



(11)

EP 0 828 023 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2007 Patentblatt 2007/01

(51) Int Cl.:
D06P 1/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **97114237.7**

(22) Anmeldetag: **18.08.1997**

(54) **Mittel zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien**

Agent for printing or dyeing textile materials

Agent pour teindre ou imprimer des matériaux textiles

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI PT

(30) Priorität: **30.08.1996 DE 19635061**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.1998 Patentblatt 1998/11

(73) Patentinhaber: **Lanxess B.V.**
6710 BA Ede (NL)

(72) Erfinder:

- **Riegels, Martin, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
- **Vogt, Uwe, Dr.**
40789 Monheim (DE)
- **Walz, Klaus, Dr.**
51381 Leverkusen (DE)
- **Lesszinsky, Fritz**
51465 Bergisch Gladbach (DE)
- **Könemund, Bernd**
42799 Leichlingen (DE)

- **Groth, Torsten, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
- **Joentgen, Winfried, Dr.**
51067 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Herbold, Matthias et al**
LANXESS Deutschland GmbH
LIP IPR
Q 18
51369 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 253 190	DE-A- 4 439 990
DE-A- 19 545 678	US-A- 3 846 380
US-A- 5 131 768	US-A- 5 408 029
US-A- 5 519 110	

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9809 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 98-090073 XP002064635 & JP 09 207 427 A (MITSUBISHI CHEM CORP) , 12.August 1997**

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).

EP 0 828 023 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien aus Wolle, Baumwolle, regenerierter Baumwolle, Jute, Sisal, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylnitril oder Polypropylenfasern oder Gemischen hiervon unter Einsatz von Mitteln, die durch einen Gehalt von Polyasparaginsäure (PAS) oder einem Derivat hiervon gekennzeichnet sind. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Mittel zum Färben oder Bedrucken der genannten Textilmaterialien.

[0002] Im Verlaufe von Färbungen von Textilmaterialien aus natürlichen und/oder synthetischen Fasern oder beim Bedrucken dieser Textilmaterialien treten häufig Probleme verschiedener Art auf, beispielsweise hinsichtlich der Egalität, der Stabilität der Flotten oder Druckpasten oder der Bildung von Lauffalten. In den meisten Fällen ist es gelungen, durch Zusatz von Hilfsmitteln, die auf das angesprochene Problem optimiert werden konnten, zu einer befriedigenden Lösung dieser Probleme zu gelangen. Unbefriedigend ist in den meisten Fällen jedoch die biologische Abbaubarkeit der eingesetzten Hilfsmittel, was zu einer starken Belastung der jeweiligen Abwässer führt. Beispiele für Hilfsmittel mit mangelhafter biologischer Abbaubarkeit sind sulfonierte Naphthalin-FormaldehydKondensate, oxethylierte Fettamine, Ligninsulfonate, Polymerisate oder Copolymerisate der (Meth)-acrylsäure.

[0003] Aus DE-A 4 439 990 sind Ledergerbstoffe und Stellmittel für Farbstoffe bekannt, die unter anderem Polyasparaginsäure, ihre Salze und Anhydride enthalten.

[0004] Aus US-A 5,408,029 sind Faserbehandlungsmittel bekannt, die Polymere aus Aminosäuren, unter anderem Asparaginsäure, enthalten können.

[0005] Aus US-A 5,131,768 sind Nachfülltinten bekannt, die unter anderem Polyasparaginsäure enthalten.

[0006] Aus US-A 3,846,380 ist ein Herstellungsverfahren für Polyasparaginsäure bekannt, wie sie im oben genannten Stand der Technik eingesetzt werden kann.

[0007] Schließlich offenbart DE-A-2 253 190 Polyaminosäure-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Tenside sowie diese Verbindungen enthaltende Waschmittel und Kosmetika.

[0008] Es wurde nun gefunden, dass erfolgreiche Färbungen oder Drucke hergestellt werden können, wenn man den Färbebädern (Flotten) oder Druckpasten Hilfsmittel zusetzt, die PAS oder ein Derivat davon und gegebenenfalls weitere bekannte Komponenten enthalten. PAS und ihre Derivate zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus.

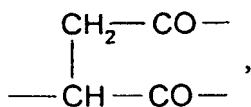
[0009] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken der genannten Textilmaterialien durch Behandeln dieser Textilmaterialien mit Färbeflotten oder Druckpasten, die Färberei- bzw. Druckhilfsmittel enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass diese Hilfsmittel PAS oder ein Derivat davon und als weitere Komponente gegebenenfalls eines oder mehrere der oben genannten Komponenten enthalten, wobei die Hilfsmittel in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Warengewicht (Gewicht der Textilmaterialien), eingesetzt werden.

[0010] Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der genannten Mittel als Hilfsmittel zum Färben oder Bedrucken der genannten Textilmaterialien.

