

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 569 793 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93106986.8**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 1/673, D06P 1/651,
D06P 3/24**

(22) Anmeldetag: **29.04.93**

(30) Priorität: **12.05.92 DE 4215589**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.93 Patentblatt 93/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Rohr, Jürgen, Dipl.-Ing.
Birkenweg 9**

W-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: **Riegels, Martin, Dr.
Kalstert 129**

W-4010 Hilden(DE)

Erfinder: **Lohmann, Sylvia
Am Teich 2**

W-3254 Emmerthal(DE)

(54) **Färbeverfahren von Polyamiden in Gegenwart von Mangan (II) Salzen.**

(57) Das neue Verfahren zum Färben von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen, bei dem dem Färbebad geringe Mengen an Metallsalzen zugesetzt werden, liefert Färbungen mit einer um bis zu drei Noten verbesserten Lichtechtheit.

EP 0 569 793 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen, welches Färbungen mit verbesserter Lichtechtheit liefert.

Für die meisten textilen Verwendungszwecke müssen Polyamidfasern mattiert sein, was technisch durch den Zusatz von Titandioxidpigmenten erreicht wird.

Es ist jedoch allgemein bekannt, daß sich die Anwesenheit von Titandioxid in der Polyamidfaser nachteilig auf deren Fotostabilität auswirkt. Je stärker eine Faser pigmentiert ist, desto weniger lichtbeständig ist sie. Aus der Literatur sind Bemühungen bekannt, die Lichtbeständigkeit von ungefärbten Polyamidfasern entweder durch den Spinnmassenzusatz von Metallionen wie z.B. Mn^{2+} , Cu^{+} , Cu^{2+} oder Co^{2+} oder durch die Oberflächenbehandlung der Polyamidfaser zu verbessern (Textilveredelung 20, Nr. 11 (1985), 346 und JP 57 089 664).

Weiterhin wurden Versuche unternommen, die Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamid zu verbessern, indem man dem Färbebad Kupfer(II)-Salze zusetzte (Textilveredelung 20, loc.cit.). Wegen mangelnder Faseraffinität der Kupferionen ist hierbei ein hoher Überschuß an Kupfer(II)-Salz erforderlich. Eine bessere Faseraffinität weisen organische Kupferkomplexverbindungen auf. Es ist bekannt, solche Kupferkomplexverbindungen, insbesondere solche von Diazomettinderivaten, dem Färbebad zur Verbesserung der Lichtechtheit der Färbung zuzusetzen (Textilveredelung 24, Nr. 5 (1989), 182).

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren sind jedoch nicht in allen Anforderungen zufriedenstellend. Insbesondere beim Färben von Polyamidmikrofasern, die einen hohen Mattierungsgrad aufweisen, konnten bisher mit Säurefarbstoffen, bei den für diese Farbstoffe notwendigen sauren pH-Werten nur Färbungen von unzureichender Lichtechtheit erhalten werden.

Die aus dem Stand der Technik bekannten organischen Kupferkomplexe zeigen beim Färben mit Säurefarbstoffen kaum oder gar keine Verbesserung der Lichtechtheit der erhaltenen Färbung.

Da mit Säurefarbstoffen auf Polyamid besonders tiefe Farbtöne erzielt werden können, bestand also das Bedürfnis nach einem Färbeverfahren für Säurefarbstoffe, welches Färbungen von verbesserter Lichtechtheit liefert.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad geringe Mengen an Nickel-, Zink-, Kobalt-, Zirkon- oder Mangan-Salzen zugesetzt werden. Überraschenderweise zeigen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Färbungen eine verbesserte Lichtechtheit.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Färben von Polyamidfasern mit einer Faserstärke von 0,6 bis 3 dtex, insbesondere von ultratiefmatten Mikrofasern mit einer Faserstärke von 0,6 bis 1,2 dtex. Ultratiefmatte Polyamidfasern enthalten im allgemeinen bis zu 2 % Titandioxidpigmente. Die Teilchengröße der eingesetzten Pigmente beträgt im allgemeinen 0,1 bis 1 μm .

