

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 305 858
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88113674.1

(51)

Int. Cl.4: **D06P 1/607 , D06P 3/06**

(22)

Anmeldetag: 23.08.88

(30)

Priorität: 03.09.87 DE 3729460

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

(54)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71)

Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72)

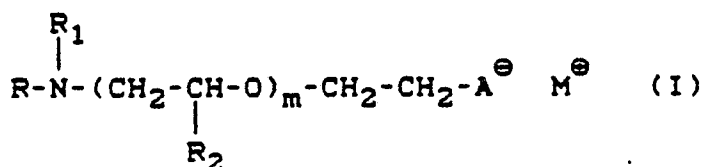
Erfinder: **Hucke, Norbert**
Schumannweg 3
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Tamer, Ergun**
Zedernweg 37
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Jans, Wilfrid**
Willi-Baumeister-Strasse 54
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

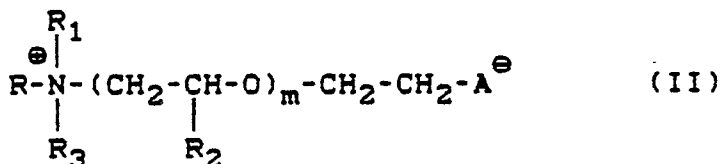
Verfahren zum Färben von Polyamidfasern.

(57)

Ein Isotherm-Färbeverfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien wird in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches aus
A. Verbindungen der Formel



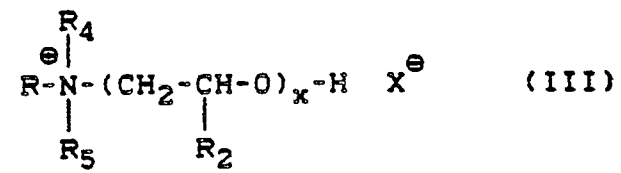
oder deren Quaternierungsprodukte der Formel



und

B. Verbindungen der Formel

EP 0 305 858 A2

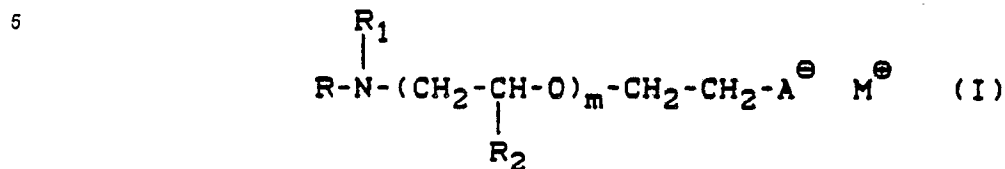


worin die Symbole die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, durchgeführt.

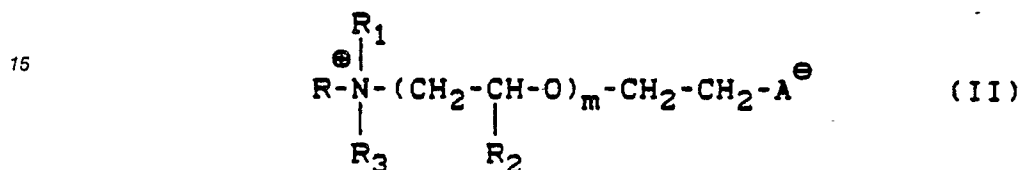
Verfahren zum Färben von Polyamidfasern

Gegenstand der Erfindung ist ein Isotherm-Färbeverfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches aus

A. Polyalkylenglykoletherketten aufweisenden Verbindungen der Formel



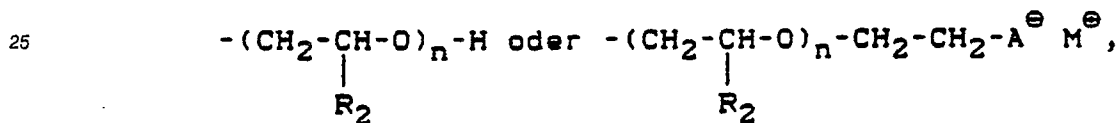
oder deren Quaternierungsprodukte der Formel



