

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 342 439  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89108065.7

51

Int. Cl.4: D06P 5/08 , D06P 1/52

22

Anmeldetag: 04.05.89

30

Priorität: 17.05.88 DE 3816699

71

Anmelder: BAYER AG

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.11.89 Patentblatt 89/47

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

64

Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

72

Erfinder: Hendricks, Udo Winfried, Dr.

Am Höhenfeld 12

D-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: Sanders, Josef, Dr.

Wolfskaul 6

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Tamer, Ergun, Dipl.-Ing.

Zedernweg 37

D-5090 Leverkusen 3(DE)

54

Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbten Textilmaterialien.

57

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von mit anionischen Farbstoffen gefärbten Textilmaterialien aus natürlichen und synthetischen Polyamiden mit quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polyurethanen.

**EP 0 342 439 A2**

**Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbten Textilmaterialien**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von mit anionischen Farbstoffen gefärbten Textilmaterialien aus natürlichen und synthetischen Polyamiden mit quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polyurethanen.

Bedruckte oder gefärbte Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden weisen oft eine ungenügende Waschechtheit, vor allem bei höherer Temperatur auf, da der gebundene Farbstoff beim Waschen teilweise gelöst wird.

Die Verwendung von Polyurethanen zur Behebung dieser Nachteile ist bekannt.

So ist aus der japanischen Patentanmeldung 54-151 689 bekannt, Mischungen von mit Hydrogensulfit blockierte Isocyanatgruppen aufweisenden Urethanharzen mit Harnstoff zur Verbesserung der Farbechtheit gefärbter Gewebe einzusetzen.

Die japanische Patentanmeldung 64-212 412 beschreibt die Verwendung dispergierter oder gelöster tertiäre Ammoniumgruppen und blockierte Isocyanatgruppen ausweisender Polyurethane zur Behandlung von Fasermaterialien.

Quaternäre Ammoniumgruppen aufweisende Polyurethane sind an sich bekannt (vgl. D. Dieterich in Houben-Weyl, Bd. E 20, Teil 2, S. 1687, Thieme-Verlag, Stuttgart 1987).

Erfindungsgemäß geeignete Polyurethane erhält man vorzugsweise durch Umsetzung von

A) tertiäre Aminogruppen und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit

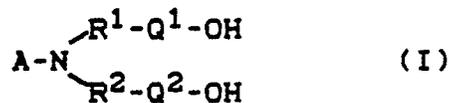
B) Polyisocyanaten

und

C) Quaternierungsmitteln.

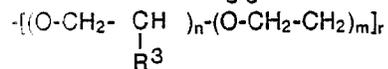
Die Polyurethane sind in Wasser löslich oder dispergierbar.

Geeignete Verbindungen A) sind insbesondere Hydroxyalkylamine der allgemeinen Formel

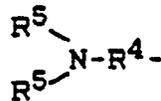


in der

Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel



A) C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl oder einen Rest der Formel



oder HO-Q<sup>1</sup>-R<sup>1</sup>-

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkylen, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl,

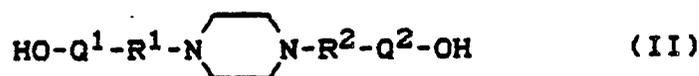
R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl oder einen Rest der Formel

HO-Q<sup>1</sup>-R<sup>1</sup>-

und

m, n und r die Zahlen 0 bis 30 bedeuten,

und Bis-(hydroxyalkyl)-piperazine der allgemeinen Formel



5 wobei die Symbole die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind N-Methyl-diethanolamin, N-Methyl-bis-(2-hydroxypropyl)-amin, N-Ethyl-diethanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Butyl-bis-(2-hydroxypropyl)-amin, N-Octadecyldiethanolamin, N-Butyl-bis-(2-hydroxybutyl)-amin, N-Butyl-bis-(3-hydroxy-2-butyl)-amin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-cyclohexylamin, N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-cyclohexylamin, N-Benzyl-diethanolamin, N-Benzyl-bis-(2-hydroxypropyl)-amin, N,N-Bis-(hydroxyethyl)- und N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-1-amino-3-dimethylaminopropan, N,N-Bis-(hydroxyethyl)- und N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-1-amino-3-diethylaminopropan, N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-propylendiamin-1,3, N,N'-Dibutyl-N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-hexandiamin-1,6, N,N'-Dicyclohexyl-N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, Tris-(2-hydroxyethyl)- und Tris-(2-hydroxypropyl)-amin, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxyethyl)- und N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, -tetramethylendiamin, -hexamethylendiamin und deren Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Beispiele für die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis-(2-hydroxypropyl)-piperazin, N,N'-Bis-(2-hydroxybutyl- $\delta$ )-piperazin und deren Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Die Verbindungen (I) können auch in Mischung mit anderen, in der Polyurethanchemie bekannten, mindestens zwei zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen D) mit den Polyisocyanaten umgesetzt werden.