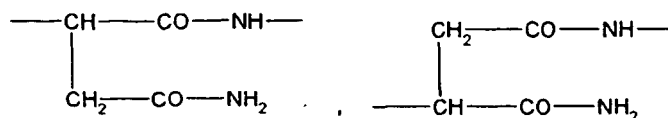
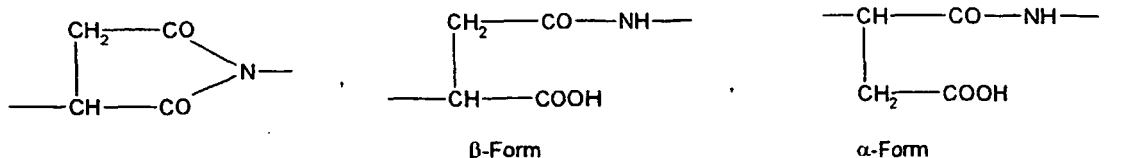
[0011] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel sind vor allem durch ihren Gehalt an PAS bzw. einem Derivat hiervon gekennzeichnet. Als Derivate kommen vor allen Dingen Salze der PAS in Frage, die als Kationen Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$ oder $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+$ enthalten. Die Herstellung und Verwendung von PAS und ihrer Derivate ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patente. Hierzu sei verwiesen auf J. Org. Chem. 26 (1961), 1084, US 4.839.461 (= EP 256 366), DE-A 22 53 190, US 5.296.578, US 5.288.783, EP 593 187, DE-A 42 21 875, DE-A 49 00 020 und DE-A 43 07 114.

[0012] Die genannte US' 461 beschreibt die Herstellung von PAS aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird in wässrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird PAS dadurch hergestellt, dass man Maleinsäuremonoammoniumsalz vorzugsweise bei 150 bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls kontinuierlich durchgeführten Polymerisation unterwirft und das erhaltene Polysuccinimid durch Hydrolyse zu PAS bzw. einem Salz davon umsetzt.

[0013] Die PAS enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Succinyl-Einheiten folgender Struktur:

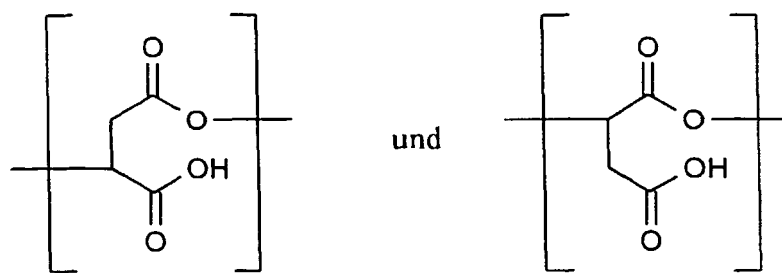


bevorzugt

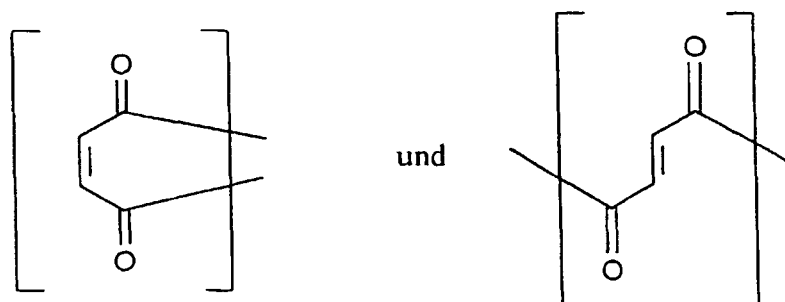


Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel



b) Maleinsäure- und Fumarsäure-Einheiten der Formel



[0014] Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ^{13}C -NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

[0015] Bei vielen Herstellungsverfahren fallen nicht die reinen Säuren sondern zunächst die entsprechenden Anhydride, beispielsweise Polysuccinimid an. Derartige Polymerisationsprodukte können durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein PAA-haltiges Salz überführt werden. Diese Umwandlung von PSI-haltigen in PAA-haltige Polymere geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14 geeignet. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc.. Besonders bevorzugt sind neben freien Säuren deren Na-, K- oder Ca-Salze.

[0016] Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneter Weise in einem Bereich einschließlich bis zum Siedepunkt

der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

[0017] Es ist jedoch auch möglich, durch rein wäßrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern die freie Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAA) umfaßt bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt. Das fertige Produkt wird durch

[0018] Trocknung, bevorzugt Sprühtrocknung, erhalten. Bevorzugte Polymere haben ein Molekulargewicht nach gelpermeationschromatographischen Analysen (von $M_w = 500$ bis 10.000, bevorzugt 700 bis 5.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 4.500). Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50 %, bevorzugt bei mehr als 70 %.

[0019] Als Derivat der PAS kann neben den Salzen mit den oben erwähnten Kationen Polysuccinimid eingesetzt werden, das bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 240°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die PAS, eines sauren Katalysators, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure und anderer, erfolgen. Polysuccinimid fällt jedoch auch bei einer Reihe von Herstellungsverfahren unmittelbar an. In einem solchen Fall kann Polysuccinimid durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein Salz mit einem der oben erwähnten Kationen übergeführt werden. Diese Umwandlung geschieht im Anschluss an das Herstellungsverfahren in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist hierbei ein pH-Wert zwischen 5 und 14, bevorzugt pH = 7 bis 12. Geeignete Basen zur Durchführung einer alkalischen Hydrolyse sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide oder -carbonate, wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Kaliumcarbonat, weiterhin Ammoniak und Amine, wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin und Ethanolamin.