worin

R für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl,

R₁ für C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formeln



R₂ für Wasserstoff oder Methyl,

R₃ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Aralkyl,

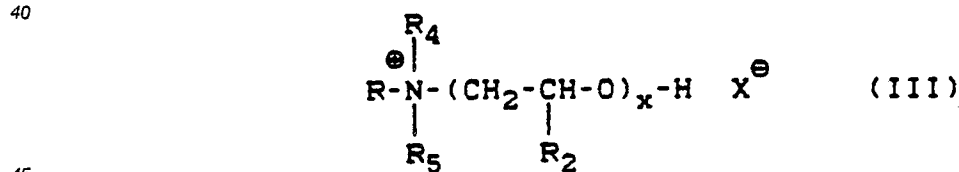
A[⊖] für eine anionische Gruppe,

M[⊕] für ein Kation und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 40 stehen und die Summe von m und n 5 bis 70 ist mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind,

und

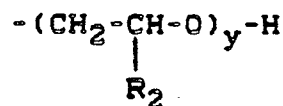
B. Polyalkylenglykoletherketten aufweisenden Verbindungen der Formel



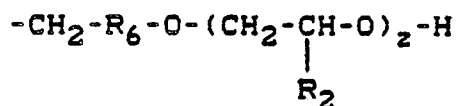
worin

R und R₂ die vorstehend genannte Bedeutung haben, und

R₄ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Aralkyl oder die Gruppe



R₅ für die Gruppe



R₆ für -CHR₂- oder Arylen,

X[⊖] für ein Anion und

x, y und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 - 20 stehen und die Summe von x, y und z 10 - 20 ist mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind.

Die Polyamidmaterialien werden mit einer wäßrigen Flotte von 40 - 90 °C in Berührung gebracht, die außer dem genannten Hilfsmittelgemisch einen oder mehrere Farbstoffe und gegebenenfalls weitere übliche Färbemittel mit Ausnahme der zur Fixierung und Baderschöpfung erforderlichen Säure enthält. Die Säure wird bei konstanter Temperatur zwischen 40 und 90 °C hinzugefügt.

Das Hilfsmittelgemisch enthält vorzugsweise die Komponenten A und B im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:0,5.

Als Reste R seien beispielsweise der Dodecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Eikosyl-, Behenyl-, Octadecenyl- und Abietylrest genannt.

Für R₃ seien als gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppen die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n- oder sec.-Butylgruppe, ferner durch eine Hydroxy-, Carboxyl-, niedere Carbalkoxy- oder Carbonamidgruppe substituierte C₂-C₄-Alkylreste, wie der 2-Hydroxyethyl-, Carbonamidomethylrest, genannt. Als gegebenenfalls substituierte Aralkylreste kommen vor allem der Benzyl- und Phenylethyl-Rest in Betracht, die durch OH, Cl oder CH₃ substituiert sein können.

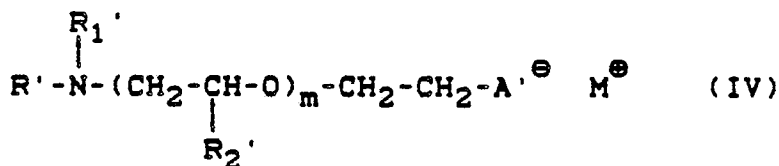
Bevorzugtes Arylen ist Phenylen.

Als anionische Gruppe A[⊖] kommen insbesondere die SO₃[⊖]- und SO₄[⊖]-Gruppe in Betracht.

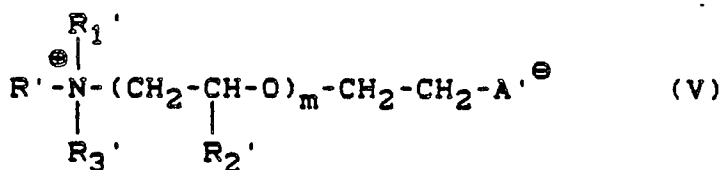
M[⊕] steht vorzugsweise für ein Alkaliion wie das Natrium- und Kaliumion, ein Erdalkaliion wie das Calcium- und Magnesiumion und ein Ammoniumion wie das Ammoniumion oder die sich vom Mono-, Di- oder Triethanolamin ableitende Ammoniumionen.