Beispiele dieser Mischkomponenten D) sind u.a. aus der DE-A-28 32 253, Seiten 11 bis 20, bekannt. Sie haben Molekulargewichte zwischen etwa 60 bis 10 000. Vorzugsweise versteht man hierunter neben Amino-, Thiol- und/oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen Hydroxylgruppen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 800 und 6000. Beispielsweise sind 2 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetal, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen oder zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind, zu nennen.

Besonders bevorzugt sind Polyether, die durch Addition von einem oder mehreren Alkylenoxiden (Ethylenoxid und besonders Propylenoxid) an zwei- oder mehrwertige "Starter" (z.B. Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Formose oder Trimethylolpropan) erhalten werden, sowie Polyether, welche Polyadditionsprodukte aus Diisocyanaten aus Hydrazin und/oder Diaminen und/oder Glykolen oder Polymerisate und/oder Pfropfpolymerisate, vorzugsweise aus Styrol und Acrylnitril, dispergiert oder gelöst enthalten. Weiter geeignet sind Polyester, einschließlich Polycarbonaten, wie sie üblicherweise als Weichsegment verwendet werden. Die bevorzugten Verbindungen dieser Art haben Schmelzpunkte unterhalb von 60, vorzugsweise unterhalb von 45 °C. Bevorzugt werden Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen mit einer Funktionalität von 2.

Ebenso versteht man hierunter vorzugsweise Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 60 und 400, die mindestens zwei Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen und/oder Hydrazidgruppen aufweisen und als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel bekannt sind. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispielsweise genannt seien Ethylenglykol, Butandiol-1,4, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Trimethylolpropan, Hydrazin, Ethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3,5-Diethyl-2,4(und/oder 2,6)-diaminotoluol oder Adipinsäuredihydrazid oder ihre Gemische.

Bei der Reaktion von A) mit B) können auch Kettenabbrecher E) eingesetzt werden.

In Frage kommen beispielsweise alle monofunktionellen vorzugsweise relativ niedermolekularen (Molekulargewicht bis 400) Verbindungen mit einer gegenüber NCO reaktiven Gruppe z.B. Monoalkohole wie Methanol, n-Octanol, Isopropanol, Isooctylalkohol oder Stearylalkohol; primäre oder sekundäre Monoamine wie Ethylamin, Di-n-butylamin, Di-isopropylamin, Stearylamin, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Acetylhydrazid, Stearylhydrazid, Anilin oder Thiolverbindungen wie Octylmercaptan.

Besonders bevorzugt sind tertiäre Aminogruppen aufweisende monofunktionelle Verbindungen. Beispiele hierfür sind 1-Amino-2-diethylaminoethan, 1-Amino-3-dimethylaminopropan, 1-Amino-3-diethylaminopropan, 4-Amino-1-diethylaminopentan, ferner 2-(Dimethylamino)-ethanol, 2-Diethylaminoethanol, 2-Dibutylaminoethanol, N-Methyl-N-(2-dimethylaminoethyl)-ethanolamin, N-Methyl-N-(3-dimethylaminopropyl)-ethanolamin

min, N-Methyl-N-(2-dimethylaminoethoxyethyl)-ethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)-2-aza-bicyclo(2,2,1)-heptan, N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxyethyl)-amin sowie deren Umsetzungsprodukte mit Ethylen- und/oder Propylenoxid.

Als Ausgangskomponenten B) eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Polyisocyanate wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate. In Frage kommen beispielsweise Tetramethylendiisocyanat; Hexamethylendiisocyanat; Dekamethylendiisocyanat; 1,3-Di-(3-isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan; Cyclohexandiisocyanat-(1,4); Methylcyclohexandiisocyanat-(2,4); Methylcyclohexandiisocyanat-(2,6); 1,3-Diisocyanatocyclohexan, Gemische aus Methylcyclohexandiisocyanat-(2,4) und Methylcyclohexandiisocyanat-(2,6); Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat; 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat); 1,2-Di-(isocyanatomethyl)-cyclobutan; m- und p-Xylylendiisocyanat sowie  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- und/oder -p-xylylendiisocyanat oder -hexahydroxylylendiisocyanat. Bei cycloaliphatischen Diisocyanaten können beliebige Stereoisomere oder ihre Gemische Verwendung finden. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Isocyanate eingesetzt werden.

Bei Verwendung von drei- und mehr zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Ausgangskomponenten kann die Mitverwendung monofunktionaler Isocyanate vorteilhaft bzw. erforderlich sein. In Frage kommen beispielsweise Isocyanatomethan, -ethan, -propan, -butan, -pentan, -hexan, 6-Chlorhexylisocyanat, Stearylisocyanat oder Benzylisocyanat sowie Gemische dieser Isocyanate.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polyurethane werden die Ausgangskomponenten A) und B) sowie gegebenenfalls mitverwendete Ausgangskomponenten D) und E) nach an sich bekannten Ein- oder Mehrstufenverfahren im allgemeinen unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8:1 bis 1:1 bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise 50 bis 100 °C, in Abwesenheit oder in Gegenwart inerte Lösungsmittel wie Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methyl-pyrrolidon zur Reaktion gebracht.

