

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **87103647.1**

⑤① Int. Cl.³: **D 06 M 15/653**

D 06 M 13/38, D 06 P 1/52

②② Anmeldetag: **13.03.87**

③① Priorität: **25.03.86 DE 3609984**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.87 Patentblatt 87/44

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

⑦② Erfinder: **Bachem, Henning, Dr.**
Wolfskaul 10
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Schröer, Wolf-Dieter, Dr.**
Christian-Hess-Strasse 65
D-5090 Leverkusen(DE)

⑦② Erfinder: **Tamer, Ergun, Dipl.-Ing.**
Zedernweg 37
D-5090 Leverkusen 3(DE)

⑦② Erfinder: **Feuser, Heinz-Dieter**
Silesiusstrasse 36
D-5000 Köln 80(DE)

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien.**

⑤⑦ Eine polymere Verbindung, die durch Umsetzung von
A. einem Reaktionsprodukt
1. eines Dihalogenkohlenwasserstoffs und/oder Dihalogenalkylethers und
2. eines Polyamins, das primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthält und gegebenenfalls tertiäre Aminogruppen, Amidgruppen, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ethergruppen enthält, im Molverhältnis 0,1 bis 1,8:1, mit
B. einem Epihalogenhydrin oder einem 1,3-Dihalogen-2-hydroxypropan

in einem Molverhältnis von 0,2 Mol bis 5,0 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Basenstickstoff der Komponente A erhältlich ist, wird zur Behandlung von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Fasermaterialien vor oder nach dem Färben oder Bedrucken verwendet.

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Mi/Ke-c

10

Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien

15 Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Behandlung
von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Fasermateri-
alien mit einer polymeren Verbindung, die durch Umsetzung
von

20 A. einem Reaktionsprodukt

1. eines Dihalogenkohlenwasserstoffs und/oder Di-
halogenalkylethers

25 und

2. eines Polyamins, das primäre und/oder sekundäre
Aminogruppen enthält und gegebenenfalls tertiäre
Aminogruppen, Amidgruppen, Urethan- und/oder
30 Harnstoffgruppen sowie Ethergruppen enthält,

im Molverhältnis 0,1 bis 1,8:1,

mit

35

5 B. einem Epihalogenhydrin oder einem 1,3-Dihalogen-2-hydroxypropan

in einem Molverhältnis von 0,2 Mol bis 5,0 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Basenstickstoff der Komponente A

10 erhältlich ist, vor oder nach dem Färben oder Bedrucken sowie Mittel, die eine solche polymere Verbindung enthalten.

15 Als Farbstoffe kommen die für die genannten Fasermaterialien bekannten Farbstoffe wie Reaktiv- oder Direktfarbstoffe, Di- oder Triphenylmethanfarbstoffe, Phthalocyanin-, Säure-, Formazan-, Indigo- oder 1:1- bzw. 1:2-Metallkomplexfarbstoffe infrage.

20 Als Textilfaser verwendet man bevorzugt Baumwolle oder regenerierte Cellulose, natürliche oder synthetische Polyamide, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Textilmaterialien, wie Polyester oder Polyacrylnitril.

25 Die erwähnten gefärbten oder bedruckten Fasern weisen oft eine ungenügende Waschechtheit, vor allem bei höherer Temperatur auf, da der gebundene Farbstoff beim Waschen teilweise gelöst wird.

30 Zur Behebung dieser Nachteile hat sich in der Praxis besonders der Einsatz kationischer Nachbehandlungsmittel bewährt.

35

5 So ist aus der britischen Patentschrift 865 727 bekannt,
Veredlungsmittel für cellulosehaltige Produkte herzustellen,
indem man Polyamide mit Epihalogenhydrin umgesetzt und
das erhaltene Produkt gegebenenfalls quaternisiert.

10 Aus den deutschen Offenlegungsschriften 34 46 282 und
27 47 358 ist bekannt, kationische Nachbehandlungsmittel
für Textilfasern durch Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen
mit Epichlorhydrin herzustellen.

15 Die deutschen Patentschriften 836 644 und 855 001, die
französische Patentschrift 1 149 191, die Schweizer
Patentschriften 253 709, 261 049, die britische Patent-
schrift 2 099 007 und die deutsche Offenlegungsschrift
3 422 822 beschreiben Reaktionsprodukte von Polyalkylen-
polyaminen mit Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin oder
20 Biguanidin und gegebenenfalls anschließende Weiterreaktion
mit Epihalogenhydrin und ihre Verwendung als Textilhilfs-
mittel.

25 Aus der deutschen Offenlegungsschrift 24 00 052 ist die
Umsetzung von Cyanamid-, Dicyandiamid- oder Guanidin-
harzen, kationischen Aminen mit einer primären und einer
quartären Amino-Gruppe und s-Triazinen, wie Cyanurchlorid,
zur Herstellung eines reaktiven Nachbehandlungsmittels
bekannt.

30 In der deutschen Offenlegungsschrift 2 364 444 und der US
Patentschrift 4.129.528 sind kationische Harzzubereitungen
zur Erhöhung der Naßfestigkeit von Cellulosesubstraten

35

5 beschrieben, die durch Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen
mit Dihalogenalkanen und anschließende Weiterreaktion mit
Epichlorhydrin hergestellt werden.

10 Die französische Patentschrift 1 543 136 beschreibt die
Umsetzung von Polyamidaminen mit Dihalogenalkanen und
Weiterkondensation mit Epichlorhydrin und die Verwendung
der Produkte als Trocken- und Naßfestmittel für Papier.