Als geeignete Anionen X[⊖] kommen übliche anorganische oder organische Anionen in Betracht, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Methosulfat, Sulfat, Phosphat oder Acetat.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind Verbindungen der Formeln



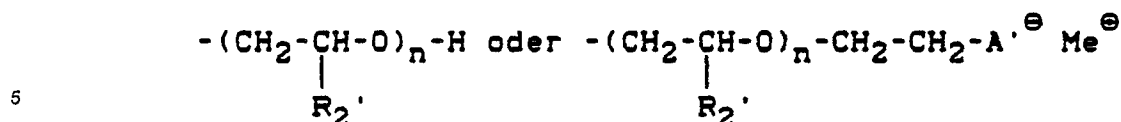
und



worin

R' für C₁₂-C₂₂-Alkyl,

R₁' für Methyl oder eine Gruppe der Formeln



R₂' für Wasserstoff oder Methyl,

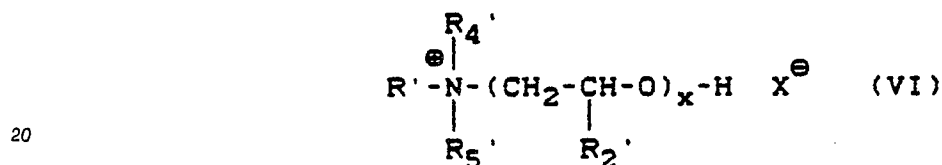
R₃' für Wasserstoff, Methyl, das durch CONH₂ oder COOMe substituiert sein kann, Ethyl, das durch OH substituiert sein kann, oder Benzyl und

A[⊖] für SO₄[⊖] oder SO₃[⊖] stehen, und

Me, m und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Die Summe von m + n liegt vorzugsweise bei 18 - 40.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind Verbindungen der Formel

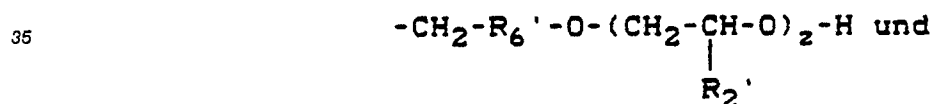


worin

R₄' für Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder die Gruppe



R₅' für die Gruppe



R₆' für -CHR₂'- oder Phenylen stehen und

R', R₂', X[⊖], x, y und z die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen (I), (II) und (III) werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Verbindungen (I) und (II) sind beispielsweise aus der DE-A-1 940 178 bekannt. Die Verbindungen (III) werden hergestellt durch Einwirkung von Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und bis zu 20 % Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid auf primäre oder sekundäre Amine oder solche tertiären Amine, die eine Hydroxylgruppe enthalten. Als Amine seien beispielsweise genannt: Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachylamin, Oleylamin, Abietylamin, Hexadecylmethylamin, Octadecylmethylamin, N-(β-Hydroxyethyl)-methyl-hexadecylamin, N-(β-Hydroxyethyl)-methyl-octadecylamin, N-(β-Hydroxypropyl)-methyl-octadecylamin und N-(2-Hydroxy-2-phenyl-ethyl)-methyl-octadecylamin.

Als Vertreter der Verbindungen (I), (II) und (III) seien die Verbindungen der Tabellen 1 und 2 genannt.

Tabelle 1

Verbindungen der Formeln (I) und (II)

R	R ₁	R ₂	R ₃	M	n	A
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-	Na	25	SO ₄
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-CH ₂ - 	-	35	SO ₄
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂	-	30	SO ₄
C ₁₈ H ₃₅	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	H	-	Na	33	SO ₃
C ₁₈ H ₃₅	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂	-	25	
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	H	-CH ₃	-	20	SO ₃
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂ -	-	28	SO ₄
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ - 	-	35	SO ₄
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OH	-	30	SO ₄
C ₂₀ H ₄₁	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	H	-CH ₂ COONa	-	30	SO ₃
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,2% CH ₃ 95,8% H	-CH ₂ CONH ₂	-	30	SO ₄
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	7,2%  92,8% H	-CH ₃	-	35	SO ₄

Le A 25 513

Tabelle 2

Verbindungen der Formel (III)

R	R ₄	R ₂	R ₅	x+z
C ₁₂ H ₂₅	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	9
C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH ₂ -O-H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	14
C ₁₆ H ₃₃	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	11
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	14
C ₁₆ H ₃₃	 -CH ₂	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	17
C ₁₈ H ₃₇	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	9
C ₁₈ H ₃₇	 -CH ₂	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H	19
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,2 x CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ H R ₂	14

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polyamidgruppen enthaltende Färbegut, das z.B. als Garn, beispielsweise auf Großraumspulen, als Gewebe, Flocke, Kammzug oder Wirkware vorliegen kann, mit der auf 40 bis 90 °C vorgeheizten Flotte in Berührung gebracht. Flotte und Färbegut können auch innerhalb dieses Temperaturbereichs gemeinsam auf eine höhere Temperatur erhitzt werden, wenn die Temperatur der Zusammenführung im unteren Teil dieses Bereiches lag.