Dabei können Hilfs- und Zusatzmittel üblicher Art, z.B. Wasser, Katalysatoren, oberflächenaktive Zusatzstoffe, Reaktionsverzögerer, Weichmacher oder fungistatisch oder bakterioinaktiv wirkende Substanzen, Stabilisatoren und Lichtschutzmittel mitverwendet werden.

Die anschließende Überführung der tertiären Aminogruppen in quaternäre Ammoniumgruppen erfolgt durch Umsetzung mit Quaternierungsmitteln, vorzugsweise solchen, die einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkylrest in das Molekül einführen, bei Temperaturen von 30 ° bis 120 °C, vorzugsweise 40 ° bis 80 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ketonen oder Ethern, z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran. Beispiele für Quaternierungsmittel sind Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Benzylchlorid, Ethylchlorhydrin, p-Toluolsulfonsäureester, Chloressigester und Epichlorhydrin.

Es kann vorteilhaft sein, nur einen Teil der vorhandenen tertiären Stickstoffatome zu quaternieren. Ein Teil der tertiären Stickstoffatome kann auch durch Protonierung in einen die Löslichkeit bzw. die Dispergierung in Wasser ermöglichenden kationischen Ladungszustand überführt werden. Hierzu kommen beispielsweise anorganische Säuren wie Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff-, Perchlor-, Perbrom-, Schwefel- und Phosphorsäure sowie auch organische Säuren wie Ameisen-, Essig-, Mono-, Di- und Trichloressig-, Propion-, Milch-, Methansulfon-, Benzolsulfon- oder Toluolsulfonsäure in Betracht.

Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß pro tertiäre Aminogruppe 0,5 bis 10 Äquivalente, vorzugsweise 0,7 bis 1,0 Äquivalente des Quaternierungsmittels angewendet werden. Die nicht in quaternäre Ammoniumgruppen überführten tertiären Aminogruppen werden vorzugsweise anschließend durch Zusatz einer der obengenannten anorganischen oder organischen Säuren neutralisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Nachbehandlung von Fasermaterialien mit den vorstehend beschriebenen quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Polyurethanen wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt.

Bei den zur Nachbehandlung eingesetzten Textilmaterialien kann es sich um Wolle, Seide und synthetische Polyamide wie Polymere von  $\epsilon$ -Caprolactam und Polymere aus Dicarbonsäure und Diaminen, z.B. aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin handeln. Die Textilmaterialien können in Form von Flocke, Kammzug, Garn oder Stückware vorliegen. Bevorzugt wird das Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbter Wolle angewendet. Dabei kann es sich um unchlorierte oder chlorierte oder durch eine Kunstharzvorbehandlung filzfrei ausgerüstete Wolle handeln. Besonders gute Effekte werden bei der Nachbehandlung von Färbungen auf chlorierter oder durch eine Kunstharzvorbehandlung filzfrei ausgerüsteter Wolle erhalten.

Die Chlorierung der Wolle kann nach üblichem Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich mit unterchloriger Säure oder mit Chlorisocyanurat vorgenommen werden.

Die Filzfreiusrüstung kann nach verschiedenen bekannten Verfahren erfolgen, z.B. nach dem HERCOSETT-Verfahren. Bei diesen auch als Superwash-Ausrüstung bekannten Verfahren handelt es sich um Chlorierungsverfahren und um Verfahren, bei denen die Faser mit einem Harz, z.B. einem Polyurethan-, Polyacryl-, Melamin/Polyalkylenimin/Epichlorhydrin- oder Polyamid/Epichlorhydrin-Harz behandelt wird.

5 Verfahren dieser Art sind beispielsweise beschrieben bei M. Bahra, Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie, 1964, Nr. 6, S. 519-522; G. Meier, Textilpraxis international, 1975, Heft 1, S. 76 bis 79 und Heft 3, S. 304 bis 306; R.R.D. Holt, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1975, Nr. 2, S. 38 bis 44.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polyurethane werden den Nachbehandlungsbädern vorzugsweise in Form wäßriger Lösungen zugesetzt, wobei die Mengen der Polyurethane in weiten Grenzen schwanken können.

10 Im allgemeinen hat sich ein Zusatz von 0,5 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Fasermaterialien, bewährt.