15 Im deutschen Patent 727 917 wird die Quaternisierung von
Polyalkylenimininen zu kationischen Polykondensaten und ihre
Verwendung als Textilhilfsmittel beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren werden be-
vorzugt hergestellt durch Umsetzung von

20 A) einem Reaktionsprodukt

aus

25 1. a) einem Dihalogenkohlenwasserstoff der Formel



worin

30

X ein Halogenatom,

35

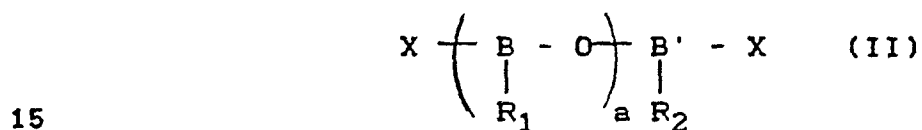
Le A 24 445

5 R Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch eine Hydroxygruppe substituierten C₁-C₄-Alkylrest und

A eine C₂- bis C₆-Alkylen-, Cyclohexylen- oder ein Xylylen-Gruppe bedeuten,

10 und/oder

b) einem Dihalogenether der Formel



worin

X ein Halogenatom,

20

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, einen gegebenenfalls durch eine Hydroxygruppe substituierten C₁-C₄-Alkylrest,

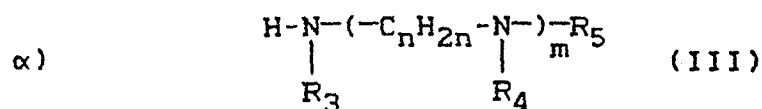
25 B und B' unabhängig voneinander einen C₂- bis C₆-Alkylenrest und

a 1 oder 2 bedeuten,

30 und

2. a) einem primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polyamin der Formeln (III-V)

35



in der

5

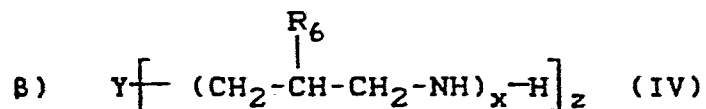
R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff
oder einen gegebenenfalls durch eine Hydroxy-,
Cyan- oder Carbonamidgruppe substituierten
 C_1 - C_4 -Alkylrest,

10

m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

n eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise
2 bis 6, bedeuten,

15



20

in der

Y für Sauerstoff, Schwefel, $-O-CH_2-CH_2-O$ oder
 $-S-CH_2-CH_2-S-$,

25

R_6 für ein Wasserstoffatom oder Methyl-,

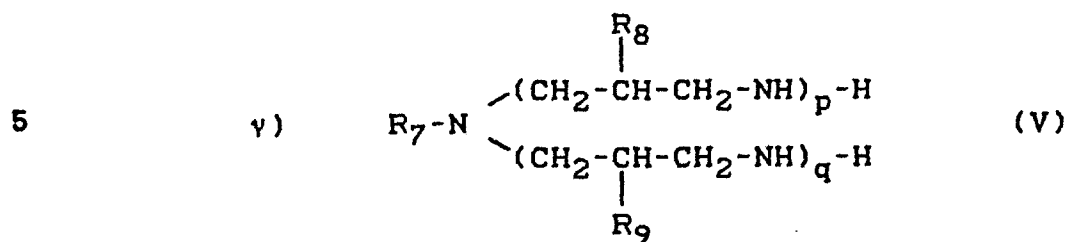
x für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

30

z für eine ganze Zahl von 2 bis 5 stehen,

und

35



10 in der

R_7 für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - bis C_{18} -Alkylrest,

15

R_8 und R_9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl und

p und q für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

20

δ) 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylpiperazin, 4,4'-Diamino-dicyclohexyl-methan, 4,4'-Diamino-diphenyl-methan und/oder

25

ϵ) einem durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen erhältlichen Polyimin,

und/oder

30

b) einem Polyamidamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000, hergestellt aus:

35

α) aliphatischen Polyaminen, die mindestens zwei zur Amidbildung befähigte Aminogruppen und mindestens eine weitere sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten,

- 5 β) aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren
mit 2 bis 12 C-Atomen bzw. deren funktionellen
Derivaten, wie Anhydriden, Estern, Halbestern
oder Amiden, und/oder
- 10 γ) 3-6 C-Atomen enthaltenden Aminocarbonsäuren oder
deren Lactame,
- und/oder
- 15 c) einem Polyetheramin,
- und/oder
- 20 d) einem sekundäre Aminogruppen aufweisenden
Polyurethan und/oder
- 25 e) einem sekundäre Aminogruppen aufweisenden Poly-
harnstoff
- wobei 1. und 2. im Molverhältnis von 0,1 bis 1,8:1,
bevorzugt 0,9 bis 1,5:1 (für 2a) bzw. 0,1 bis 0,7:1
(für 2b bis 2e) umgesetzt werden,
- mit
- 30 B) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-
propan,
- im Molverhältnis von 0,2 bis 5,0 Mol, bevorzugt 1,0 bis
3,0 Mol, der Komponente B pro Mol Basenstickstoff der
- 35 Komponente A.

5 Von diesen polymeren Verbindungen sind besonders diejenigen zu nennen, die durch Umsetzung von

A. einem Reaktionsprodukt aus einem Dihalogenkohlenwasserstoff 1.)

10 und

einem Polyamin 2.a), γ), δ) und/oder ϵ) und/oder
einem Polyamidamin 2.b) im Molverhältnis von 0,1 bis
1,8:1, bevorzugt 0,9 bis 1,5:1 (für 2a) bzw. 0,1 bis
15 0,5:1 (für 2b),

und

20 B. Epichlorhydrin oder 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan
erhältlich sind.

Es entstehen so wasserlösliche, kationische Polykondensate, die bei 25°C und einem Feststoffgehalt von 5 bis
25 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, eine Viskosität von
30 bis 500 mPas, bevorzugt 40 bis 200 mPas, aufweisen.