Die zur Fixierung und Baderschöpfung erforderliche Säure wird bei gleichbleibender Temperatur zwischen 40 und 90 °C, vorzugsweise im Laufe von 20 bis 60 Minuten, der Flotte zugefügt. Die Säure kann über eine handelsübliche, regelbare Dosiervorrichtung nach einer linearen, degressiven oder vorzugsweise progressiven Dosierkurve in der erforderlichen Menge in die zirkulierende Färbeflotte eingebracht werden. Nach Einreichen des gewünschten pH-Wertes, der insbesondere bei 4,5 bis 5 liegt, kann der Färbeprozess bereits abgeschlossen sein. Er kann aber auch durch weiteres Färben im genannten Temperaturbereich, beispielsweise während 5 bis 30 Minuten, vollendet werden.

Die optimale Behandlungstemperatur hängt vom Färbegut ab. Sie liegt für synthetische Polyamide bei 40 bis 70 °C, für Seide bei 70 bis 80 °C und für Wolle bei 75 bis 90 °C.

Die bevorzugte Konzentration des Gemisches A/B liegt bei 0,1 bis 2,0 g, insbesondere 0,3 bis 0,8 g, pro Liter Färbeflotte.

Das bevorzugte Flottenverhältnis liegt bei 1:5-25, insbesondere bei 1:6-20.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich Säurefarbstoffe, insbesondere 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, mit einer oder mehreren Säuregruppen, wie sie beispielsweise im Colour Index Vol. 1, 3. Ed., S. 1001-1561, beschrieben werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, die Polyamidmaterialien nach dem Ausziehverfahren in verkürzter Arbeitsweise unter bestmöglicher Qualitätserhaltung in einer hervorragenden Egalität zu färben. Selbst mit schwer egalisierbaren Farbstoffen wie Walkfarbstoffen werden einwandfreie Färbungen erzielt. Die Arbeitsweise wird dadurch verkürzt, daß die Färbeflotte in kürzerer Zeit aufgeheizt werden kann als nach konventionellen Verfahren, bei denen sich das Färbegut bereits in der Flotte befindet und diese den erforderlichen pH-Wert hat.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

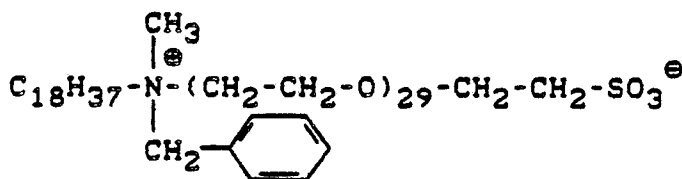
Beispiel 1

Wollgarnstränge werden bei 85 °C im Flottenverhältnis 1:20 in einer Färbeflotte eingebracht, welche im Liter

2 g Natriumsulfat (kalziniert)

0,65 g 1:2-Chromkomplex des Azofarbstoffes C.I. acid brown 415

0,4 g des Hilfsmittelgemisches bestehend aus 50 Teilen des Produktes der Formel



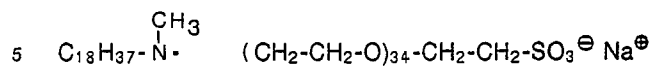
und 50 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Stearylamin und 10 Mol Ethylenoxid enthält.

Nach gleichmäßigem Benetzen des Materials werden 1,5 g Eisessig im Liter innerhalb 45 Minuten bei 85 °C zudosiert. Die Dosierung erfolgt dabei progressiv mit Hilfe eines kommerziellen Dosiergerätes. Nach dieser Zeit erhält man eine ausgezeichnet gleichmäßige Färbung bei guter Baderschöpfung.