Die Nachbehandlung des Textilmaterials wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man das gefärbte Material, vorzugsweise bereits filzfrei ausgerüstete Wolle, in eine wäßrige Flotte einbringt, die die erfindungsgemäß geeigneten Kondensationsprodukte enthält und einen pH-Wert zwischen 6 und 10 aufweist. Vorzugsweise wird die Flotte durch Zusatz alkalischer Verbindungen, z.B. Ammoniak oder Soda, auf einen pH-Wert von 8 bis 10 eingestellt.

Man steigert die Temperatur des Behandlungsbades im Verlauf von 20 bis 30 Minuten auf 50° bis 80° C und läßt sie während 5 bis 30 Minuten dabei. Anschließend wird das Material mit kaltem Wasser gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet.

Die Nachbehandlung kann, wie oben beschrieben, nach dem Ausziehverfahren oder auch kontinuierlich oder halbkontinuierlich durch Foulardieren oder Sprühen mit anschließender Hitzeeinwirkung erfolgen.

Die Wirkung der erfindungsgemäß geeigneten Polyurethane mit quaternären Ammoniumgruppen kann von Fall zu Fall durch Mitverwendung von nichtionischen, kationischen oder amphoteren, grenzflächenaktiven Substanzen erhöht werden. Solche Substanzen sind beispielsweise Ethylen-und/oder Propylenoxid-Addukte von Fettaminen, die quaterniert und/oder sulfatiert sein können. Sie sind dem Fachmann als Egalisierungsmittel für Wollfarbstoffe bekannt.

Die Einsatzmenge solcher Produkte beträgt 50 bis 100 %, bevorzugt 70 bis 80 %, der Menge der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte.

30 Es wurde überraschend gefunden, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahren die Echtheitseigenschaften der gefärbten Textilmaterialien besonders die Naßechtheiten wie die Schweißechtheit nach IWS-TM 174 (Prüfmethode für alkalische Schweißechtheit) und die Waschechtheit nach IWS-TM 193 (Prüfmethode für Waschechtheit) erheblich verbessert werden, ohne daß die Reibechnen negativ beeinträchtigt werden.

Als Farbstoffe kommen die üblicherweise für das Färben von Polyamidgruppen enthaltenden Fasern verwendeten Farbstoffe, z.B. Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, die wasserlöslichmachende Gruppen wie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen oder auch Sulfonamid- oder Alkylsulfonreste enthalten können, sowie Reaktivfarbstoffe in Frage. Sie sind im Colour Index näher beschrieben. Solche Farbstoffe, die sonst gute Echtheitseigenschaften besitzen, ergeben auf filzfrei ausgerüsteten, keratinhaltigen Materialien - besonders bei tiefen Farbtönen - wenige echte Färbungen.

40 Die in den Beispielen und Herstellungsvorschriften angegebenen Teile sind, wenn nicht anders vermerkt, Gewichtsteile. Die angegebenen Farbstoffnamen beziehen sich auf die Angaben in Colour Index, 3. Auflage, Band 5 (1971).

#### 45 Beispiel 1

93,5 Teile N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-cyclohexylamin wurden in 120 Teilen Aceton gelöst und bei 50 bis 60° C tropfenweise mit 84 Teilen Hexamethylendiisocyanat versetzt und anschließend 10 Stunden bei 50 bis 60° C gerührt. IR-spektroskopisch war kein Isocyanat mehr nachweisbar.

50 Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 Teilen Aceton verdünnt und bei 40 bis 45° C tropfenweise mit 50 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Anschließend wurde 30 Minuten bei 40 bis 45° C und 2 Stunden bei 50 bis 60° C gerührt.

500 Teile Wasser wurden zugetropft und im Wasserstrahlvakuum bei 30 bis 40° C das Aceton abdestilliert.

55 Man erhielt eine klare, rotbraune Lösung mit einem Trockengehalt von 43 % und einer Viskosität von 111,6 mPa.s bei 20° C.

Beispiel 2

117 Teile N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-benzylamin wurden in 80 Teilen Aceton gelöst und mit 0,5 Teilen Zinn(II)-octoat versetzt. Dann wurden bei 50 bis 60 ° C tropfenweise 101 Teile Hexamethylen-diisocyanat hinzugefügt. Nach fünfstündigem Rühren bei 50 bis 60 ° C zeigte das IR-Spektrum keine NCO-Bande mehr.

261 Teile des Reaktionsgemischs wurden bei 40 bis 45 ° C mit 66 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Anschließend wurde mit 150 Teilen Wasser verdünnt und 2 Stunden bei 40 bis 45 ° C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit 225 Teilen 1-Methoxypropanol-2 und 213 Teilen Wasser gelöst.

Man erhielt eine klare Lösung mit einem Trockengehalt von 28 %.