Die Vorprodukte A werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Man setzt dabei Mischungen aus 1) und 2) im
30 wäßrigen Milieu bei pH-Werten über 6 und Temperaturen
zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls unter Druck so lange
um, bis eine Probe des Gemisches als 10 %ige, wäßrige
Lösung bei 25°C eine Viskosität von zumindest 20 mPas
aufweist.

35

5 Häufig ist es dabei von Vorteil, den Dihalogenkohlen-
wasserstoff bzw. den Dihalogenether portionsweise nach
und nach zuzusetzen, bis die gewünschte Viskosität
erreicht ist. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 10
bis 60 Gew.-% und läßt sich durch Verdünnen mit Wasser auf
den gewünschten Endwert einstellen.

10

Die Kondensationsreaktion kann beispielsweise bei Drücken
zwischen 0,5 und 50 bar, vorzugsweise 1 bis 8 bar, ober-
halb des Siedepunktes der gegenüber Aminogruppen poly-
funktionellen Verbindung ausgeführt werden.

15

Die Polykondensate sind durch ein Mindestmolekulargewicht
von 2000 gekennzeichnet, wobei die obere Grenze durch die
Bedingung der Wasserlöslichkeit, d.h. die Zahl der wasser-
löslichmachenden Gruppen und das zugrundeliegende Polyamin
20 festgelegt ist.

Die weitere Umsetzung der Produkte A mit B erfolgt
ebenfalls nach an sich bekannten Methoden. So kann z.B.
eine Verbindung B auf ein Vorprodukt A in der Weise zur
25 Einwirkung gebracht werden, daß man wäßrige, etwa 20 bis
50 %ige Lösungen der beiden Komponenten bei einer
Temperatur zwischen 25 und 95°C, vorzugsweise zwischen 40
und 75°C, so lange rührt, bis eine Probe der Reak-
tionsmischung in Form einer 10 %igen, wäßrigen Lösung bei
30 25°C eine Viskosität von zumindest 20, vorzugsweise 40 bis
100 mPas aufweist.

35

5 Dann setzt man der Reaktionsmischung zur Beendigung der
Einwirkung und zur Stabilisierung der selbstvernetzenden
Reaktionsprodukte zweckmäßig so viel Säure, z.B. Salz-
säure, Schwefelsäure oder Ameisensäure zu, daß der pH-Wert
zwischen 2 und 6, vorzugsweise zwischen 2 und 4, liegt und
10 stellt den Feststoffgehalt durch Verdünnen mit Wasser auf
10 bis 30 Gew.-% ein.

Es werden so lagerstabile, klare, wäßrige Lösungen erhalten,
die noch Reaktivgruppen enthalten.

15 Als Dihalogenverbindungen (I) seien genannt:

1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1-Chlor-2-brom-
ethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,2-Dichlorbutan, 1,3-Dichlor-
propan, 1-Chlor-3-brompropan, 1,3-Dichlorbutan, 1,4-
20 Dichlorbutan, 1,5-Dichlorpentan, 1,6-Dichlorhexan, 1,4-
Cyclohexylendichlorid und p-Xylylendichlorid.

Als Dihalogenether (II) werden bevorzugt eingesetzt:

25 Bis-(β -Chlor-ethyl)-ether, Bis-(β -Chlor-isobutyl)-ether,
Bis-(4-Chlor-butyl)-ether, Bis-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-
ether, Bis-(γ -Chlor-propyl)-ether und Ethylenglykol-Bis-
(β -chlor-ethyl)-ether.

30 Vertreter der Amine (III) sind beispielsweise:

Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,6-
Diaminohexan, N-(2-hydroxy-ethyl)-ethylendiamin, 1,4-
Diaminobutan, Diethylentriamin, Triethylentetramin,
35

5 Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, N-(3-amino-
propyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-
ethylendiamin, Dipropylenetriamin, N,N'-Dimethyl-ethylen-
diamin, N-(β -hydroxyethyl)-ethylendiamin, 1-Amino-3-
methylaminopropan, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-tetra-
10 methylendiamin, Di-(hexamethylen)-triamin und 1-Amino-3-
dimethylamino-propan.

Vertreter der Amine (IV) sind beispielsweise:

15 Bis-(3-aminopropyl)-ether, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid,
Ethylenglykol-bis-(3-aminopropyl)-ether und Dithioethylen-
glykol-bis-(3-aminopropyl)-ether.

Bevorzugte Amine der Formel (V) sind:

20 Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Ethyl-bis-(3-amino-
propyl)-amin, 2-Hydroxy-ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin,
n-Butyl-bis-(3-aminopropyl)-amin und Tris-(3-aminopropyl)-
amin.

25 Bevorzugte Polyimine (2 a c) werden durch Polymerisation
von Ethylenimin hergestellt.

Beispiele für Polyamine (2 b α) sind bei den Aminen (III)
genannt:

30 Bevorzugt sind Diethylentriamin, Triethylentetramin,
Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylen-
triamin, N-(3-aminopropyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-
(3-aminopropyl)-tetramethylendiamin und N,N'-Bis-(3-
35 aminopropyl)-ethylendiamin.

5 Bevorzugte Dicarbonsäuren (2 b β) sind C_1 - C_{10} -Alkylen-dicarbonsäuren wie Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure oder Terephthalsäure bzw. Isophthalsäure.

10 Bevorzugte Verbindung (2 b γ) ist ϵ -Caprolactam.

Als Polyetheramine (2 c) sind zu nennen:

15 Verbindungen hergestellt aus aliphatischen Polyaminen (vgl. DE-OS 1 570 296) mit Polyepihalogenhydrinen, die 2 bis 30 Halogenmethylreste enthalten, durch Reaktion von 8 bis 50 Ethylenoxideinheiten enthaltenden Polyglykolen mit Epihalogenhydrin an den endständigen OH-Funktionen zu α,ω -Dichlorhydrinethern und weiterer Umsetzung mit Poly-
20 aminen, Aminen oder Ammoniak, oder durch Reaktion von Polyglykoethern mit Polyacrylnitril und anschließender Hydrierung.