Beispiel 2

Auf Großraumspulen aufgewickelteres Wollgarn wird in einen Färbeapparat gegeben. Aus dem Flottenansatzbehälter wird sodann die auf 85 °C erhitzte Färbeflotte hineingepumpt, welche im Liter

2 g Natriumsulfat (kalziniert)
 0,3 g des Hilfsmittelgemisches bestehend aus 50 Teilen des Produktes der Formel



und 50 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Methyl-Stearylamin und 15 Mol Ethylenoxid, sowie

10 0,2 g eines Entschäumers,
 0,47 g des Farbstoffes C.I. acid yellow 232,
 0,48 g des Farbstoffes C.I. acid red 414,
 0,36 g des Farbstoffes C.I. acid blue 351

15 enthält. Das Flottenverhältnis beträgt 1:10. Es werden während 45 Minuten pro Liter Flotte

3,6 g Eisessig

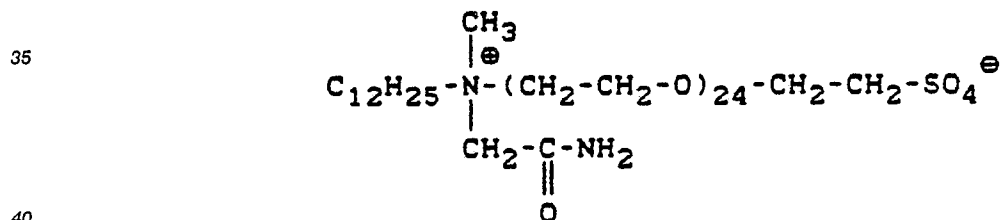
über eine automatische Dosiervorrichtung in die bei konstanter Temperatur von 85° C zirkulierende Färbeflotte gegeben.

Nach weiteren 15 Minuten Behandlungszeit bei dieser Temperatur ist das Färbebad erschöpft. Man erhält eine ausgezeichnet gleichmäßige Braun-Färbung mit guter Fixierung, obwohl die nur mäßig egalisierende Metallkomplexfarbstoff-Kombination nahe Kochtemperatur auf das Färbegut gebracht wurde.

25 Beispiel 3

Wollgewebe wird auf einem Färbebaum gewickelt und im Baumfärbeapparat mit einer auf 85° C vorgeheizten Färbeflotte beschickt, welche die folgenden Zusätze im Liter enthält:

30 2 g Natriumsulfat (kalziniert)
 0,4 g des Hilfsmittelgemisches bestehend aus 60 Teilen des Produktes der Formel



und 40 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Stearyl-Oxibenzylamin und 18 Mol Ethylenoxid

45 0,2 g Entschäumer
 2,5 g Farbstoff C.I. acid blue 92 (C.I. 13 390)
 0,6 g Farbstoff C.I. acid yellow 49 (C.I. 18 640)
 0,6 g Farbstoff C.I. acid red 42 (C.I. 17 070)

50 Das Flottenverhältnis beträgt 1:10.

Nach ausreichendem Benetzen werden über eine Dosiervorrichtung progressiv

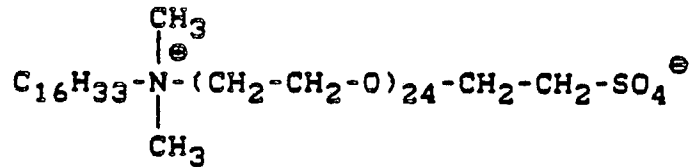
3 g Ameisensäure 85 %ig pro Liter

55 der zirkulierenden Flotte während 60 Minuten zugegeben. Nach einer weiteren Behandlung von 30 Minuten bei 85° C erhält man eine hervorragend gleichmäßige Färbung in einem Marineblau-Farbtönen.

Beispiel 4

Entbastetes Seidengewebe gibt man bei 70 ° C in eine vorbereitete Färbeflotte, welche die folgenden Zusätze pro Liter enthält:

- 1 g Metallkomplexfarbstoff C.I. acid yellow 232
 0,8 g Metallkomplexfarbstoff C.I. acid red 414
 1,1 g Metallkomplexfarbstoff C.I. acid black 220
 0,8 g des Hilfsmittelgemisches, bestehend aus 60 Teilen des Produktes der Formel



und 40 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Talgfettamin und 12 Mol Ethylenoxid

- 1 g Natriumsulfat (kalziniert)

Das Flottenverhältnis beträgt 1:10.