[0020] Weitere im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Derivate der PAS sind solche, in denen ein Teil der in der PAS vorhandenen Carboxylgruppen als Amide vorliegen. Die Herstellung solcher PAS-Amide kann aus dem genannten Polysuccinimid mit primären oder sekundären Aminen erfolgen (DE-A 22 53 190, EP 274 127, EP 406 623, EP 519 119, US 3.846.380, US 3.927.204, US 4.363.797). Die nach der Amidbildung verbleibenden restlichen Succinimidstrukturen können anschließend durch die genannte hydrolytische Öffnung in Gegenwart von Basen in freie Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen umgewandelt werden. In bevorzugten Derivaten enthalten 5 bis 50 Mol-%, bevorzugt 10 bis 35 Mol-% der vorhandenen Asparaginsäureeinheiten solche Amidstrukturen, während die restlichen Carboxylgruppen in Form von Carboxylatgruppen vorliegen.

[0021] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel enthalten 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% PAS, ihre Derivate (vorzugsweise ihre Salze und Amide) oder Gemische hiervon, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel. Die Amidgruppen von PAS-Derivaten enthalten am Amidstickstoff gesättigte oder ungesättigte aliphatische Reste mit 2 bis 20 C-Atomen, die durch Hydroxylgruppen substituiert sein können, oder cycloaliphatische Reste mit 6 bis 12 C-Atomen. Beispiele für solche Reste in den Amidgruppen sind: Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Octadecenyl oder Cyclohexyl.

[0022] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel können neben ihrem Gehalt an PAS oder einem Derivat hiervon weitere Komponenten enthalten. Unter den weiteren Komponenten befinden sich Netzmittel, Emulgatoren, Dispergiermittel oder ein Gemisch mehrerer von ihnen, die in bekannter Weise anionaktiv oder nicht-ionisch sein können. Beispiele hierfür sind: Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxylverbindungen, Carbonsäuren, Carbonsäureamiden oder Aminen mit Ethylenoxid, deren Schwefelsäurehalbester oder Phosphorsäurepartialester, Fettsäureester von Mono- oder Polysacchariden oder Fettsäuresorbitanester und deren Oxethylierungsprodukte, C_{10} - C_{20} -Alkansulfonate, C_8 - C_{12} -Alkylbenzolsulfonate, C_8 - C_{18} -Alkylsulfate oder -phosphate oder kondensierte aromatische Sulfonsäuren, wie Naphthalin-Formaldehyd-Sulfonate. Stoffe der genannten Art können auch als Egalisiermittel dienen. Sie sind dem Fachmann für diese Einsätze bekannt.

[0023] Lösungsvermittler als weitere Komponente sind beispielsweise Glykole, Mono- bis Tetraalkylenglykole, deren Ether oder Ester mit C_1 - C_4 -Alkoholen bzw. C_1 - C_4 -Carbonsäuren.

[0024] Entschäumer als weitere Komponente sind beispielsweise pflanzliche Öle oder Mineralöle enthaltende Entschäumer, insbesondere Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere.

[0025] Gelegentlich können als weitere Komponenten Reduktionsmittel, Oxidationsmittel, Reserviermittel, pH-Regulatoren, Komplexbildner oder mehrere von ihnen in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel, vorliegen, was bei der Menge an PAS und den oben genannten Tensiden berücksichtigt wird. Der Einsatz solcher Mittel ist dem Fachmann geläufig und beispielsweise in Chwala/Anger, Handbuch der Textilhilfsmittel, Verlag Chemie, Weinheim 1977, beschrieben.

[0026] Die genannten weiteren Komponenten, ihre Herstellung und Verfügbarkeit sind als solche dem Fachmann bekannt. Selbstverständlich können zur Erzielung optimierter Färbungen bzw. Textildrucke auch mehrere der genannten weiteren Komponenten eingesetzt werden.

[0027] In bevorzugter Weise liegt mindestens eine der genannten weiteren Komponenten vor. Sie liegen erfindungsgemäß in einer Menge von 95 bis 0 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mittel, vor.

[0028] Textilmaterialien, die unter Einsatz der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel gefärbt oder

bedruckt werden, sind Wolle, Baumwolle oder regenerierte Baumwolle, sowie Jute oder Sisal.

[0029] Als synthetische Fasern seien solche aus Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyacrylnitril oder Polypropylen genannt.

[0030] Das Färben oder Bedrucken der Textilmaterialien wird mit den für die eingesetzten Fasern geeigneten Farbstoffen durchgeführt, was dem Fachmann grundsätzlich bekannt ist. Geeignete Farbstoffklassen hierfür stammen beispielsweise aus der Gruppe der Säurefarbstoffe, der Sulfogruppen-freien oder Sulfogruppen-haltigen Metallkomplexstoffe, der Reaktivfarbstoffe, der Küpenfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Schwefelfarbstoffe, der kationischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe und der Pigmente.

