatur von 40°C gespült und in einem Trockner bei 95°C auf einen Restfeuchtegehalt von 10 % getrocknet.

05

Die Kammzugbänder wurden dann zu Garn versponnen und von diesen wurden Strickproben nach der Spezifikation IWS-TM 192 hergestellt und auf Filzresistenz und Farbechtheit geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

10

Vergleichsbeispiel 1

Wollkammzugbänder wie in Beispiel 1 werden in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage mit 8 Bädern, dazu Quetschwerken und einem Trockner mit nur 8 m/min behandelt. Wie in Beispiel 1 wurde die Wolle im ersten Bad bei 15°C mit Natriumhypochlorit entsprechend einer Auftragsmenge von 1,8 % Aktivchlor und Schwefeläsure bei pH 1,5 behandelt und ebenfalls wie in Beispiel 1 folgte im zweiten Bad die Antichlorbehandlung mit Natriumsulfit und danach ein Spülbad bei 40°C. Abweichend folgte jetzt ein viertes Bad mit einer wäßrigen Lösung eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminharzes. Die Harzaufgabe betrug 1 %, die Temperatur des Bades 40°C, der pH-Wert 7,5. Im darauffolgenden Behandlungsbad wurde nochmals die gleiche Menge dieses Harzes aufgetragen. Die Wollbänder werden in dem darauffolgenden Bad mit Wasser bei 35°C gespült und anschließend im ersten Trockner bei 110°C ohne Restfeuchte getrocknet. Sie werden dann durch zwei Bäder geleitet, in denen je 0,2 % Polyethylenweichmacher aufgebracht werden. Anschließend erfolgt ein Trocknen bei 95°C auf eine Restfeuchte von 10 % und das Bilden von zum Färben geeigneten Wickeln auf der Nadelstabstrecke. Gefärbt wird in derselben Weise mit demselben blauen Säurefarbstoff der Colour Index Nr. 15707 wie in Beispiel 1. Es folgt das kontinuierliche Waschen in einer Lisseuse mit Wasser von 20°C im ersten und 40°C in zwei weiteren Bädern und das Trocknen bei 95°C auf die übliche Restfeuchte. Die Kammzug wird versponnen und aus dem Garn werden Strickproben gemäß der IWS-Spezifikation TM 192 hergestellt, die auf Filzresistenz und Farbechtheit geprüft werden. Die Ergebnisse sowie die Anforderungen, die das IWS stellt, sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

40

Tabelle 1

	Filzschumpf bezogen auf Flächen IWS-TM 192	Waschechtheit IWS-TM 193			Schweißechtheit IWS-TM 174		
		F	HercWo	Bw	F	HercWo	Bw
05 Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel 1	4 %	3	1	3	4	1-2	3
10 Verfahren gemäß Beispiel 1	4 %	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
15 IWS-Limit	10 %	3-4	4	3-4	3-4	4	3-4

F = Farbtonänderung

HercWo = Anbluten von Hercosett-Wolle

15 Bw = Anbluten von Baumwolle

Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, ist es nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren (Beispiel 1) möglich, mit der halben Menge an Polymeren
und mit wesentlich weniger Behandlungsaggregation dieselbe hervorragende
20 Filzresistenz zu erreichen, wie nach dem Stand der Technik (Vergleichs-
beispiel 1) Die nach dem Vergleichsbeispiel 1 gefärbte und filzfest
ausgerüstete Ware weist nicht die Echtheiten auf, die das IWS für das
Wollsiegel verlangt Hierfür wäre eine Nachbehandlung erforderlich.
Dagegen erreicht die nach Beispiel 1 gefärbte Ware die Anforderungen, die
25 das IWS für die Wasch- und Schweißechtheit von Färbungen stellt.

Beispiel 2

Wollkammzugbänder mit einer Stärke von 25 g/m und einer Wollfeinheit von
30 20 Mikrometer wurden nach dem "Kroy-Deepin-Verfahren" (vgl. Wool Science
Review 55, 35 (1978)) bei einem pH-Wert von 1,2 und einer Temperatur von
15°C chloriert. Die Aktivchloraufnahme der Wolle betrug 1,5 %. Danach
wurden die Wollkammzugbänder mit einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 4,5 %
des 1:2-Chlorkomplexes des schwarzen Säurefarbstoffes C.I. 15711 ent-
35 hielt. Die Temperatur bei der Färbung betrug 100°C, die Färbedauer
60 Minuten. Nach dem Abschluß des Färbens wurde kaltes Wasser zum Färbe-
bad gegeben bis sich die Temperatur des Bades auf 40°C abgekühlt hatte.
Dann gab man 1,2 % des Kondensationsproduktes 2 zu und behandelte die
Kammzugbänder bei einem pH-Wert von 8 15 Minuten lang in dieser Flotte.
40 Die Ware wurde danach gespült, getrocknet, zu Strickproben verarbeitet
und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Man verfährt zunächst wie in Beispiel 2 angegeben, chloriert den Wollkammzug und bringt anschließend nach dem Verfahren des Standes der Technik 05 2 % eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminharzes auf. Der Wollkammzug wird dann - wie in Beispiel 2 - mit einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 4,5 % des 1 : 2-Chromkomplexes des schwarzen Säurefarbstoffs C.I. 15711 enthielt. Der Kammzug wurde dann nach dem Spülen und Passieren einer Lisseuse getrocknet, zu Strickproben verstrickt und geprüft. Die 10 Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