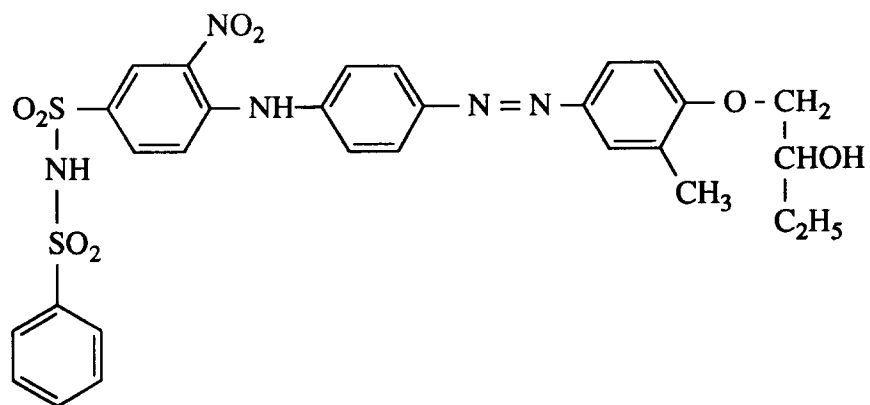
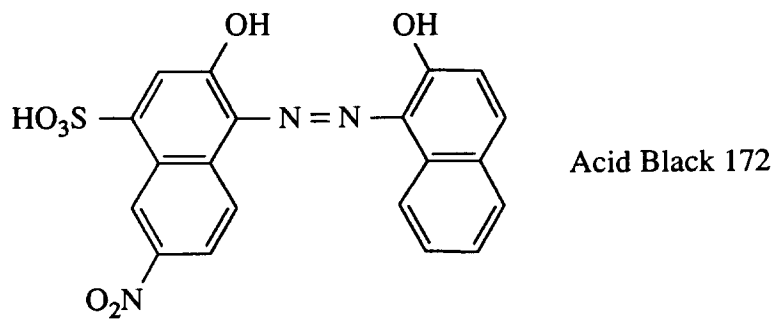
Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Prinzip alle anorganischen und organischen Salze, wie z.B. Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate, Phosphate, Formiate, Oxalate oder Lactate der genannten Metalle geeignet. Vorzugsweise werden organische Mangan(II)-Salze wie insbesondere Manganacetat eingesetzt. Die genannten Metallsalze werden bevorzugt während des Färbevorgangs dem Färbebad in Mengen von 0,1 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 g/l, zugesetzt.

Die genannten Metallsalze können auch in beliebiger Mischung miteinander sowie im Gemisch mit Cu(I)- und Cu(II)-Salzen eingesetzt werden.

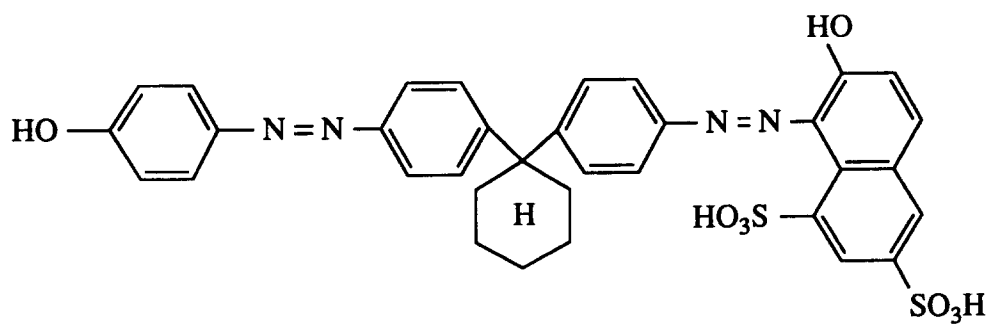
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Säurefarbstoffe sind Azo-, Anthrachinon- und Metallkomplex-Farbstoffe oder deren Kombinationen, die im sauren pH-Bereich zur Baderschöpfung unter pH 6 gefärbt werden müssen.