[0031] In bevorzugter Weise werden die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel beim Färben von Baumwolle mit Direktfarbstoffen und Reaktivfarbstoffen, beim Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen oder beim Färben von Baumwoll-Polyester- Mischartikeln mit Direkt- oder Reaktivfarbstoffen und Dispersionsfarbstoffen eingesetzt. Das Färben bzw. Bedrucken der genannten Textilmaterialien erfolgt in bekannten Verfahren, wie im Ausziehverfahren, im Kontinue-Verfahren, im Klotz-Kalt-Verweil (KKV)-Verfahren und anderen, sowie im Rahmen der dem Fachmann bekannten Textildruckverfahren. Die bei den einzelnen Verfahren einzusetzenden Mengen an Textilhilfsmittel, die anzuwendenden Temperaturen, die Flottenlängen und Konzentrationen sind dem Fachmann bekannt. Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel werden in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Warengewicht des zu färbenden oder zu bedruckenden Textilmaterials, eingesetzt.

[0032] Mit Hilfe der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel werden hervorragend stabile Färbefläden und dadurch wiederum Färbungen mit hervorragender Egalität und Brillanz erhalten. Daneben wird die Bildung von Lauffalten verringert oder vollständig vermieden. Entsprechende Vorteile werden auch beim Textildruck erhalten. Hierbei kann das sonst als Verdickungsmittel in Färberei- oder Druckhilfsmitteln eingesetzte, nicht umweltfreundliche Polyacrylat ganz oder teilweise durch die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel ersetzt werden.

[0033] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mittel besitzen eine hervorragende biologische Abbaubarkeit und tragen daher zu einer Verringerung der Abwasserlast von Textilbetrieben bei. Im Falle des teilweisen oder völligen Ersatzes von Polyacrylat erhält man weiterhin geringer viskose Färbefläden.

Beispiel 1

[0034] 100 g gebleichtes Baumwollgarn wurden in einem Kreuzspulfärbeapparat im Flottenverhältnis 1:10 bei 80°C gefärbt, wobei eine Färbeflotte eingesetzt wurde, die pro Liter 4 g Reactive Green 021 und 2 g des nachstehend beschriebenen Hilfsmittels enthält. Nach einer Färbezeit von 10 Minuten wurden 80 g Natriumchlorid zugegeben, nach weiteren 30 Minuten 5 g Natriumbicarbonat und nach 30 Minuten schließlich 10 g Natriumcarbonat. Die Färbung wurde in weiteren 60 Minuten vollendet. Es wurde eine Färbung von hervorragender Egalität erhalten, und an der Spule waren keinerlei Abfiltrationen zu erkennen.

[0035] Das eingesetzte Hilfsmittel bestand aus einer wässrigen Lösung, die 12 % des Natriumsalzes von PAS und 10 % des Natriumsalzes eines sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes enthält.

Beispiel 2

[0036] Baumwollwirkware mit einem Flächengewicht von 250 g/m² wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise gefärbt, wobei an Stelle des dort genannten Farbstoffs Reactive Blue 116 verwendet wurde.

[0037] Es wurde eine Blaufärbung von hervorragender Egalität erhalten. Die eingesetzten Färbefläden besaßen eine sehr gute Stabilität, wodurch im Färbeapparat keine Abschlammungen und dadurch auf dem gefärbten Material keine Flecken entstanden.

Beispiel 3

[0038] Gebleichte Baumwoll-Gabardine mit einem Flächengewicht von 260 g/m² wurde nach dem Klotz-Kaltverweilverfahren bei einer Flottenaufnahme von 80 % gefärbt, wobei eine Flotte verwendet wurde, die im Liter 30 g Reactive Green 021, 2,5 g PAS, 2 g eines handelsüblichen Netzmittels (z.B. eines Umsetzungsproduktes von Isotridecanol mit 6 Mol Ethylenoxid), 20 g Natriumcarbonat und 3 g Natronlauge von 38° Be enthält. Die Verweilzeit des Materials in nassem Zustand betrug 48 Stunden. Nach dem Auswaschen wurde eine Grünfärbung von hervorragender Egalität erhalten, bei der außerdem kein sogenannter Kanten- oder Endablauf zu beobachten war.

Beispiel 4

[0039] Ein Gewebe aus Baumwolle/Polyester (80:20) wurde auf einem Baumfärbeapparat im Flottenverhältnis 1:14 nach dem Zweibadverfahren gefärbt. Das erste Bad enthielt hierbei neben 0,385 % (bezogen auf Textilmaterial) Disperse

Yellow 042 und 1,9 % Disperse Blue 060 1 g/l des nachstehend beschriebenen PAS-Amids als Dispergiermittel und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisiermittels (z.B. eine 1:1-Mischung aus Stearinsäure x6 EO und Nonylphenol x10 EO). Die Färbung wurde bei 80°C begonnen. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°C/min wurde auf 130°C erhitzt und bei dieser Temperatur 45 min gefärbt. Anschließend wurde mit einem zweiten Bad bei 80°C gefärbt, das zunächst 2,0 g/l

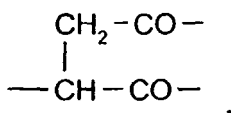
der nachstehend beschriebenen PAS-Amidlösung enthielt und dem nach 10 Minuten 0,0096 % (bezogen auf Textilmaterial) Reactive Yellow 111 und 3,319 % Reactive Green 021 zugesetzt wurden. Nach jeweils 30 min wurden dem Färbebad dann nacheinander 80 g/l Natriumchlorid, 2 g/l Natriumcarbonat und schließlich langsam 4 ml/l Natronlauge (38° Be) zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde eine Färbung von einwandfreier Flächenegalität erhalten. Durch die hohe Stabilität der Färbeflochten wurden Abfiltrationen in den inneren Lagen der Baumfärbung vermieden.