Als Polyurethane (2 d) sind zu nennen:

25 die Urethangruppen-haltigen Polyamine aus bis- oder höherfunktionellen Chlorameisensäureestern und polyfunktionellen aliphatischen Aminen, wie sie in den Deutschen Patentschriften 851 550 und 1 301 118 beschrieben werden,

30 und als Polyharnstoffe (2 e) sind zu nennen:

Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und aliphatischen, polyfunktionellen Aminen, sowie Umsetzungsprodukte aus
35

5 Harnstoff und mehrwertigen Aminen, wie sie z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 925 567 beschrieben werden.

10 Bevorzugte Beispiele für Dihalogenverbindungen (B) sind Epichlorhydrin, Epibromhydrin und 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Polymere werden hergestellt aus

15 A. einem Reaktionsprodukt aus

1. 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1-Chlor-3-brom-propan, 1,6-Dichlorhexan und/oder p-Xylylendichlorid und

20

2. einem Polyamidamin aus Diethylentriamin und Adipinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 bis 10 000

25

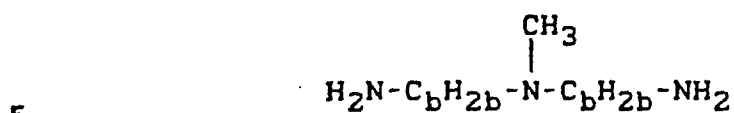
im Molverhältnis von 0,1 bis 0,5:1

und/oder

30

Hexamethyldiamin und/oder Aminoethylpiperazin und/oder einem Amin

35



mit $b = 2$ oder 3

10 im Molverhältnis von $0,9$ bis $1,5:1$,

und/oder einem Polyethylenimin

im Molverhältnis von $0,1$ bis $0,6:1$

15 und

B. Epichlorhydrin

20 im Molverhältnis von $1,3$ bis $3,0$ Mol Epichlorhydrin pro
Mol Basenstickstoff der Komponente A.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung des gefärbten oder
bedruckten Textilmaterials wird nach an sich bekannten
Methoden des Foulardier-Verfahrens, wie dem Thermofixier-,
25 Pad-Dry-, Pad-Roll- oder Pad-Steam-Verfahren mit oder ohne
Zwischentrocknung oder auch nach dem Klotz-Kaltverweil-
verfahren durchgeführt.

30 Bevorzugt wird auch im Ausziehverfahren aus kurzer oder
langer Flotte nachbehandelt.

35

- 5 Wird die Nachbehandlung im Ausziehverfahren bei Flotten-
verhältnissen von 1:5 bis 1:50 durchgeführt, so liegt die
Anwendungsmenge der verfahrensgemäßen Substanzen zwischen
0,1 und 4,0 % (an 100 %iger Ware), vorzugsweise 0,25 bis
2,0 % (100 %iger Ware), bezogen auf das Trockengewicht des
Textilgutes.
- 10 Appliziert man zur Nachbehandlung nach dem Kontinue-Ver-
fahren auf dem Foulard, so verwendet man 1,0 bis 40 g
(100 %ige Ware), vorzugsweise 2,5 bis 20 g (100 %ige
Ware)/pro Liter Klotzflotte, des polymeren Produktes, bei
15 einer Flottenaufnahme von 100 %.
- 20 Das gefärbte oder bedruckte Textilgut wird hauptsächlich
bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorteilhaft bei 20 bis
60°C, und einem pH-Wert von 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis
8, während 5 bis 60 Minuten nachbehandelt, wobei der pH-
Wert mittels einer wäßrigen Alkalicarbonat- oder Ammoniak-
lösung entsprechend eingestellt wird. Gegebenenfalls wird
die Färbung vorher bei 20 bis 100°C mit Wasser gespült.
- 25 Die Vorbehandlung des Textilmaterials mit dem polymeren
Produkt wird ebenfalls nach allgemein bekannten Methoden,
wie dem Ausziehverfahren oder durch Foulardieren, Sprühen
oder Schaum durchgeführt.
- 30 Die Vorbehandlung führt man dabei bei pH-Werten von 6 bis
11, vorzugsweise 6,5 bis 9, und Temperaturen von 20 bis
100°C, vorteilhaft von 30 bis 60°C, aus.
- 35

5 Bei der Vorbehandlung im Ausziehverfahren verwendet man
0,1 bis 4,0 % (100 %iger Ware), vorzugsweise 0,25 bis
2,0 % (100 %ige Ware), bezogen auf das Trockengewicht des
Textilgutes.

10 Beim Vorbehandeln auf dem Foulard setzt man vorteilhaft
bei einer 100 %igen Flottenaufnahme 1 bis 40 g, vor-
zugsweise 2,5 bis 20 g (100 %ige Ware)/l Klotzflotte ein.
Das Färben oder Bedrucken des vorbehandelten Textil-
materials kann bei pH-Werten von 5 bis 11, vorzugsweise
6 bis 9, ausgeführt werden.

15 Die Vernetzung der polymeren Verbindungen auf der Faser
erfolgt jeweils unter schwach sauren, neutralen oder
leicht alkalischen Bedingungen, wobei mit oder ohne
Zwischentrocknung bei 70 bis 180°C während 30 Sekunden bis
20 10 Minuten fixiert wird.

Das Nachbehandlungsverfahren ist das bevorzugte Ver-
fahren.