Beispielsweise seien genannt:

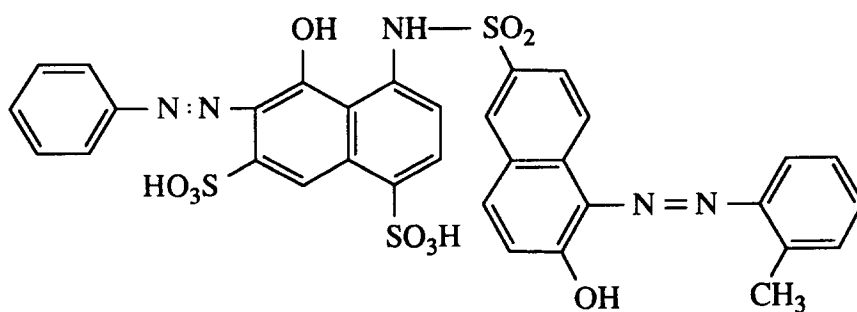
Cr-Komplex von



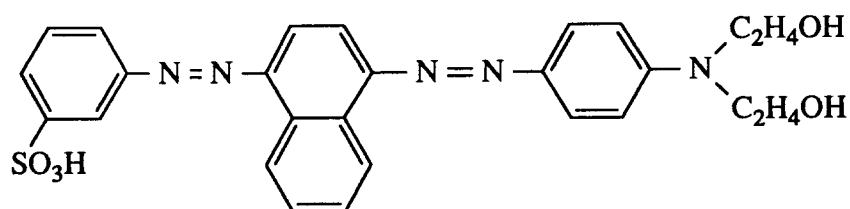
Acid Yellow 242



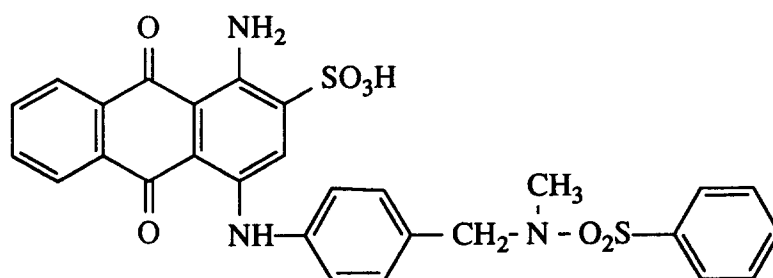
15 Acid Orange 33



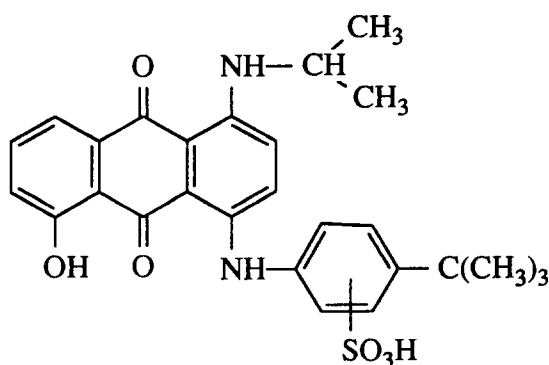
30 Acid Red 158



45 Acid Red 299



Acid Blue 264



Acid Blue 290

Die Färbung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im allgemeinen unter den für Färbungen auf Polyamid mit Säurefarbstoffen üblichen Bedingungen, d.h. bei einer Temperatur von 85 bis 110 °C und einem pH-Wert unterhalb von 6, vorzugsweise zwischen 4,0 und 6.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Färbebad ein Komplexbildner zugesetzt, der befähigt ist, mit den genannten Metallionen einen Komplex zu bilden. Als Komplexbildner kommen beispielsweise in Frage:

Gluconsäure; Polyaminopolycarbonsäuren; Phosphorverbindungen wie Tripolyphosphate, ortho-Phosphate, Phosphonsäure, Phosphono-alkan-polycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure; Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyacrylsäuren und deren Derivate.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Färbebad ein Dispergiermittel, vorzugsweise ein anionisches Dispergiermittel z.B. aus der Reihe der Polykondensate aus:

- verschiedenen Alkylarylsulfonsäuren mit Halogenarylsulfonsäuren
- sulfonierten Phenolen, β -Naphtholen etc. mit Formaldehyd und verschiedenen Stickstoff-Verbindungen
- reaktionsfähigen Alkylarylverbindungen mit aromatischen Sulfonsäuren, wie z.B. Benzylchlorid mit Naphthalinsulfonsäure
- Diphenyletherderivaten u.ä. mit Arylsulfonaten und Formaldehyd
- Kresolsulfonsäuren mit Formaldehyd
- Harnstoff-Formaldehyd mit Phenolsulfonsäure
- Phenol und Formaldehyd, die sulfomethyliert werden,

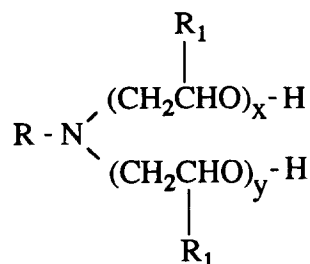
sowie der Reihe der Ligninsulfonate, wie sie z.B. in Chwala/Anger, Handbuch der Textilhilfsmittel, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1977, Seite 506 ff, beschrieben sind, zugesetzt.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Färbebad ein oberflächenaktives Hilfsmittel zugesetzt. Als oberflächenaktive Hilfsmittel kommen vorzugsweise in Frage:

1.

- a) basische Stickstoffatome enthaltende wasserlösliche Polyalkylenglykoether, wie sie z.B. in der DAS 1 619 652 beschrieben sind,

b) alkoxylierte Fettamine der allgemeinen Formel

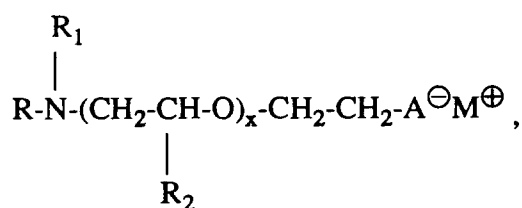


worin

R für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkenyl steht,
 x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 5 - 70, vorzugsweise 15 - 50, stehen und
 R₁ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,

c) Umsetzungsprodukte von Alkylaminen mit 12 bis 22 C-Atomen mit Formaldehyd, Phenolen und 15 - 50 Äquivalenten Ethylenoxid, wobei die Komponenten a), b) und c) als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander eingesetzt werden können.

2. Verbindungen der Formel (vgl. DAS 1 940 178 und EP 305 858)



worin

R für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl steht,
 R₁ für C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

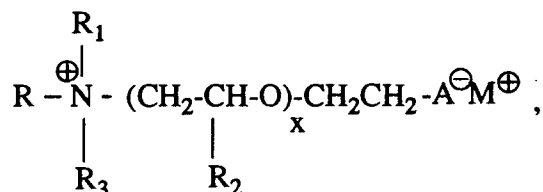
-(CH₂-CHR₂-O)_y-H oder -(CH₂-CHR₂-O)_y-CH₂-CH₂-A[⊖]M[⊕] steht,

R₂ für H, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,

M[⊕] für ein Kation, insbesondere ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion oder ein Mono-, Di- oder Triethanolammoniumion steht,

A[⊖] für eine anionische Gruppe, insbesondere SO₄[⊖] oder SO₃[⊖] steht, und

x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 5 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50 stehen, bzw. deren Quaternisierungsprodukte der Formel



worin

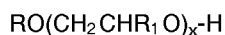
R, R₁, R₂, M[⊕], A[⊖], x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

R₃ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxyl, niederes Carbalkoxy oder Carbonamid substituiertes C₁-C₈-Alkyl steht

(vgl. DAS 1 940 178; EP 305 858).