Beispiel 3

47,6 Teile N-Methyldiethanolamin und 0,15 Teile Zinn(II)-octoat wurden in 160 Teilen Aceton gelöst und bei 50 bis 60 ° C mit 67,2 Teilen Hexamethylen-diisocyanat tropfenweise versetzt. Nach fünfstündigem Rühren bei 50 bis 60 ° C ließen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 Teilen Propandiol-1,2 und 46 Teilen Benzylchlorid versetzt und bei 50 bis 60 ° C 2 Stunden gerührt. Nach dem Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum wurde 2 Stunden bei 80 bis 90 ° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 150 Teilen Wasser verdünnt. Im Wasserstrahlvakuum wurden ca. 150 Teile Destillat abdestilliert, um eventuelle Reste Benzylchlorid und Aceton zu entfernen.

Man erhielt 385 Teile eines gelblichen klaren Reaktionsproduktes mit einem Trockengehalt von 57 %.

Beispiel 4

93,5 Teile N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-cyclohexylamin wurden mit 80 Teilen Aceton vermischt und bei 50 bis 60 ° C mit 87 Teilen eines Gemischs aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Gewichtsverhältnis 65:35) tropfenweise versetzt. Anschließend wurde 4 Stunden bei 55 bis 60 ° C gerührt bis IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren.

208 Teile des Reaktionsgemischs wurden mit 100 Teilen Aceton verdünnt und bei 40 bis 50 ° C mit 50 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Minuten wurde mit 200 Teilen Wasser versetzt und 2 Stunden bei 50 bis 60 ° C gerührt.

Nach dem Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit 180 Teilen Propandiol-1,2 und 20 Teilen Wasser vermischt.

Man erhielt eine klare Lösung mit einem Trockengehalt von 47 % und einer Viskosität von 698 mPa.s bei 20 ° C.

Beispiel 5

97,5 Teile N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-benzylamin wurden mit 100 Teilen Aceton vermischt und bei 50 bis 60 ° C mit 87 Teilen eines Gemischs aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Gewichtsverhältnis 65:35) tropfenweise versetzt. Nach vierstündigem Rühren ließen sich im IR-Spektrum keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen.

224 Teile des Reaktionsgemischs wurden mit 100 Teilen Aceton verdünnt und bei 40 bis 50 ° C mit 49 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei 40 bis 50 ° C wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und noch 2 Stunden bei 50 bis 60 ° C gerührt.

Nach dem Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit 230 Teilen Propandiol-1,2, 70 Teilen Eisessig und 44 Teilen Wasser gelöst. Man erhielt eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40 % und einer Viskosität von 107 mPa.s bei 20 ° C.

Beispiel 6

65,4 Teile N,N-Dimethyl-N',N'-bis-(2-hydroxypropyl)-1,3-propandiamin wurde bei 70 bis 80 ° tropfenweise mit 48,4 Teilen Hexamethylen-diisocyanat versetzt und anschließend 3 Stunden bei 90 bis 100 ° gerührt.

Anschließend wurden 120 Teile 1,2-Propandiol zugesetzt und bei 70 bis 80° 38 Teile Benzylchlorid zugegeben. Nach sechsstündigem Rühren bei 70 bis 80° wurde mit 250 Teilen Wasser verdünnt. Im Wasserstrahlvakuum wurden bei 50 bis 60° zur Entfernung nichtumgesetzter Anteile ca. 100 Teile Destillat abgenommen.

5 Man erhielt eine klare gelbliche Lösung mit einem Trockengehalt von 45 %.

Nach Verdünnung auf eine Konzentration von 25 % wurde eine Viskosität von 13,6 mPa.s bei 20° gefunden.

#### 10 Beispiel 7

81 Teile N,N'-Bis-(2-hydroxypropyl)-piperazin wurden in 150 Teilen Aceton gelöst, mit 0,1 Teilen Zinn-(II)-octoat und anschließend bei 50 bis 55° mit 64 Teilen Hexamethylendiisocyanat versetzt. Nach fünfständigem Rühren bei 50 bis 60° wurde mit 100 Teilen 1,2-Propandiol versetzt und bei 80 bis 90° das  
15 Aceton abdestilliert. 63 Teile Benzylchlorid wurden zugesetzt und die Mischung 5 Stunden bei 80 bis 90° gerührt. Nach der Verdünnung mit 300 Teilen Wasser wurde mit ca. 5 Teilen Essigsäure auf pH 5 gestellt. Im Wasserstrahlvakuum wurden bei 70 bis 80° ca. 100 Teile Destillat abdestilliert, um flüchtige Anteile zu entfernen. Nach Zusatz von 160 Teilen Wasser erhielt man eine rötlich gefärbte Lösung mit einem Trockengehalt von 51 %.

