

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 342 439 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.01.94**

(51)

Int. Cl.⁵: **D06P 5/08, D06P 1/52**

(21)

Anmeldenummer: **89108065.7**

(22)

Anmeldetag: **04.05.89**

(54)

Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbten Textilmaterialien.

(30)

Priorität: **17.05.88 DE 3816699**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.89 Patentblatt 89/47

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
19.01.94 Patentblatt 94/03

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(56)

Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 303 034
GB-A- 2 006 279
GB-A- 2 093 076

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 6, 10
Februar 1986, Columbus, Ohio, USA "Dyeing
of fabrics with high color yield", Seite 77

(73)

Patentinhaber: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(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)

EP 0 342 439 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 62-212 412 beschreibt die Verwendung dispergierter oder gelöster tertiäre Ammoniumgruppen und blockierte Isocyanatgruppen aufweisender 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

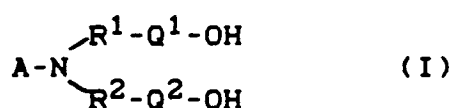
B) Polyisocyanaten

und

C) Quaternierungsmitteln.

Die Polyurethane sind in Wasser löslich oder dispergierbar.

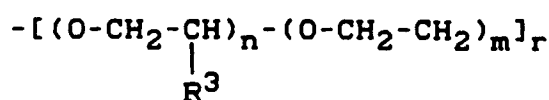
Geeignete Verbindungen A) sind insbesondere Hydroxyalkylamine der allgemeinen Formel



in der

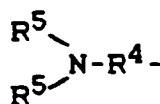
Q^1 und Q^2

unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel



A

C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Aralkyl oder einen Rest der Formel

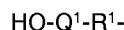


oder

$\text{HO}-\text{Q}^1-\text{R}^1-$

R^1 , R^2 und R^4
 R^3
 R^5

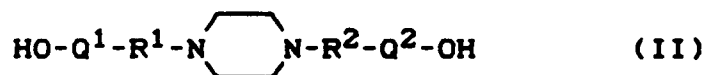
unabhängig voneinander C_2 - C_6 -Alkylen, C_5 - C_8 -Cycloalkylen oder C_7 - C_9 -Aralkylen, Wasserstoff oder Methyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Aralkyl oder einen Rest der Formel



und

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

5 und Bis-(hydroxyalkyl)-piperazine der allgemeinen Formel



10

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.

25 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- δ)-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.

30 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, Polyacetale, 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, 45 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-Dimethylpropanediol, Trimethylolpropan, Hydrazin, Ethylendiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3,5-Diethyl-2,4(und/oder 2,6)-diaminotoluol oder Adipinsäuredihydrazid oder ihre Gemische.

55 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, 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 zerewitinoeffektive Wasserstoffatome aufweisenden Ausgangskomponenten kann die Mitverwendung monofunktioneller 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 bakteriostatisch 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 C₁-C₄-Alkylrest oder einen C₇-C₉-Aralkylrest in das Molekül einführen, bei Temperaturen von 30 ° bis 120 °C, vorzugsweise 40 ° bis 80 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösemitteln wie Alkoholen, Ketonen oder Ethern, z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran. Beispiele für Quaternierungsmittel sind Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Benzylchlorid, Ethylenchlorhydrin, 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 ϵ -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.

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.

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.

Es wurde überraschend gefunden, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens die Echtheitseigenschaften der gefärbten Textilmaterialien besonders die Naßecheiten 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 Reibecheiten 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.

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).

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.

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.

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

Beispiel 2

5

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.

10 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 %.

15 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

20 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.

25 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

30 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

35 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.

40

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)

45 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.

50 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

55

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 zugetropft. Nach sechsständigem 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 eine 20° gefunden.

Beispiel 7

10

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 Hexamethyldiisocyanat versetzt. Nach fünfständigem Rühren bei 50 bis 60° wurde mit 100 Teilen 1,2-Propandiol versetzt und bei 80 bis 90° das 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 %.