25 Falls das Verfahren auf Cellulose angewandt wird, setzt
man bevorzugt Reaktiv-, Direkt-, Di- oder Triphenylmethan-,
Phthalocyanin-, Formazan- oder Indigofarbstoffe zum Färben
oder Drucken im Auszieh- oder Kontinue-Verfahren ein.

30 Hierbei sind metallkomplexhaltige Direktfarbstoffe, be-
sonders Kupferkomplexfarbstoffe, wie sie im Colour-Index,
3. Auflage, Bd. 2 (1971) auf den Seiten 2005 bis 2478 be-
schrieben sind, bevorzugt.

35

5 Die verwendeten hochsubstantiven Farbstoffe enthalten dabei vorteilhaft zumindest zwei SO_3H - bzw. OH -Gruppen oder zumindest drei NH_2 -Gruppen.

10 Besonders bevorzugt werden folgende Farbstoffe eingesetzt:

CI Direct Red	79, 80, 89, 211, 212, 218
CI Direct Yellow	27, 50, 53, 106
CI Direct Green	26
CI Direct Violet	47, 48, 95
15 CI Direct Blue	71, 98, 218, 225, 229, 243, 244
CI Direct Brown	100
CI Direct Black	22, 112

20 Als Reaktivfarbstoffe kommen Farbstoffe infrage, wie sie z.B. bei Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume VI, Reactive Dyes (Academic Press, New York, London 1972) beschrieben sind.

25 Bevorzugt enthalten sie 1 bis 3 Reste eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit aromatischem Charakter. Die heterocyclischen Ringe weisen bevorzugt 2 oder 3 N-Atome auf und sind durch 1 bis 3 Halogenatome, vor allem Chlor oder Fluor, substituiert. Die Farbstoffe haben dabei sowohl Eigenschaften eines Direkt- als auch
30 eines Reaktivfarbstoffes.

Zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamiden werden Säurefarbstoffe, die sogenannten

35

5 CI Acid Dyes, wie sie im Colour-Index, 3. Auflage Bd. 2
(1971) auf den Seiten 1001-1562 beschrieben sind, und
vorzugsweise 1:1-bzw. 1:2-Metallkomplexfarbstoffe
verwendet.

10 Besonders bevorzugt werden folgende Farbstoffe einge-
setzt:

CI Acid Blue 49, 335
CI Acid Red 296, 414
CI Acid Green 50
15 CI Acid Brown 415
CI Acid Black 220

20 Beim Behandeln von Wolle kann unchlorierte, chlorierte
oder auch eine mit einem kationischen Hilfsmittel
(Kunstharz) zur Antifilz-Ausrüstung behandelte Wolle
eingesetzt werden.

25 Allgemein ist die Verwendung kationischer Hilfsmittel zur
Verbesserung der Echtheiten von Textilfasern geeignet,
wobei allerdings vor allem bei erhöhter Waschtemperatur,
wie z.B. 40 bis 60°C, die Verbesserung sehr gering ist.
Dabei ergeben Reaktivfarbstoffe infolge ihrer chemischen
Bindung mit der Faser noch die besten Echtheiten, wobei
ein nicht fixierter Farbstoffanteil (Hydrolysat) durch
30 kostenintensives Waschen von der Faser entfernt wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Behandlungsmittel
weisen infolge ihrer Kationizität und hohen Substantivität
eine starke Affinität zu den Fasern und damit ein gutes
35 Aufziehvermögen auf.

5 Außerdem sind die reaktiven Produkte in der Lage mit Hilfe
einer chemischen Bindung auf der Faser fest zu verankern.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren bringt bei der Nachbe-
handlung von gefärbter Cellulose und Wolle besonders gute
Ergebnisse.

15 So lassen sich die Farbausbeuten und die Echtheitseigen-
schaften der beschriebenen Färbungen und Drucke, vor allem
die Waschechtheit bei 40 bis 60°C auf Cellulose oder in
der IWS-Wäsche (TM 193) bei 50°C auf Wolle aber auch die
Lichtehttheit und die alkalische Schweißechtheit gegenüber
anderen kationischen Hilfsmitteln verbessern, ohne die
geforderte Reibechtheit negativ zu beeinflussen.

20

25

30

35

Beispiel 1

5

160 g einer 50 %igen, wäßrigen Lösung eines Polyamidamins (Herstellung gemäß EP 0 002 474, Beispiel A1) werden mit 310 ml Wasser verdünnt. Man setzt bei 90°C 9,0 g 1,2-Dichlorethan zu. Es wird so lange gerührt, bis eine Viskosität von 200 mPas erreicht ist, abgekühlt und mit Wasser verdünnt.

10

Viskosität: 65 mPas (25°C), Feststoffgehalt: 16,0 Gew.-%

Beispiel 2

15

232 g Hexamethyldiamin, 72,5 g Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 64,5 g Aminoethylpiperazin und 92 ml Wasser werden bei 80°C vorgelegt. Man gibt 267 g 1,2-Dichlorethan in 45 Minuten zu. Anschließend wird 7 Stunden bei 90°C nachgerührt, wobei portionsweise Wasser zugegeben wird, so daß eine 50 %ige Lösung entsteht.

20

Viskosität: 73 mPas (25°C).

Beispiel 3

25

Man legt 725 g Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin und 1.490 ml Wasser vor, gibt dann bei 120°C im Druckreaktor 500 g 1,2-Dichlorethan in 1 Stunde zu und rührt 90 Minuten weiter. Anschließend werden 2.150 ml Wasser zugetropft, man belüftet und entgast.

30

Viskosität: 85 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 25,0 Gew.-%.