20 Nach Verdünnung mit Wasser auf eine Konzentration von 40 % wurde eine Viskosität von 55,9 mPa.s gefunden.

#### Beispiel 8

25 143 Teile Polyethertetraol der OH-Zahl 224 (mittleres Molgewicht: 1000), das durch Addition von zunächst Propylenoxid (PO) und anschließend Ethylenoxid (EO) im Gewichtsverhältnis 55:45 an Ethylendi-amin hergestellt wurde, versetzt man bei Raumtemperatur (RT) mit 76 Teilen Hexadecylisocyanat und rührt  
30 2 Stunden bei 80° C nach. Nach Zugabe von 34 Teilen Hexamethylendiisocyanat (HDI) rührt man eine weitere Stunde bei 80° C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 25 Teilen N,N- Bis-(dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxypropyl)-amin versetzt und solange bei 80° C gerührt bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisbar ist. Hierauf gibt man 56 Teile Benzylchlorid zu und erhitzt weitere 3 Stunden auf 90° C. Die resultierende, auf 60° C abgekühlte Schmelze wird in 779 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Man erhält ein hellbraunes, schwach trübes Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

35 pH: 7,3

Viskosität: 640 mPa.s/50° C

#### Beispiel 9

40 178,5 Teile Polyetherdiol der OH-Zahl 158 (mittleres Molgewicht: 709), das durch Addition von zunächst PO und anschließend EO im Gewichtsverhältnis 80:20 an Stearylamin hergestellt wurde, versetzt man bei RT mit 63 Teilen HDI und rührt 3 Stunden bei 90° C. Nach Zugabe von 22,3 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol wird solange bei 90° C nachgerührt bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisbar ist.  
45 Hierauf tropft man bei 40° C 57,2 Teile Dimethylsulfat über 30 Minuten zu, erhitzt eine weitere Stunden auf 80° C und löst die resultierende Schmelze in 748,8 Teilen entmineralisiertem Wasser. Man erhält ein gelbliches, fast klares Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

pH: 6,6

Viskosität: 420 mPa.s/25° C

50

#### Beispiel 10

119 Teile Polyetherdiol der OH-Zahl 158 (mittleres Molgewicht: 709), das durch Addition von zunächst  
55 PO und anschließend EO im Gewichtsverhältnis 80:20 an Stearylamin hergestellt wurde, versetzt man bei RT mit 72,8 Teilen HDI und rührt Stunden bei 80° C nach. Nach Zugabe von 19,8 Teilen N-Methyldiethanolamin rührt man eine weitere Stunde bei 80° C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 17,8 Teilen Dimethylaminoethanol versetzt und solange bei 80° C weitergerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat

mehr nachweisbar ist. Hierauf gibt man 65,4 Teile Benzylchlorid zu und erhitzt weitere 3 Stunden auf 90 ° C. Die resultierende Schmelze wird bei 60 ° C in 688 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Man erhält ein gelbliches, fast klares Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

pH: 5,2

5 Viskosität: 3700 mPa.s/25 ° C

#### Beispiel 11

10 100 Teile Polyetherdiol der OH-Zahl 224 (mittleres Molgewicht: 500) das durch Addition von zunächst PO und anschließend EO im Gewichtsverhältnis 80:20 an Benzylamin hergestellt wurde, 94 Teile HDI, 24 Teile N-Methyldiethanolamin, 37 Teile Diethylaminoethanol (anstelle von Dimethylaminoethanol) und 66 Teile Benzylchlorid werden analog Beispiel 8 umgesetzt und in 749 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Man erhält ein hellbraunes, fast klares Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

15 pH: 6,8

Viskosität: 340 mPa.s/25 ° C

#### Beispiel 12

20 100 Teile Polyetherdiol der OH-Zahl 224 (mittleres Molgewicht: 500), das durch Addition von PO an N-Methyldiethanolamin hergestellt wurde, 94 Teile HDI, 24 Teile N-Methyldiethanolamin, 45 Teile 95 %iges 2-(2-Dimethylaminoethoxy)-ethanol (anstelle von Dimethylaminoethanol) und 66 Teile Benzylchlorid werden analog Beispiel 8 umgesetzt und in 766 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Man erhält ein hellbraunes, schwach trübes Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

25 pH: 8,2

Viskosität: 34 mPa.s/25 ° C

#### Beispiel 13

30 125 Teile des in Beispiel 12 beschriebenen Polyetherdiols der OH-Zahl 224 werden bei RT mit 59 Teilen HDI versetzt und 3 Stunden bei 80 ° C nachgerührt. Nach Zugabe von 43 Teilen N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxypropyl)-amin wird solange bei 80 ° C weitergerührt bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachweisbar ist. Hierauf gibt man 75 Teile Benzylchlorid zu und erhitzt weitere 3 Stunden auf 90 ° C. Die resultierende Schmelze wird bei 60 ° C in 705 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Man erhält ein gelbliches, fast klares Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 %.