Nach gleichmäßiger Verteilung der Färbeflotte auf dem zu färbenden Substrat werden mittels einer Dosiervorrichtung innerhalb 45 Minuten bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 70 ° C

- 1,5 g Essigsäure 100 % pro Liter als verdünnte

Lösung in die Färbeflotte gegeben. Nach weiteren 15 Minuten Verweilen in bewegter Flotte bei 70 ° C erhält man eine hervorragend egale Färbung in einem vollen Branton, welche die gleichen Echtheiten wie eine nach konventioneller Färbeweise erstellte Färbung ergibt.

Beispiel 5

In eine die nachfolgenden Zusätze enthaltende Färbeflotte werden bei 60 ° C Garnstränge aus Polyamid 6 gegeben.

- 0,75 g des Säurefarbstoffes C.I. acid orange 156
 0,45 g des Säurefarbstoffes C.I. acid red 425
 0,5 g des Säurefarbstoffes C.I. acid blue 324
 1 g eines Hilfsmittelgemisches, wie im Beispiel 1 beschrieben, und
 1 g Natriumsulfat (kalziniert)

Das Flottenverhältnis beträgt 1:20, der Anfangs-pH-Wert 9,0, die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich auf 1 Liter.

Nach 10 Minuten bei 60 ° C werden innerhalb 45 Minuten

- 0,2 g Essigsäure 60 %ig pro Liter als verdünnte

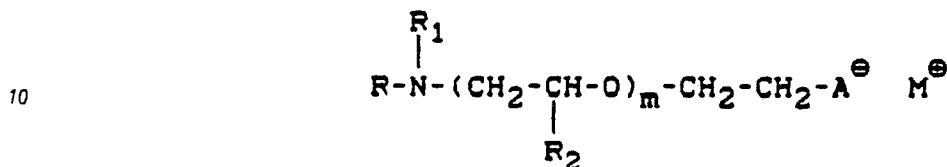
Lösung über eine Dosiervorrichtung mit progressiver Steigerung zugegeben.

Danach erreicht man einen pH-Wert von 5,5 und beläßt das zu färbende Material noch weitere 20 Minuten in der bewegten Flotte. Es wird eine satte Braunfärbung erhalten, welche eine sehr gute Egalität aufweist. Die erreichten Echtheiten entsprechen einer üblichen Färbung nach einem konventionellen Verfahren.

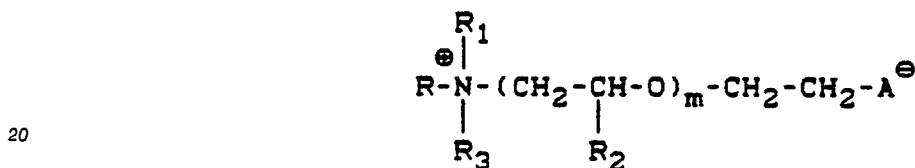
Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyamidmaterialien mit einer Flotte von 40 bis 90 ° C in Berührung bringt, die einen oder mehrere Farbstoffe und ein Gemisch aus

A. Polyalkylenglykoetherketten aufweisenden Verbindungen der Formel



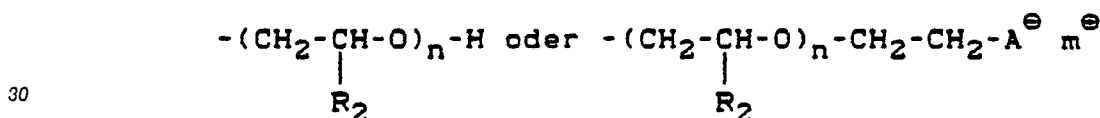
oder deren Quaternierungsprodukte der Formel



worin

R für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl,

R₁ für C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formeln



R₂ für Wasserstoff oder Methyl,

R₃ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Aralkyl,

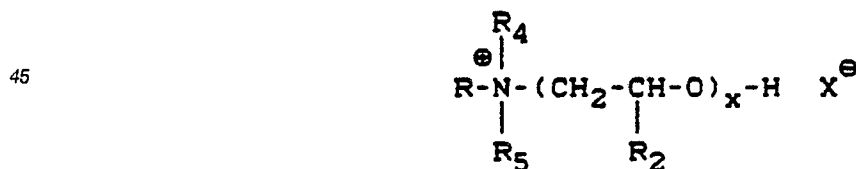
A[⊖] für eine anionische Gruppe,

M[⊖] für ein Kation und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 40 stehen und die Summe von m und n 5 bis 70 ist mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind,