35

Beispiel 4

5

Man legt 145,3 g Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin und 36,3 ml Wasser bei 80°C vor und gibt 89,1 g 1,2-Dichlorethan/11,3 g 1,2-Dichlorpropan in 1 Stunde zu. Danach rührt man bei 90°C 12 Stunden weiter und gibt portions-

10 weise Wasser zu, so daß eine 50 %ige wäßrige Lösung anfällt.

Viskosität: 634 mPas (25°C).

Beispiel 5

15

Man legt 145,3 g Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin und 63 ml Wasser vor und gibt bei 80°C innerhalb 1 Stunde ein Gemisch aus 89,1 g 1,2-Dichlorethan und 17,5 g p-Xylylendichlorid zu. Danach rührt man 6 Stunden bei 90°C weiter

20 und gibt portionsweise Wasser zu, so daß eine 25 %ige wäßrige Lösung anfällt.

Viskosität: 137 mPas (25°C).

Beispiel 6

25

300 g eines Polyetheramins (Herstellung gemäß DE-OS 3 413 567, Beispiel A8) und 200 ml Wasser werden vorgelegt und man gibt bei 80°C in 1 Stunde 35,0 g 1,2-Dichlorethan zu. Im Anschluß rührt man 10 Stunden bei 90°C und verdünnt

30 portionsweise mit Wasser.

Viskosität: 443 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 28,5 Gew.-%

35

Beispiel 7

5

220 g eines Polyharnstoffes (Herstellung gemäß DE-OS 2 925 567, Beispiel A1), 132 g Tetraethylenpentamin und 400 ml Wasser werden vorgelegt. Man gibt bei 80°C 140 g 1,2-Dichlorethan in 2 Stunden zu. Bei 90°C rührt man 12

10

Stunden und verdünnt portionsweise mit Wasser.

Viskosität: 167 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 24,8 Gew.-%

Beispiel 8

15

Man legt 200 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorproduktes (16 %ige wäßrige Lösung) vor, verdünnt mit 150 ml Wasser und tropft bei 25 bis 30°C in 45 Minuten 27,8 g (0,3 Mol) Epichlorhydrin zu.

20

Jetzt wird 1 Stunde bei 30°C nachgerührt und dann auf 70°C erhitzt. Nach etwa 1 Stunde verdünnt man das viskose Reaktionsgemisch durch Zugabe von 150 ml Wasser, läßt wieder viskos werden und beendet die Kondensation durch Zugabe einer Salzsäure-Lösung (pH 3).

25

Viskosität: 63 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 10,9 Gew.-%

Beispiel 9

30

Man legt 178,2 g der 50 %igen wäßrigen Lösung des in Beispiel 2 beschriebenen Vorproduktes im Gemisch mit 436 ml Wasser vor und tropft bei 25°C in 45 Minuten 77,7 g (0,84 Mol) Epichlorhydrin zu. Jetzt rührt man 30 Minuten bei 30°C nach, gibt 8 g Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin

35

zu und erhitzt auf 85°C. Nach 1 Stunde verdünnt man durch
5 Zugabe von 336 ml Wasser, läßt wieder viskos werden und
stellt dann durch Zugabe von einer Schwefelsäurelösung auf
pH 2 ein.

Viskosität: 58 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 16,4 Gew.-%.

10

Beispiel 10

Man legt 270 g des in Beispiel 3 beschriebenen Vorpro-
duktes (25 %ige Lösung in Wasser) vor, verdünnt mit 375 ml
15 Wasser und tropft bei 25°C in 45 Minuten 55,6 g (0,6 Mol)
Epichlorhydrin zu. Nun wird 1 Stunde bei 30°C nachgerührt
und auf 70°C erhitzt. Hierbei steigt die Viskosität immer
mehr an. Das Reaktionsmedium wird vor der Vernetzung durch
Zugabe einer Ameisensäure-Lösung auf pH 3,5 eingestellt
20 und entgast.

Viskosität: 80 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 17,0 Gew.-%

25

Beispiel 11

Zu einer Vorlage von 103,6 g des in Beispiel 4 beschrie-
benen Vorproduktes und 355 ml Wasser tropft man bei 25 bis
30°C 55,5 g (0,6 Mol) Epichlorhydrin in 45 Minuten zu,
rührt 1 Stunde nach und erhitzt dann auf 70-80°C. Nach
30 etwa 30 Minuten fügt man nochmals 355 ml Wasser zu der
viskosen Lösung, läßt wieder viskos werden (etwa 2
Stunden) und stellt dann durch Zugabe einer Salzsäure-
Lösung auf pH: 2,5 ein.

Viskosität: 47 mPas (25°C)

35 Feststoffgehalt: 11,8 Gew.-%

Beispiel 12

5

Man legt 166,8 g des in Beispiel 5 beschriebenen Vorproduktes (25 %ige, wäßrige Lösung) sowie 200 ml Wasser vor und tropft bei 25-30°C in 45 Minuten 46,3 g Epichlorhydrin zu. Nach einer Nachrührzeit von 1 Stunde wird auf 70-80°C

10 erhitzt. Zu der viskoser werdenden Reaktionslösung gibt man 60 ml Wasser, läßt wieder viskos werden und stellt dann durch Zugabe von Ameisensäure auf pH: 3 ein.

Viskosität: 91 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 17,5 Gew.-%

15

Beispiel 13

Eine Vorlage aus 200 g des im Beispiel 6 beschriebenen Vorproduktes und 200 ml Wasser werden, wie in Beispiel 8

20 beschrieben, mit 18,5 g (0,2 Mol) Epichlorhydrin umgesetzt. Während der Kondensation verdünnt man nochmals mit 120 ml Wasser.

Viskosität: 108 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 12,5 Gew.-%

25

Beispiel 14

Eine Vorlage von 260 g des Vorproduktes aus Beispiel 7 und 260 ml Wasser werden, wie in Beispiel 8, mit 37,0 g

30 (0,4 Mol) Epichlorhydrin umgesetzt. Dabei verdünnt man während der Kondensation nochmals mit 100 ml Wasser.