3.

a) Alkoxylierte Fettalkohole (vgl. EP 312 493) der Formel



worin

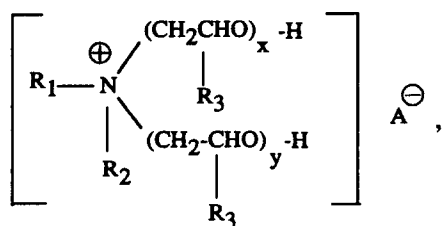
R für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl steht,

R₁ für H, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht, und

x für 12 - 60 steht,

und/oder

b) quaternierte Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen der Formel



worin

R₁ für Alkyl oder Alkenyl mit jeweils 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

R₂ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxyl, niederes Carbalkoxy oder Carbonamid substituiertes C₁-C₈-Alkyl steht,

R₃ für H, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,

x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 5 - 70, vorzugsweise 15-50, stehen, und

A[⊖] für ein Anion, vorzugsweise für Cl[⊖] oder das Methosulfatanion, steht.

4. Oberflächenaktive Schwefelsäureester- oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindungen wie (siehe auch DAS 1 920 357)

a) Alkylarylsulfonsäuren,

b) Alkansulfonsäuren,

c) Amide aus höhermolekularen Fettsäuren und Aminoalkylsulfonsäuren,

d) sulfatierte, höhermolekulare Fettsäuren bzw. deren Ester

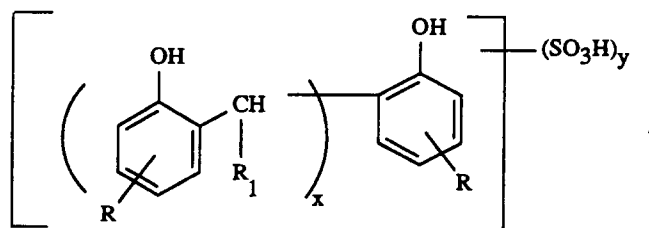
e) Alkylsulfate wie Natriumdodecylsulfat, Alkylethersulfate (z.B. wie 3a), Alkylpolyethersulfate.

Als sulfatierte höhermolekulare Fettsäuren bzw. deren Ester kommen in Frage:

- Sulfatierungsprodukte der Öl- bzw. Elaidinsäure oder der Ricinolsäure und deren Alkylester, z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester, oder des Glycerinesters dieser Fettsäuren, z.B. des Ricinusöles.

5. Sulfonierte, aromatische Kondensationsprodukte beispielsweise aus Naphthalin, Formaldehyd und Schwefelsäure.

6. Verbindungen der Formel (vgl. DAS 2 945 102)



worin

R für C₄-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Phenyl, Cyclohexyl oder C₂-C₈-Hydroxyalkoxy steht,

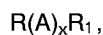
R₁ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,

x für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht und

y für Zahlen von 1 bis $x + 1$ steht.

7.

a) Verbindungen mit der Formel (vgl. DAS 1 444 267)



worin

R für sulfonierte Benzol- oder Naphthalinringe,

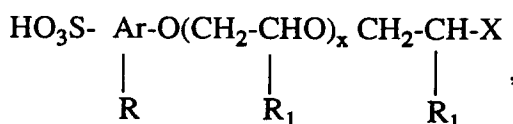
R₁ für sulfonierte Benzol- oder Naphthalinringe,

A für CH₂, SO₂ oder NH, und

x für 0 bis 4 steht,

b) ein schwach kationisches komplexbildendes Mittel wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid mit einem Fettamin mit langer Kette.

8. Polyglykolether sulfogruppenhaltiger durch Kohlenwasserstoffe substituierter Phenole oder Naphthole (vgl. DAS 1 288 066)



worin

Ar für einen Benzol- oder Naphthalinrest,

R für einen Kohlenwasserstoffrest, insbesondere Cycloalkyl, Aralkylrest oder Alkylrest mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen steht,

R₁ für H oder Methyl,

x für 1 bis 8

X für OH, Cl, CN, O-Alkyl oder OOC-Alkyl bzw. eine anionische Atomgruppierung wie OSO₃H, OPO₃H₂ oder OCH₂CO₂H steht; ferner die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Verbindungen sowie ihre Salze mit Aminen, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Cyclohexylamin.

Im Prinzip können zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Färbebad die genannten Komplexbildner, Dispergiermittel und oberflächenaktiven Mittel sowohl einzeln als auch in beliebigem Gemisch untereinander zugesetzt werden.

Die genannten Komplexbildner werden dem Färbebad in allgemeinen Mengen von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, zugesetzt.