[0040] Das eingesetzte PAS-Amid wurde hergestellt, indem man 48,4 Teile Polysuccinimid und 40,5 Teile Oleylamin in 103 Teilen N-Methylpyrrolidon auf 130 bis 135°C erhitzte und 5 Stunden bei dieser Temperatur verrührte. Nach dem Abkühlen auf 90 bis 95°C setzte man 295 Teile Wasser und 28 Teile 50 %ige Natronlauge zu und rührte noch ca. 1 Stunde bei 95 bis 100°C nach. Es wurden ca. 500 Teile einer 20 %igen Lösung des PAS-Amids als leicht trübe Lösung erhalten, die durch eine Klärfiltration in eine klare Lösung überführt werden konnte.

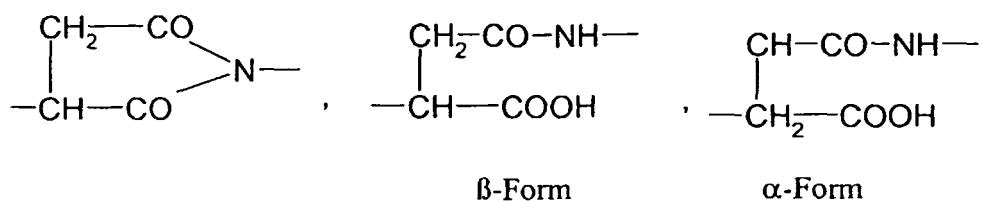
[0041] Mit gleichem Erfolg konnte die Färbung durchgeführt werden, wenn man an Stelle dieses PAS-Amids im Reaktivfärbebad 2 g/l eines Mittels einsetzte, das aus 12 % eines sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, 10 % Polyasparaginsäure-Na-Salz und 78 % Wasser bestand.

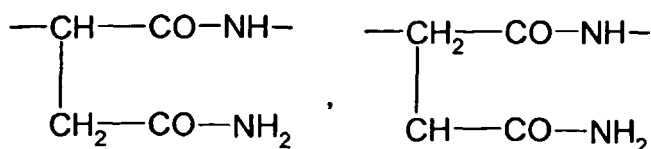
Patentansprüche

- Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien aus Wolle, Baumwolle, regenerierter Baumwolle, Jute, Sisal, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylnitril oder Polypropylenfasern oder deren Mischungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man diese Textilmaterialien mit Färbeflochten oder Druckpasten behandelt die als Hilfsmittel Polyasparaginsäure oder ein Derivat davon und ein oder mehrere weitere Komponenten wie Netzmittel, Egalisiermittel, Dispergiermittel, Reduktionsmittel, Oxidationsmittel, Lösungsvermittler, Entschäumer, Reserviermittel, pH-Regulatoren, Komplexbildner enthalten und die Hilfsmittel in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der zu bedruckenden oder zu färbenden Textilmaterialien eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Derivate der Polyasparaginsäure Salze die als Kationen Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$ oder $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+$ enthalten oder Polysuccinimid eingesetzt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyasparaginsäure wiederkehrende Succinyl-Einheiten der Struktur



bevorzugt

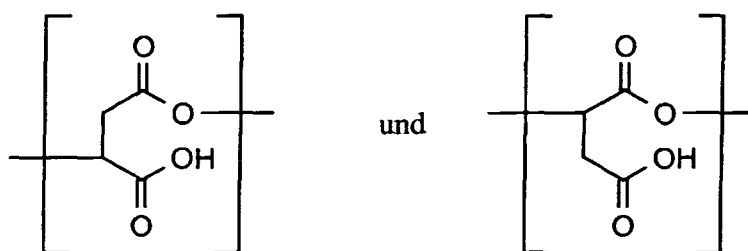




enthält.

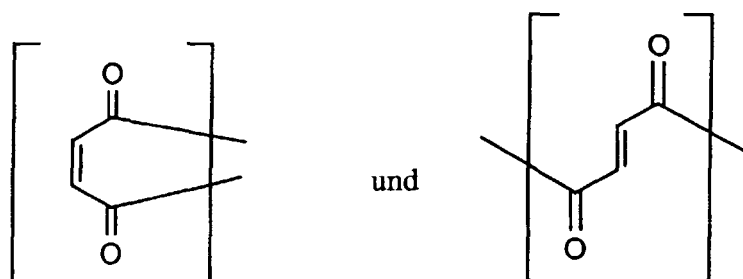
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyasparaginsäure durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten wie

a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel



oder

b) Maleinsäure- und Fumarsäure-Einheiten der Formel



enthält.