Viskosität: 78 mPas (25°C)

Feststoffgehalt: 15,1 Gew.-%

35

Beispiel 15

5

Eine gespülte 4 %ige Baumwoll-Ausziehfärbung, erhalten mit dem Farbstoff der DE-AS 1 544 559, Beispiel 1, wird 30 Minuten bei pH 7 und 30°C bei einem Flüssigkeits-Substratverhältnis von 20:1 in einer wäßrigen Lösung, die 1,5 %
10 (bezogen auf das Trockengewicht des Substrates) der polymeren Verbindung (100 %ige Ware) gemäß Beispiel 9 enthält, behandelt.

Anschließend wird mit kaltem Wasser gespült und 5 Minuten
15 bei 150°C fixiert.

Man erhält so eine Färbung mit deutlich verbesserter Waschechtheit in der 60°C-Wäsche.

20 Beispiel 16

Eine gespülte 4 %ige Baumwoll-Ausziehfärbung, erhalten mit dem Farbstoff der DE-AS 1 061 460, Beispiel 1, Spalte 4, Zeile 64, 65, wird 30 Minuten bei pH 7 und 60°C in einer
25 wäßrigen Flotte mit dem Flottenverhältnis von 20:1 mit 1 % (bezogen auf Trockengewicht des Substrates) der polymeren Verbindung (100 %ige Ware) gemäß Beispiel 10 nachbehandelt. Anschließend wird mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

30

Es wird so eine wesentliche Verbesserung der Waschechtheit in der 60°C-Wäsche erzielt.

35

Beispiel 17

5

Eine gespülte 4 %ige Baumwoll-Ausziehfärbung, erhalten mit C.I. Direct Blue 98 (= Nr. 23 155) wird auf dem Foulard mit einer Lösung, die 10 g/l der polymeren Verbindung (100 %ige Ware) gemäß Beispiel 11 enthält, bei pH 7 und
 10 20°C imprägniert und im Anschluß 5 Minuten bei 150°C fixiert.

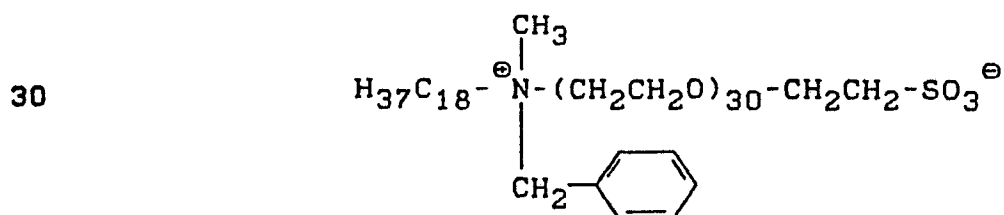
Man erhält eine in der 40°-Wäsche deutlich verbesserte Waschechtheit der Baumwollfärbung.

15

Beispiel 18

Garne aus Wolle, die mit Hercosett S7 "Superwash" ausgerüstet wurden, werden im Flottenverhältnis von 1:20 bei
 20 25°C während 15 Minuten mit einer Färbung behandelt, die im Liter

1,2 g des Farbstoffes der DE-AS 2 404 314, Beispiel 54,
 2,0 g Na₂SO₄
 25 1,4 g CH₃COOH (60 %ig)
 0,5 g des Egalisiermittels folgender Formel



35 enthält.

5 Man erhitzt das Färbebad innerhalb von 60 Minuten zum
Sieden und färbt während 60 Minuten bei dieser Temperatur.
Anschließend wird gespült und bei 50°C während 30 Minuten
mit einer Flotte nachbehandelt, die im Liter : 5,0 g des
Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 9 enthält und mit Soda
10 auf pH 9,0-9,5 eingestellt ist. Dann wird gespült, mit
Essigsäure abgesäuert und getrocknet.

Die Echtheitsprüfungen dieser nachbehandelten Färbung
zeigen, daß das Echtheitsniveau durch die Nachbehandlung
wesentlich verbessert wird, so daß die IWS-Spezifikationen
15 (IWS-TM 193, IWS-TM 174) ohne weiteres erreicht sind; dies
geschieht ohne negative Beeinflussung der Reibechtheit.

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Behandlung von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Fasermaterialien mit einer polymeren Verbindung, die durch Umsetzung von

10

A. einem Reaktionsprodukt

1. eines Dihalogenkohlenwasserstoffs und/oder Dihalogenalkylethers und

15

2. eines Polyamins, das primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthält und gegebenenfalls tertiäre Aminogruppen, Amidgruppen, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ethergruppen enthält,

20

im Molverhältnis 0,1 bis 1,8:1,

mit

25

B. einem Epihalogenhydrin oder einem 1,3-Dihalogen-2-hydroxypropan

in einem Molverhältnis von 0,2 Mol bis 5,0 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Basenstickstoff der Komponente A erhältlich ist,

30

vor oder nach dem Färben oder Bedrucken.