Die genannten Dispergiermittel werden dem Färbebad in allgemeinen Mengen von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, zugesetzt.

Die genannten oberflächenaktiven Mittel werden dem Färbebad im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 4 %, vorzugsweise von 1 bis 2 %, bezogen auf das Warengewicht der zu färbenden Polyamidfaser, zugesetzt.

Von den genannten Komplexbildnern sind Phosphonoalkanpolycarbonsäuren, wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, bevorzugt.

Von den genannten Dispergiermitteln werden vorzugsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd eingesetzt.

Von den genannten oberflächenaktiven Mitteln sind alkoxylierte Fettalkohole sowie die unter 1. genannten Verbindungen von besonderer Bedeutung.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Färbebad die Kombination folgender oberflächenaktiver Mittel zugesetzt:

0,05-2,5 g/l einer Mischung (M) bestehend aus 25-35 Gew.-Teilen eines basischen Stickstoffatome enthaltenden wasserlöslichen Polyalkylenglykolethers, 4-6 Gew.-Teilen eines alkoxylierten Fettamins, 1-3 Gew.-Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Alkylaminen mit Formaldehyd, Phenol und Ethylenoxid und 30-56 Gew.-Teilen Wasser, wobei die Gewichtsteile jeweils auf die gesamte Mischung (M) bezogen sind, sowie 0,05-2,5 g/l eines alkoxylierten Fettalkohols.

Beispiel 1

Eine Polyamidmikrofaser (Tiefmatt-Webware 1,15 dtex) die gewaschen, entschlichtet und fixiert wurde, wurde mit einer Mischung aus 1 % C.I. Acid Yellow 242, 2 % C.I. Acid Blue 264 und 1 % C.I. Acid Blue 290 nach dem HT-Verfahren (Flottenverhältnis 1:20) bei 110 °C und einem pH-Wert von 5 in Gegenwart von 0,1 g/l Mangan(II)-Acetat, 1,0 g/l eines handelsüblichen oberflächenaktiven Mittels, bestehend aus Polyalkylenglykolether (LEVEGAL LPA®) sowie 1,0 g/l eines oberflächenaktiven Mittels, bestehend aus dem Umsetzungsprodukt von Oleylalkohol mit 50 Äquivalenten Ethylenoxid für 60 Minuten gefärbt.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Polyamidfasern mit Säurefarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad geringe Mengen an Nickel-, Zink-, Kobalt-, Zirkon- oder Mangan-Salzen zugesetzt werden.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polyamidfasern um Mikrofasern mit einer Faserstärke von 0,6 bis 1,2 dtex und einem Gehalt an Titandioxidpigmenten von bis zu 2 % handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad geringe Mengen an Mangan(II)-Salzen in Form der Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate, Phosphate, Formiate, Oxalate oder Lactate zugesetzt werden.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze dem Färbebad in Mengen von 0,1 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 g/l, zugesetzt werden.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säurefarbstoffen um Azofarbstoffe, Antrachinonfarbstoffe und Metallkomplex-Farbstoffe oder deren Gemische handelt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad ein Komplexbildner und/oder ein anionisches Dispergiermittel und/oder ein oberflächenaktives Mittel zugesetzt wird.
- 30 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel zugesetzt werden.
- 35 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Färbebad als oberflächenaktives Mittel eine Kombination aus einem basischen Stickstoffatome enthaltenden wasserlöslichen Polyalkylenglykolether, einem alkoxylierten Fettamin und einem Umsetzungsprodukt von Alkylaminen mit Formaldehyd, Phenole und Ethylenoxid zugesetzt wird.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 6986

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 398 834 (P. C. U. K.) * Seite 2, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 27 * ---	1	D06P1/673 D06P1/651 D06P3/24
Y	GB-A-1 106 696 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1	
Y	FR-A-1 050 110 (RHODIACETA) * das ganze Dokument * ---	1	
D,A	DATABASE WPI Week 8228, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-58076E & JP-A-57 089 664 (TORAY IND INC) 4. Juni 1982 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23 JULI 1993	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			