35 pH: 8,0

Auslaufviskosität: 14 s (4 mm-Fordbecher/25 ° C)

40

#### Beispiel 14

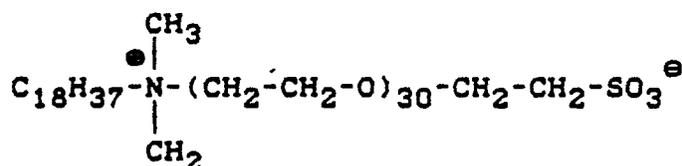
45 Garne aus Wolle, die mit Hercosett 57 "Superwash" ausgerüstet wurden (Chlorierung und Behandlung mit einem Adipinsäure/Diethylentriamin-Epichlorhydrin-Umsetzungsprodukt), werden im Flottenverhältnis von 1:20 bei Raumtemperatur während 15 Minuten mit einer Färbeflotte behandelt, die im Liter

1,0 g des Farbstoffes C.I. Acid Blue 49 (= Nr. 62 095)

2,0 g Natriumsulfat kalz.

1,5 g Essigsäure (40 %)

50 0,5 g des Egalisierhilfsmittels der Formel



55

enthält.

Man erhitzt das Färbebad innerhalb von 60 Minuten zum Kochen und färbt während 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Färbung gespült und bei 50 °C während 30 Minuten mit einer Flotte nachbehandelt, die im Liter

- 5 1,6 des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 1 und  
4,0 g Natriumsulfat kalz.

enthält und mit Ammoniaklösung auf pH 7,5 bis 8,0 eingestellt ist, wobei kein Ausbluten der Färbung auftritt. Dann wird die Färbung gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet.

- 10 Die Echtheitsprüfungen zeigen, daß das Echtheitsniveau durch die Nachbehandlung wesentlich verbessert wird, so daß die IWS-Spezifikationen (IWS-TM 193, IWS-TM 174) erreicht sind; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

#### Beispiel 15

15

Man färbt die HERCOSETT-ausgerüsteten Wollgarne wie in Beispiel 14 beschrieben und behandelt sie anschließend bei 50 °C während 30 Minuten mit einer Flotte, die im Liter

2,0 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 8 und  
4,0 g Natriumsulfat kalz.

- 20 enthält und mit Ammoniaklösung auf pH 7,5 bis 8,0 eingestellt ist, wobei kein Ausbluten der Färbung auftritt. Anschließend wird die Färbung gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet.

Man erhält auf diese Weise eine wesentliche Verbesserung der Echtheitseigenschaften der Färbung; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

25

#### Beispiel 16

Wolkammzüge, die vorher mit HERCOSETT 57 ausgerüstet wurden, werden in einem Flottenverhältnis von 1:10 bei Raumtemperatur in ein Färbebad eingebracht, das im Liter

- 30 1 g des Farbstoffes C.I. Acid Red 296 (= Nr. 15 575)  
1 g Natriumsulfat kalz.

2,5 g Essigsäure (60 %)

0,6 g des in Beispiel 14 verwendeten Egalisierungsmittels

- 35 enthält. Anschließend wird die Färbeflotte innerhalb von 30 Minuten zum Kochen erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Spülen wird die Färbung bei 50 °C während 30 Minuten mit einer Flotte nachbehandelt, die im Liter

2,5 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 2 und  
4,0 g Natriumsulfat kalz.

enthält und mit Ammoniaklösung auf pH 7,5 bis 8,0 gestellt ist, wobei kein Ausbluten der Färbung auftritt.

- 40 Anschließend wird die Färbung gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet. Die Färbung weist ein wesentlich erhöhtes Echtheitsniveau auf; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

#### Beispiel 17

Auf Spulen aufgewickelter, filzfrei ausgerüstetes Wollgarn wird in einem Flottenverhältnis von 1:15, wie in Beispiel 14 beschrieben, gefärbt, jedoch unter Verwendung einer Färbeflotte, die im Liter

1,6 g des Farbstoffes C.I. Acid Green 50 (= C.I. 44 090)

- 50 0,75 g Natriumsulfat kalz.

2,0 g Essigsäure (60 %)

0,5 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Methyl-stearylamin und 30 Mol Ethylenoxid

enthält.

Die Nachbehandlung erfolgt wie in Beispiel 14 beschrieben. Die so erhaltene Färbung weist sehr gute

- 55 Echtheitseigenschaften auf, dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

#### Beispiel 18

Mit HERCOSETT 57 ausgerüstete Wollgarnstränge werden bei Raumtemperatur im Flottenverhältnis 1:25 in einer Färbeflotte eingebracht, die im Liter

1,2 g des roten Farbstoffes der FR-PS 1 389 345, Beispiel 1

2,0 g Natriumsulfat kalz.

5 2,0 g Essigsäure (60 %)

0,4 g eines Hilfsmittelgemisches bestehend aus 50 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Methyl-stearylamin und 20 Mol EO und 50 Teilen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Ethyl-stearylamin und 35 Mol EO

enthält. Man verfährt sowohl beim Färben als auch beim Nachbehandeln wie in Beispiel 14 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß man die Nachbehandlung mit

1,2 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 4

durchführt.