35

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine polymere Verbindung verwendet, die durch
Umsetzung von

1. a) einem Dihalogenkohlenwasserstoff der Formel



worin

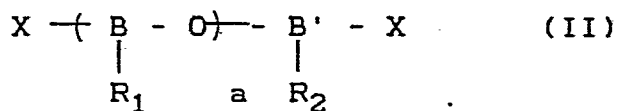
X ein Halogenatom,

R Wasserstoff oder einen gegebenenfalls
durch eine Hydroxygruppe substituierten
C₁-C₄-Alkylrest und

A eine C₂- bis C₆-Alkylen-, Cyclohexylen-
oder Xylylen-Gruppe bedeuten,

und/oder

b) einem Dihalogenether der Formel



worin

X ein Halogenatom,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff,
eine Hydroxygruppe, einen gegebenenfalls
durch eine Hydroxygruppe substituierten
C₁-C₄-Alkylrest,

5 B und B' unabhängig voneinander einen C₂- bis
C₆-Alkylenrest und

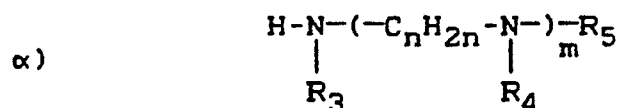
a 1 oder 2 bedeuten,

und

10

2. a) einem primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polyamin der Formeln α - γ

15



20

in der

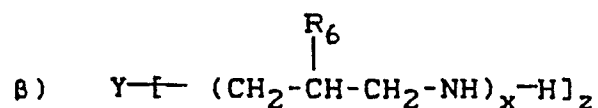
R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch eine Hydroxy-, Cyan- oder Carbonamidgruppe substituierten C₁-C₄-Alkylrest,

25

m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

n eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 6, bedeuten,

30



35

in der

5

Y für Sauerstoff, Schwefel, $-O-CH_2-CH_2-O$ oder
 $-S-CH_2-CH_2-S-$,

R_6 für ein Wasserstoffatom oder Methyl-,

10

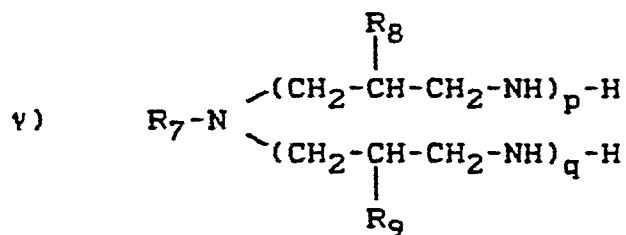
x für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

z für eine ganze Zahl von 2 bis 5 stehen,

15

und/oder

20



in der

25

R_7 für einen gegebenenfalls durch eine Amino-
oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - bis
 C_{18} -Alkylrest,

30

R_8 und R_9 unabhängig voneinander für Wasserstoff
oder Methyl und

p und q für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

35

und/oder

5

δ) 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexyl-methan, 4,4'-Diamino-diphenyl-methan, Aminoethylpiperazin und/oder

10

ε) einem durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen erhältlichen Polymimin,

und/oder

15

b) einem Polyamidamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000, hergestellt aus:

20

α) aliphatischen Polyaminen, die mindestens zwei zur Amidbildung befähigte Aminogruppen und mindestens eine weitere sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten,

25

β) aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen bzw. deren funktionellen Derivaten, wie Anhydriden, Estern, Halbestern oder Amiden, und/oder

30

γ) 3-6 C-Atomen enthaltenden Aminocarbonsäuren oder deren Lactame,

und/oder

35

5 c) einem Polyetheramin,

und/oder

10 d) einem sekundäre Aminogruppe aufweisenden
Polyurethan,

und/oder

15 e) einem sekundäre Aminogruppen aufweisenden
Polyharnstoff

wobei 1. und 2a. im Molverhältnis von 0,7 bis 1,8:1,
bevorzugt 0,9 bis 1,5:1 umgesetzt werden, und 1. und
2b-2e im Molverhältnis von 0,1 bis 0,7:1 umgesetzt
werden,

20

mit

25 ~~B.~~ einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-
hydroxypropan,

im Molverhältnis von 0,2 bis 5,0 Mol bevorzugt 1,0
bis 3,0 Mol, der Komponente B pro Mol Basenstickstoff
der Komponente A.

30 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine polymere Verbindung verwendet, die durch
Umsetzung von

35

5 A. einem Reaktionsprodukt
 aus einem Dihalogenkohlenwasserstoff 1.a)

und

10 einem Polyamin 2.a) α), γ), δ) und/oder ϵ) und/oder
 einem Polyamidamin 2.b)

und

15 B. Epichlorhydrin oder 1,3-Dichlor-2-hydroxypropan
 erhältlich ist.

20 4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine polymere Verbindung verwendet, die durch
 Umsetzung von

A. einem Reaktionsprodukt aus

25 1. 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1-
 Chlor-3-brom-propan, 1,6-Dichlorhexan
 und/oder p-Xylylendichlorid und

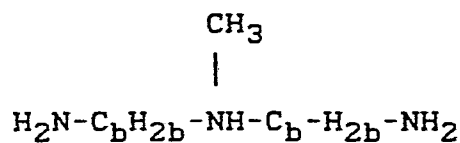
30 2. einem Polyamidamin aus Diethylentriamin und
 Adipinsäure mit einem mittleren Molekular-
 gewicht von 3000-10 000

im Molverhältnis 0,1 bis 0,5:1

35 und/oder

Hexamethyldiamin und/oder Aminoethyl-
piperazin und/oder einem Amin

5



mit $b = 2$ oder 3

10

und/oder einem Polyethylenimin

im Molverhältnis von 0,1 bis 0,6:1

und

15

B. Epichlorhydrin

im Molverhältnis von 1,3 bis 3,0 Mol Epichlorhydrin
pro Mol Basenstickstoff der Komponente A

20

erhältlich ist.

25

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Behandlung im Auszieh- oder Kontinue-Ver-
fahren erfolgt.

30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Behandlung nach dem Färben oder Bedrucken
erfolgt.

35

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Behandlung nach dem Färben oder Bedrucken von
Cellulose oder Wolle erfolgt.

5

8. Mittel zur Behandlung von Hydroxyl- oder Amidgruppen
enthaltenden Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine in Anspruch 1 beschriebene polymere
Verbindung enthalten.

10

15

20

25

30

35