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

Beispiel 8

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 2 Stunden bei 80°C nach. Nach Zugabe von 34 Teilen Hexamethyldiisocyanat (HDI) rührt man eine weitere Stunde bei 80°C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 25 Teilen N,N-Bis-(dimethylamino-propyl)-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 %.

pH: 7,3

Viskosität: 640 mPa.s/50°C

Beispiel 9

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. 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

Beispiel 10

119 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 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

Viskosität: 3700 mPa.s/25 °C

Beispiel 11

- 5 100 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 %.
- 10 pH: 6,8
Viskosität: 340 mPa.s/25 °C

Beispiel 12

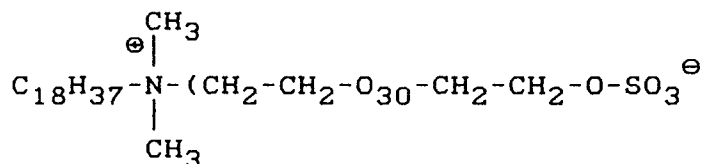
- 15 100 Teile Polyetherdiol der OH-Zahl 224 (mittleres Molgewicht: 500), das durch Addition von PO an N-Methyldiethanolamin hergestellt wurde, 94 Teile HDI, 24 Teile N-Methyldiethanolamin, 45 Teile 95 %iges 2-(2-Dimethylaminoethoxy)-ethanol (anstelle von Dimethylaminoethanol) und 66 Teile Benzylchlorid 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 %.
- 20 pH: 8,2
Viskosität: 34 mPa.s/25 °C

Beispiel 13

- 25 125 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 %.
- 30 pH: 8,0
Auslaufviskosität: 14 s (4 mm-Fordbecher/25 °C)

Beispiel 14

- 35 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
- 40 1,0 g des Farbstoffes C.I. Acid Bue 49 (Nr. 62 095)
2,0 g Natriumsulfat kalz.
1,5 g Essigsäure (40 %)
0,5 g des Egalisierhilfsmittels der Formel



enthält.

- Man erhitzt das Färbegrad 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
- 55 Flotte nachbehandelt, die im Liter
1,6 g 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.

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.

5

Beispiel 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

10 2,0 g des Reaktionsproduktes gemäß Beispiel 8 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. 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.

15

Beispiel 16

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

20

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

25

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.

30

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

35

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)

40

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 Echtheitseigenschaften auf, dies geschieht ohne Verschlechterung der Reibechtheit.

45

Beispiel 18

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

50

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

2,0 g Natriumsulfat kalz.

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

55

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.

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.

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.

Beispiel 20

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

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.

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.

Beispiel 21

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

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

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.

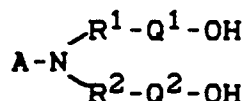
Patentansprüche

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

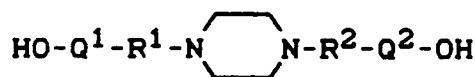
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane durch Umsetzung von A) tertiäre Aminogruppen und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit

B) Polyisocyanaten
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

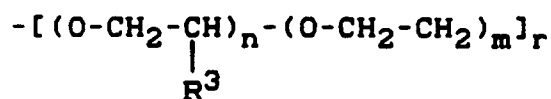


oder

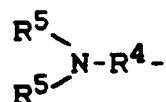


verwendet werden, worin

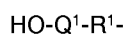
Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander einen Rest der allgemeinen Formel



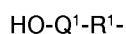
A C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Aralkyl oder einen Rest der Formel



oder



R^1 , R^2 und R^4 unabhängig voneinander C_2 - C_6 -Alkylen, C_5 - C_8 -Cycloalkylen oder C_7 - C_9 -Aralkylen,
 R^3 Wasserstoff oder Methyl,
 R^5 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Aralkyl oder einen Rest der Formel



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.

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

5 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A) und B) in Gegenwart von Kettenabbrechern 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.

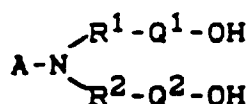
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamid filzfri ausgerüstete Wolle nachbehandelt wird.

Claims

1. Process for after-treatment of anionically dyed polyamide textile materials by means of polyurethanes containing quaternary ammonium groups.

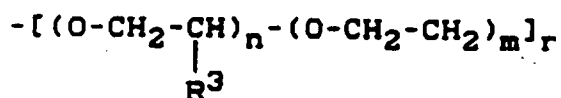
2. Process according to Claim 1, characterized in that the polyurethanes are obtainable by reaction of
A) compounds containing tertiary amino groups and at least two hydroxyl groups
with
B) polyisocyanates
and
C) quaternizing agents.

3. Process according to Claim 2, characterized in that the component A) used in the preparation of the polyurethanes comprises hydroxyalkylamines of the general formulae

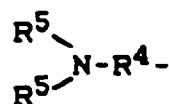


in which

Q¹ and Q², independently of one another, denote a radical of the general formula



A denotes C₁-C₁₈-alkyl, C₅-C₈-cycloalkyl, C₇-C₉ aralkyl or a radical of the formula



5

or

HO-Q¹-R¹-

10

R¹, R² and R⁴, independently of one another, denote C₂-C₆-alkylene, C₅-C₈-cycloalkylene or C₇-C₉-aralkylene,

R³ denotes hydrogen or methyl,

15

R⁵ denotes C₁-C₁₈-alkyl, C₅-C₈-cycloalkyl, C₇-C₉-aralkyl or a radical of the formula

HO-Q¹-R¹-

and

20

m, n and r denote a number from 0 to 30.