und

B. Polyalkylenglykoetherketten aufweisenden Verbindungen der Formel



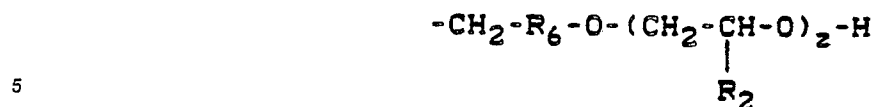
worin

R und R₂ die vorstehend genannte Bedeutung haben, und

R₄ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Aralkyl oder die Gruppe



R₅ für die Gruppe



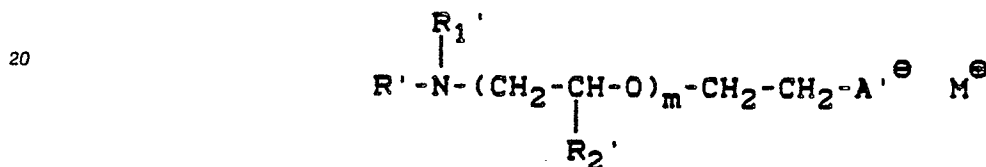
R₆ für -CHR₂- oder Arylen,

X[⊖] für ein Anion und

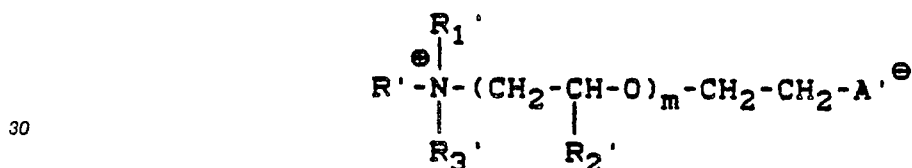
x, y und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 - 20 stehen und die Summe von x, y und z 10 - 20 ist mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind, enthält, und bei einer konstanten Temperatur zwischen 40 - 90 °C Säure zufügt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus A und B in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:0,5 verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A Verbindungen der Formeln



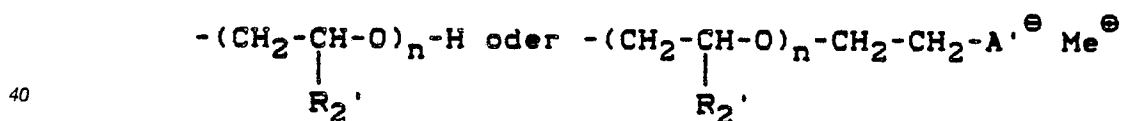
und



worin

R' für C₁₂-C₂₂-Alkyl,

R₁' für Methyl oder eine Gruppe der Formeln



R₂' für Wasserstoff oder Methyl,

R₃' für Wasserstoff, Methyl, das durch CONH₂ oder COOMe substituiert sein kann, Ethyl, das durch OH substituiert sein kann, oder Benzyl und

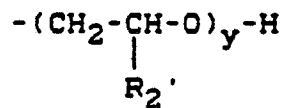
A'[⊖] für SO₄[⊖] oder SO₃[⊖] stehen, und

Me, m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und als Komponente B Verbindungen der Formel

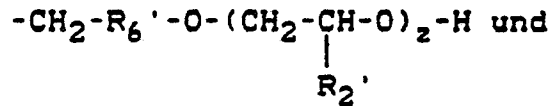


worin

R₄' für Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder die Gruppe



R₅' für die Gruppe



R₆' für -CHR₂'- oder Phenylen stehen und
X[⊖], x, y und z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte 0,1 bis 2,0 g/l des Gemisches A/B zusetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Flottenverhältnis von 1:5-25 arbeitet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure während 20 bis 60 Minuten zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure bis zu einem pH-Wert von 4,5-5 zusetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man synthetische Polyamidmaterialien mit einer Flotte von 40 bis 70 °C, Seide mit einer Flotte von 70 bis 80 °C und Wolle mit einer Flotte von 75 bis 90 °C in Berührung bringt.

9. Polyamidmaterialien, die nach dem Verfahren des Anspruchs 1 gefärbt werden.