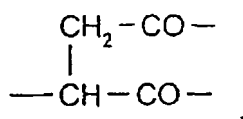
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Komponenten in einer Menge von 90 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mittel vorliegen.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textilmaterial gebleichtes Baumwollgarn ist und die Färbeflotte Reactive Green 021 oder Reactive Blue 116, Natriumsalz der Polyasparaginsäure und Natriumsalz eines sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Polyasparaginsäure im wesentlichen eine β -Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000, verstanden als Gewichtsmittel, eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Polyasparaginsäurederivate solche in denen ein Teil der in der Polyasparaginsäure vorhandenen Carboxylgruppen als Amide vorliegen eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Netzmittel, Emulgatoren oder Dispergiermittel Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxylverbindungen, Carbonsäuren,

Carbonsäureamiden oder Aminen mit Ethylenoxid, deren Schwefelsäurehalbester oder Phosphorsäurepartialester, Fettsäureester von Mono- oder Polysacchariden oder Fettsäuresorbitanester und deren Oxethylierungsprodukte, C₁₀-C₂₀-Alkansulfonate, C₈-C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate oder -phosphate oder kondensierte aromatische Sulfonsäuren, wie Naphthalin-Formaldehyd-Sulfonate eingesetzt werden.

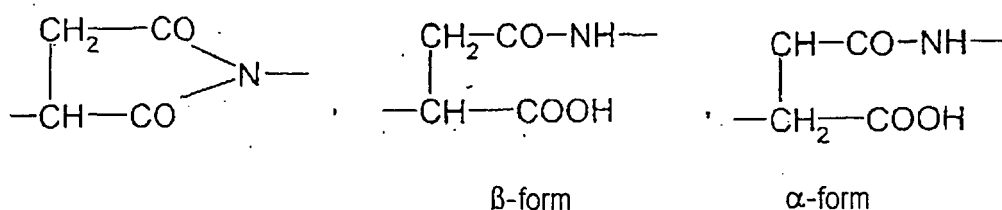
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Färbeflotten oder Druckpasten Farbstoffe aus der Gruppe der Säurefarbstoffe, der Sulfogruppen-freien oder Sulfogruppen-haltigen Metallkomplexstoffe, der Reaktivfarbstoffe, der Küpenfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Schwefelfarbstoffe, der kationischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe und der Pigmente enthalten.
11. Verwendung von Polyasparaginsäure oder einem Derivat davon und einer oder mehrerer Komponenten wie Netzmittel, Egalisierungsmittel, Dispergiermittel, Reduktionsmittel, Oxidationsmittel, Lösungsvermittler, Entschäumer, Reservierungsmittel, pH-Regulatoren, Komplexbildner in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der zu bedruckenden oder zu färbenden Textilmaterialien, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese in Färbeflotten oder Druckpasten zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien aus Wolle, Baumwolle, regenerierter Baumwolle, Jute, Sisal, Polyester, Polyamide, Polyurethane oder Polypropylen Fasern, oder deren Mischungen eingesetzt werden.

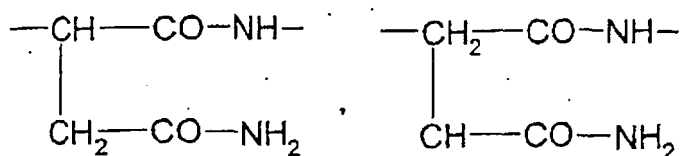
Claims

1. Process for dyeing or printing textile materials composed of wool, cotton, regenerated cotton, jute, sisal or polyester, polyamide, polyurethane, polyacrylonitrile or polypropylene fibres or mixtures thereof, **characterized in that** these textile materials are treated with dyeing liquors or printing pastes containing, as auxiliaries, polyaspartic acid or a derivative thereof and one or more further components such as wetting agents, levelling agents, dispersing agents, reducing agents, oxidizing agents, solubilizers, defoamers, resist agents, pH regulators, complexing agents and the auxiliaries are used in an amount of 0.2 to 10% by weight, based on the weight of the textile materials to be printed or to be dyed.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** derivatives of polyaspartic acid comprise salts containing Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺, H₃N (CH₂CH₂OH)⁺, H₂N(CH₂CH₂OH)₂⁺ or HN (CH₂CH₂OH)₃⁺ as cations, or poly-succinimide.
3. Process according to Claim 1, **characterized in that** the polyaspartic acid contains recurring succinyl units of the structure