4. Process according to Claim 2, characterized in that the component B) used in the preparation of the polyurethanes comprises aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic polyisocyanates, in particular aliphatic diisocyanates.

25

5. Process according to Claim 2, characterized in that component A) is used in a mixture with other compounds D) which are customary in polyurethane chemistry and contain at least two Zerewitinoffactive hydrogen atoms.

30

6. Process according to Claim 2, characterized in that A) and B) are reacted in the presence of chain-terminating agents E).

7. Process according to Claim 2, characterized in that A) and B) and, if present, D) and/or E) are reacted, while maintaining an equivalent ratio of isocyanate groups to groups which are reactive towards isocyanate groups of 0.8:1 to 1:1, at 20 to 150 °C.

35

8. Process according to Claim 2, characterized in that in the quaternization 0.7 to 1.0 equivalent of quaternizing agent is used per tertiary amino group of the addition product and any remaining tertiary amino groups are protonated by treatment with acids.

40

9. Process according to Claim 1, characterized in that the polyamide which is after-treated is wool.

10. Process according to Claim 1, characterized in that the polyamide which is after-treated is wool with a non-felting finish.

45

Revendications

1. Procédé pour le traitement complémentaire de matières textiles en polyamides teintées par des colorants anioniques par des polyuréthannes contenant des groupes ammonium quaternaires.

50

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les polyuréthannes sont obtenus par réaction de

A) des composés contenant des groupes amino tertiaires et au moins deux groupes hydroxy, avec

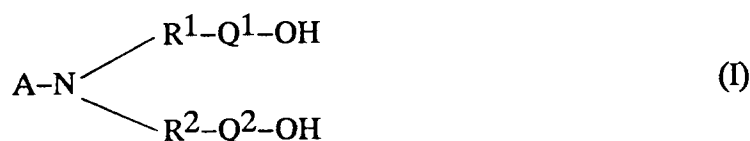
55

B) des polyisocyanates

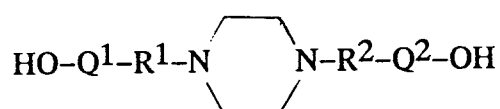
et

C) des agents quaternisants.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, à la préparation des polyurétyannes, on utilise en tant que composant A) des hydroxyalkylamines de formules générales

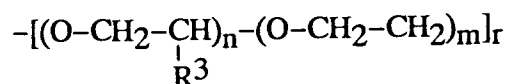


ou

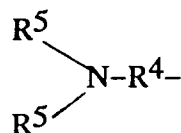


dans lesquelles

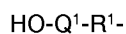
Q¹ et Q² représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe de formule générale



A représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aralkyle en C₇-C₉ ou un groupe de formule



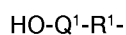
ou



R¹, R² et R⁴ représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un groupe alkylène en C₂-C₆, cycloalkylène en C₅-C₈ ou aralkylène en C₇-C₉,

R³ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R⁵ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aralkyle en C₇-C₉ ou un groupe de formule



et

m, n et r sont des nombres allant de 0 à 30.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, à la préparation des polyuréthannes, on utilise en tant que composant B), des polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques, en particulier des diisocyanates aliphatiques.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composant A) est mis en oeuvre en mélange avec d'autres composés D), usuels dans la chimie des polyuréthannes, contenant au moins deux atomes d'hydrogène actifs selon Zerewitinoff.
- 5 6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir A) et B) en présence de coupeurs de chaîne E).
7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir A) et B) et le cas échéant D) et/ou E) en maintenant un rapport de 0,8:1 à 1:1 entre les équivalents de groupes isocyanate et les
10 équivalents de groupes réactifs avec les groupe isocyanate, à des températures de 20 à 150 ° C.
8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, à la quaternisation, on fait réagir de 0,7 à 1,0 équivalent d'agent quaternisant par groupe amino tertiaire du produit d'addition et le cas échéant on protonise les groupes amino tertiaires restants par traitement à l'aide d'acides.
15
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyamide soumis au traitement est la laine.
10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyamide soumis au traitement est de la laine ayant subi un apprêtage antifeutrant.
20

25

30

35

40

45

50

55