Auch hierbei erzielt man eine wesentliche Verbesserung der Echtheitseigenschaften der Färbung; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

15

#### Beispiel 19

Wollkammzug, der vorher wie üblich vorchloriert wurde, wird in einem Flottenverhältnis von 1:10 wie in Beispiel 14 beschrieben gefärbt und nach dem Spülen in einer Flotte bei 50 °C während 5 Minuten nachbehandelt, die

4,8 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 12

enthält. Anschließend wird der pH-Wert des Behandlungsbades durch Zusatz von Ammoniaklösung auf ca. 7,5 bis 8,0 eingestellt. Die Färbung wird weitere 25 Minuten bei 50 °C behandelt.

25 Anschließend wird der Kammzug gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet.

Die Echtheitsprüfungen zeigen, daß das Echtheitsniveau durch die Nachbehandlung wesentlich verbessert wurde, so daß die IWS-Spezifikationen (IWS-TM 193 und IWS-TM 174) erreicht sind; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

30

#### Beispiel 20

Auf Spulen aufgewickeltes, filzfrei ausgerüstetes Wollgarn wird in einem Flottenverhältnis von 1:12, wie in Beispiel 14 beschrieben, gefärbt, jedoch unter Verwendung einer Färbeflotte, die im Liter

35 1,0 g des Farbstoffes C.I. Acid Green 50 (= C.I. 44 090)

1,0 g Natriumsulfat kalz.

2,0 g Essigsäure (60 %)

0,5 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol N-Methyl-stearylamin und 30 Mol Ethylenoxid

enthält.

40 Die Nachbehandlung erfolgt wie in Beispiel 14 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß man die Nachbehandlung mit

3,2 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 11

durchführt. Die so erhaltene Färbung weist sehr gute Echtheitseigenschaften auf; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

45

#### Beispiel 21

Wollkammzüge, die vorher mit HERCOSETT 57 ausgerüstet wurden, werden in einem Flottenverhältnis von 1:10 bei Raumtemperatur in ein Färbbad eingebracht, das im Liter

50 1 g des Farbstoffes C.I. Acid Red 296 (= Nr. 15 675)

1 g Natriumsulfat kalz.

2,5 g Essigsäure (60 %)

0,6 g des in Beispiel 14 verwendeten Egalisierhilfsmittels

55 enthält. Anschließend wird die Färbeflotte innerhalb von 60 Minuten zum Kochen erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Spülen wird die Färbung bei 50 °C während 30 Minuten mit einer Flotte nachbehandelt, die im Liter

3,5 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 13

enthält und mit Ammoniaklösung auf pH 7,5 bis 8,0 gestellt ist, wobei kein Ausbluten der Färbung entsteht. Anschließend wird die Färbung gespült, mit Essigsäure abgesäuert, entwässert und getrocknet. Die Färbung weist ein wesentlich erhöhtes Echtheitsniveau auf als das der nicht nachbehandelten Färbung; dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

5

### Ansprüche

1. Verfahren zur Nachbehandlung von mit anionischen Farbstoffen gefärbten Textilmaterialien aus Polyamiden mit quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden Polyurethanen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane durch Umsetzung von A) tertiäre Aminogruppen und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit

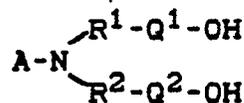
B) Polyisocyanaten

15 und

C) Quaternierungsmitteln erhältlich sind.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Polyurethane als Komponente A) Hydroxylalkylamine der allgemeinen Formeln

20



25

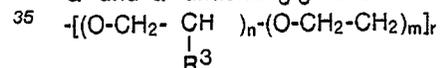
oder

30



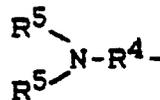
verwendet werden, worin

Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel



A C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl oder einen Rest der Formel

40



45 oder HO-Q<sup>1</sup>-R<sup>1</sup>-

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkylen, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl,

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl oder einen Rest der Formel

HO-Q<sup>1</sup>-R<sup>1</sup>-

50 und

m, n und r die Zahlen 0 bis 30 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Polyurethane als Komponente B) aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Diisocyanate verwendet werden.

55 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in Mischung mit anderen in der Polyurethanchemie üblichen, mindestens zwei zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen D) eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A) und B) in Gegenwart von Kettenabbruchern E) umgesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A) und B) und gegebenenfalls D) und/oder E) unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8:1 bis 1:1 bei 20 bis 150 °C umgesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Quaternierung pro tertiäre Aminogruppe des Additionsproduktes 0,7 bis 1,0 Äquivalente Quaternierungsmittel umgesetzt werden und gegebenenfalls die restlichen tertiären Aminogruppen durch Behandlung mit Säuren protoniert werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamid Wolle nachbehandelt wird.  
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamid filzfrei ausgerüstete Wolle nachbehandelt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55