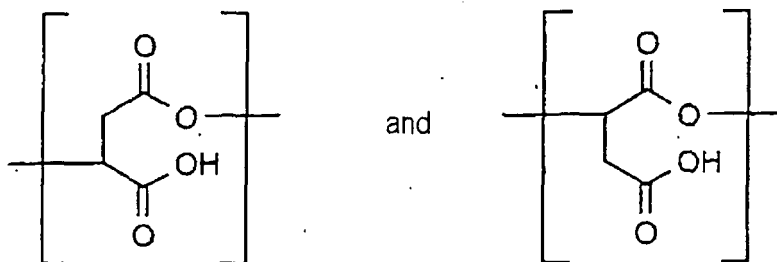
preferably





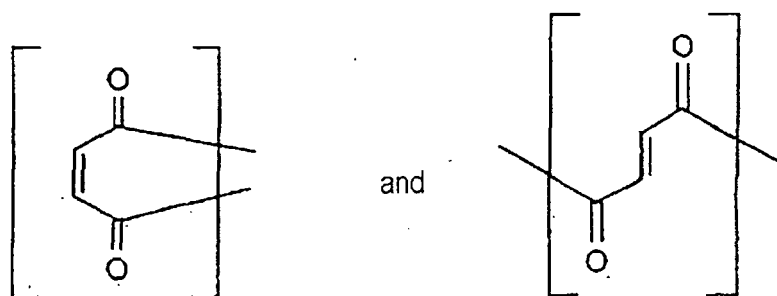
4. Process according to Claim 1, **characterized in that** the polyaspartic acid contains further recurring units such as

a) malic acid units of the formula



or

b) maleic acid and fumaric acid units of the formula



through suitable reaction management and choice of starting materials.

5. Process according to Claim 1, **characterized in that** the further components are present in an amount of 90 to 50% by weight based on the total weight of the compositions according to the invention.

6. Process according to Claim 1, **characterized in that** the textile material is bleached cotton yarn and the dyeing liquor contains Reactive Green 021 or Reactive Blue 116, the sodium salt of polyaspartic acid and the sodium salt of a sulphonated naphthalene-formaldehyde condensation product.

7. Process according to Claim 1, **characterized in that** the polyaspartic acid used is essentially a β -polyaspartic acid having a molecular weight of 500 to 10 000, understood as weight average.

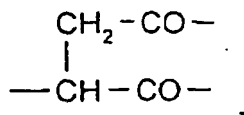
8. Process according to Claim 1, **characterized in that** the polyaspartic acid derivatives used are those in which a portion of the carboxyl groups present in the polyaspartic acid are present as amides.

9. Process according to Claim 1, **characterized in that** reaction products of aliphatic, araliphatic or aromatic hydroxy compounds, carboxylic acids, carboxylic acid amides or amines with ethylene oxide, sulphuric acid half esters or phosphoric acid partial esters thereof, fatty acid esters of mono- or polysaccharides or fatty acid sorbitan esters and oxyethylation products thereof, C_{10} - C_{20} -alkanesulphonates, C_8 - C_{12} -alkylbenzenesulphonates, C_8 - C_{18} -alkyl sulphates or phosphates or condensed aromatic sulphonic acids, such as naphthalene-formaldehyde-sulphonates, are used as wetting agents, emulsifiers or dispersing agents.

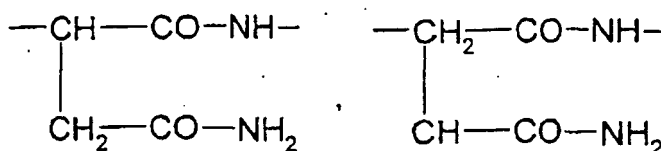
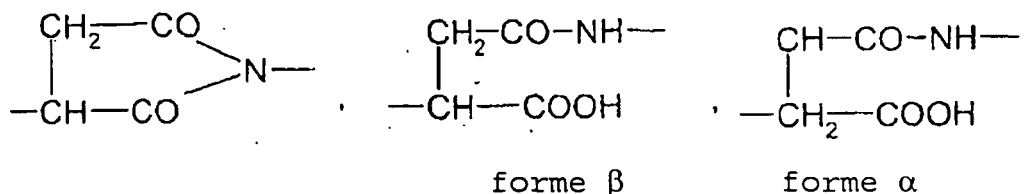
10. Process according to Claim 1, **characterized in that** the dyeing liquors or printing pastes contain dyestuffs from the group of acid dyestuffs, metal complex substances which are free from sulpho groups or contain sulpho groups, reactive dyestuffs, vat dyestuffs, direct dyestuffs, sulphur dyestuffs, cationic dyestuffs, disperse dyestuffs and pigments.
11. Use of polyaspartic acid or a derivative thereof and one or more components such as wetting agents, levelling agents, dispersing agents, reducing agents, oxidizing agents, solubilizers, defoamers, resist agents, pH regulators, complexing agents in an amount of 0.2 to 10% by weight based on the weight of the textile materials to be printed or to be dyed, **characterized in that** these are used in dyeing liquors or printing pastes for dyeing or printing textile materials composed of wool, cotton, regenerated cotton, jute, sisal or polyester, polyamide, polyurethane, polyacrylonitrile or polypropylene fibres or mixtures thereof.