15	Filzschumpf IWS-TM 192 Fläche	Waschechtheit IWS-TM 193			Schweißechtheit ISW-TM 174		
		F	HercWo	Bw	F	HercWo	Bw
Vergleichs- beispiel 2	2 %	3-4	1	4	4	2	4
20 Beispiel 2	2 %	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5

Nur die erfindungsgemäße Behandlung führt zugleich zu guter Filzresistenz und guter Farbechtheit.

25

Beispiel 3

Strickteile aus einem schwarz-weiß-melierten Shetland-Wollgarn, dessen schwarzer Anteil bereits in Flockenform mit dem 1:2-Chromkomplex des 30 schwarzen Säurefarbstoffs C.I. 15711 gefärbt war, wurde in einer Paddel-Färbemaschine gewaschen, gespült und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumdichlorisocyanurat bei einer Temperatur von 14°C und einem pH-Wert von 3,2 behandelt. Die Chloraufnahme betrug 1 %. Um eine gute Egalität bei der Chlorbehandlung zu erreichen, wurde der Chlorspender portions- 35 weise zugegeben. Im Anschluß an die Chlorierung wurde mit Natriumsulfit entchlort und danach gespült. Die Partie wurde dann geteilt.

(a) 1 Teil der chlorierten Ware wurde in einem Flottenverhältnis von 1:30 bei einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur des Behandlungsbades von 40°C mit einer 0,035 %igen wäßrigen Lösung des Kondensations- 40 produktes 3 15 Minuten behandelt, so daß die Wolle 1 % des Kondensationproduktes 3 aufgenommen hatte. Die Ware wurde mechanisch entwässert und in einem Trockner bei 90°C getrocknet.

- (b) Der andere Teil der chlorierten Wolle wurde bei einem pH-Wert von 8 mit einem mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoaminharz behandelt, so daß die Harzaufgabe 2 % betrug.
- 05 Anschließend wurden die gemäß (a) und (b) erhaltenen Pulloverteile auf Filzresistenz geprüft. Beide Partien erfüllten die IWS-Norm TM 185. Dagegen bluteten im Fall (b) bei der Prüfung der Wasch- und Schweißechtheit die schwarzgefärbten Wollfasern der Fasermischung die weißen so an, daß eine starke Veränderung des farblichen Aspekts eintrat. Bei (a) blieb
- 10 das Aussehen der melierten Ware erhalten, weil der Schwarzfarbstoff nicht ausblutete.

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Herstellung von filzfest ausgerüsteter, gegebenenfalls gefärbter Wolle durch Chlorieren der Wolle bei pH-Werten unterhalb von 4, gegebenenfalls Färben und Auftragen einer wäßrigen Lösung eines kationischen Kondensationsproduktes auf die Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisches Kondensationsprodukt die wäßrige Lösung eines quaternären Produktes verwendet, das durch Kondensation von
- 10 (a) Piperazin, Bis-(1,4-aminpropyl)-piperazin, 1-Aminoethylpiperazin, 2-Hydroxyethylpiperazin, Bisbenzylpiperazin, 1-Methylpiperazin oder deren Gemische mit
- 15 (b) Ethylenchlorid, Epihalogenhydrin, Propylenchlorid, 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan, Bis-epoxibutan, 1,4-Dichlorbutan oder deren Gemische
- 20 im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1,1 und Quaternisierung der Kondensationsprodukte mit Benzylchlorid erhalten wird, wobei man bei der Quaternisierung pro Äquivalent Stickstoff der Komponente (a) 0,15 bis 1,0 Mol Benzylchlorid einsetzt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf trockene Wolle, 0,5 bis 3 Gew.% des quaternären Produktes aufträgt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung des quaternären Produktes 4 bis 10 beträgt.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung des quaternären Produktes 7 bis 8 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine bei pH-Werten von 0,5 bis 3 chlorierte und mit Metallkomplexfarbstoffen gefärbte Wolle mit 0,7 bis 1,5 Gew.% des quaternären Produkts behandelt wird.
- 40