Revendications

1. Procédé pour la teinture ou l'impression de matériaux textiles à base de laine, coton, coton régénéré, jute, sisal, fibres de polyester, de polyamide, de polyuréthane, de polyacrylonitrile, de polypropylène ou de mélanges de ceux-ci, **caractérisé en ce qu'on** traite ces matériaux textiles par des bains de teinture ou des pâtes à imprimer qui contiennent en tant qu'adjuvants du poly(acide aspartique) ou un dérivé de celui-ci et un ou plusieurs composants tels que des agents mouillants, des agents d'unisson, des dispersants, des réducteurs, des oxydants, des tiers-solvants, des antimoissures, des agents de réserve, des régulateurs du pH, des complexants et les adjuvants sont utilisés en une quantité de 0,2 à 10 % en poids, par rapport au poids des matériaux textiles à imprimer ou à teindre.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme dérivés du poly(acide aspartique) des sels qui contiennent en tant que cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , NH_4^+ , $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$ ou $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+$ ou du polysuccinimide.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le poly(acide aspartique) contient des motifs répétitifs succinyle de formule

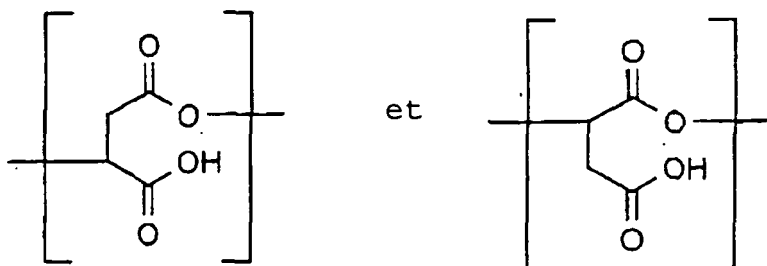


de préférence



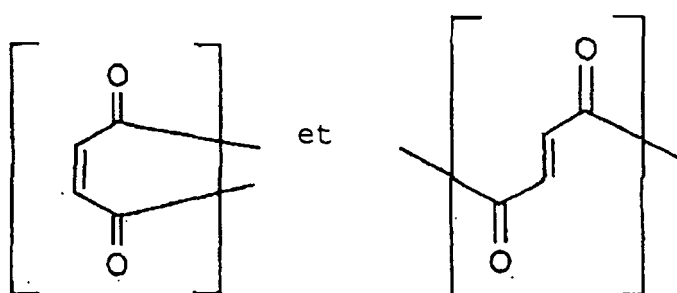
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le poly(acide aspartique), au moyen d'une conduite de réaction appropriée et d'un choix convenable des produits de départ, contient d'autres motifs répétitifs tels que

a) des motifs acide malique de formule



ou

b) des motifs acide maléique et acide fumarique de formule



5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les autres composants sont présents en une quantité de 90 à 50 % en poids, par rapport au poids total des compositions selon l'invention.
6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau textile est un fil de coton blanchi et le bain de teinture contient le colorant vert Reactive Green 021 ou le colorant bleu Reactive Blue 116, le sel sodique du poly (acide aspartique) et le sel sodique d'un produit de condensation de naphthalène et formaldéhyde sulfoné.
7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme poly(acide aspartique) essentiellement un poly(acide aspartique) β ayant une masse moléculaire de 500 à 10 000, entendue en tant que moyenne en poids.
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme dérivés de poly(acide aspartique) ceux dans lesquels une partie des groupes carboxy présents dans le poly(acide aspartique) se trouvent sous forme d'amides.
9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme agents mouillants, émulsifiants ou dispersants des produits de réaction de composés hydroxylés, d'acides carboxyliques, de carboxamides ou d'amines, aliphatiques, araliphatiques ou aromatiques, avec l'oxyde d'éthylène, leurs hémiesters avec l'acide sulfurique ou esters partiels avec l'acide phosphorique, des esters d'acides gras et de mono-ou polysaccharides ou des esters d'acides gras et de sorbitane et leurs produits d'oxyéthylation, des alcanes (C_{10} - C_{20}) sulfonates, des alkyl (C_8 - C_{12})-benzènesulfonates, des alkyl (C_8 - C_{18}) sulfates ou -phosphates ou des acides sulfoniques aromatiques condensés, tels que des naphthalène-formaldéhyde-sulfonates.
10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les bains de teinture ou les pâtes à imprimer contiennent des colorants choisis dans le groupe des colorants acides, des colorants à complexes métallifères exempts de groupes sulfo ou contenant des groupes sulfo, des colorants réactifs, des colorants de cuve, des colorants directs, des colorants soufrés, des colorants cationiques, des colorants en dispersion et des pigments.
11. Utilisation de poly(acide aspartique) ou d'un dérivé de celui-ci et d'un ou plusieurs composants tels que des agents mouillants, des agents d'unisson, des dispersants, des réducteurs, des oxydants, des tiers-solvants, des antimouss-

EP 0 828 023 B1

ses, des agents de réserve, des régulateurs du pH, des complexants en une quantité de 0,2 à 10 % en poids, par rapport au poids des matériaux textiles à imprimer ou à teindre, **caractérisée en ce que** ceux-ci sont utilisés dans des bains de teinture ou des pâtes à imprimer pour la teinture ou l'impression de matériaux textiles à base de laine, coton, coton régénéré, jute, sisal, polyesters, polyamides, polyuréthannes ou fibres de polypropylène ou de mélanges de ceux-ci.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55