

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 957 197 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.06.2006 Patentblatt 2006/25

(51) Int Cl.:
D06P 5/08 (2006.01) **D06P 1/52** (2006.01)
D06P 3/24 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **99810385.7**

(22) Anmeldetag: **04.05.1999**

(54) **Verfahren zur Behandlung von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien**

Process for treating natural or synthetic polyamide fibrous materials

Procédé de traitement de matériaux fibreux en polyamide naturel ou synthétique

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

(30) Priorität: **13.05.1998 EP 98810433**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.1999 Patentblatt 1999/46

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.
4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:
• **Ouziel, Philippe
68130 Altkirch (FR)**
• **Adam, Jean-Marie
68300 Rosenau (FR)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 824 155 WO-A-89/07519
GB-A- 1 254 743 GB-A- 2 024 874
US-A- 3 984 202 US-A- 4 097 546
US-A- 5 464 452

EP 0 957 197 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien zur Verbesserung der Beständigkeit der Farbstoffe gegen Ozoneinwirkung.

[0002] Färbungen und Drucke mit Farbstoffen zeigen oftmals eine hohe Empfindlichkeit gegen Ozon. Beispielsweise werden Anthrachinonfarbstoffe leicht durch Ozon oxidativ abgebaut und verändern auf diese Weise ihr Absorptionsverhalten und somit die Farbe. Dieses Verhalten wird insbesondere bei blauen Anthrachinonfarbstoffen beobachtet. Die Nuance einer Trichromiefärbung auf der Basis blauer Anthrachinonfarbstoffe, beispielsweise eines Polyamidteppichgewebes, wird leicht durch Ozoneinwirkung verändert. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man das gefärbte Polyamidfasermaterial mit Harzen auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten behandelt. Die bekannten Mittel zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Uchtechtheit auf. Es besteht daher ein Bedarf nach verbesserten Mitteln zur Erhöhung der Ozonbeständigkeit für die Behandlung von insbesondere mit anionischen Farbstoffen gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

[0003] Dokument WO-A-8 907 519 beschreibt ein Verfahren zur Faserbehandlung um die Fasereigenschaften zu modifizieren, insbesondere die Abriebfestigkeit des Materials zu erhöhen. Das Verfahren wird bei alkalischen pH-Werten durchgeführt, wobei ein Copolymer mit latenten Carbonsäuregruppen auf das Substrat aufgebracht wird. Die Carboxylgruppen des Polymeren werden mit zwei- oder dreiwertigen Metallkationen, Aminen oder Ammonium-Kationen komplexiert. Das Substrat wird in einer alkalischen Dispersion des Copolymers behandelt.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass man die Beständigkeit von beispielsweise Färbungen anionischer Farbstoffe auf Polyamidfasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit bestimmten Homo- oder Copolymeren unterzieht.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien gegen Ozoneinwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (1)



worin

R₁ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist.

[0006] Als C₁-C₄-Alkyl kommt für R₁ beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl in Betracht, wobei diese Alkylreste unsubstituiert oder substituiert sind, beispielsweise durch Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy oder Sulfo.

[0007] R₁ ist bevorzugt C₁-C₄-Alkyl und insbesondere Methyl.

[0008] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäss als Mittel zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit verwendeten Homo- oder Copolymere 50 bis 100 Mol-% und insbesondere 80 bis 100 Mol% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (1).

[0009] Handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren um Copolymere, so kommen als copolymerisierbare Monomere z.B. anionische oder nicht-ionische Gruppen enthaltende Verbindungen in Frage.

[0010] Beispielhaft für anionische Gruppen enthaltende Monomere seien die folgenden ungesättigten Verbindungen genannt:

Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinyllessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β-Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, Glutaconsäure, β-Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure, Allylbemsteinsäure, Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidomethylpropansulfonsäure, (Meth)acrylamidopropansulfonsäure, (Meth)acrylamidoethansulfonsäure, (Meth)acrylamidomethansulfonsäure, Sulfopropyl(meth)acrylat oder Styrotsulfonsäure.

[0011] Beispielhaft für nicht-ionische Gruppen enthaltende Monomere seien die folgenden ungesättigten Verbindungen

gen genannt:

Maleinsäureanhydrid, Vinylcaprolactam, Diallylamin, N-Methyldiallylamin, N-Ethyldiallylamin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C₁-C₂₂-Alkylvinylketon, C₁-C₂₂-Alkylvinylether, Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, Isobuten, Styrol oder dessen Derivate, wie z.B. Hydroxystyrol, 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy-C₂-C₄-Alkyl-(meth)-acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₂-alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N, N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid, (C₁-C₄)-Alkoxy-(meth)acrylate, N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₁-C₄-alkyl-(meth)acrylate, ungesättigte Acetale, Ketale oder Orthocarbonsäureester wie z.B. 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran oder 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

[0012] Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren sind Acrylsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, Acrylamidoglycolsäure, (Meth)acrylamidomethansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidomethylpropansulfonsäure, (Meth)acrylamidopropansulfonsäure, (Meth)acrylamidoethan-sulfonsäure, (Meth)acrylamidomethansulfonsäure, Sulfopropyl(meth)acrylat, 4-Styrolsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C₁-C₆-Alkylvinylketon, C₁-C₆-Alkylvinylether, Ethylen, Propylen, Isobuten, Styrol, Hydroxy-ethyl/propyl/butyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₆-alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N, N-Di-C₁-C₆-Alkyl-(meth)acrylamid, 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran oder 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

[0013] Ganz besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren sind:

Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 3-(Meth)acrylamidopropansulfonsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Styrol, Hydroxy-ethyl/propyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₆-alkylester, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N, N-Di-C₁-C₆-Alkyl-(meth)acrylamid oder 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

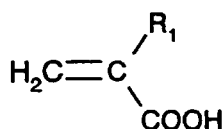
[0014] Besonders wichtig als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren sind:

Vinylsulfonsäure, 3-(Meth)acrylamidopropansulfonsäure oder 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

[0015] Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden.

[0016] Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000 und insbesondere 5 000 bis 200 000 auf.

[0017] Die Herstellung der erfindungsgemäss als Mittel zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit verwendeten Homo- oder Copolymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der Monomeren der Formel (2)



(2),

wobei

R₁ die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat, z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, gegebenenfalls in Gegenwart der zuvor beispielhaft als copolymerisierbare Monomere genannten ungesättigten Verbindungen. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z.B. mit Natriumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist.

[0018] Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Homo- oder Copolymere werden unabhängig vom Flot-

tenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, eingesetzt.

[0019] Die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäss verwendeten Homo-oder Copolymeren kann vor, während oder nach dem Färben und vorzugsweise während oder nach dem Färben erfolgen.

[0020] Erfolgt die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymeren während des Färbevorgangs, so führt man das erfindungsgemässe Verfahren vorteilhafterweise so aus, dass man die Polymere der Färbeflotte in der zuvor angegebenen Menge zusetzt und das Fasermaterial in üblicher Weise färbt.

[0021] Erfolgt die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymeren nach dem Färben, so führt man das erfindungsgemässe Verfahren vorteilhafterweise so aus, dass man zunächst das Polyamidfasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer die Polymere in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Polyamidfasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden. Die Nachbehandlung erfolgt in der Regel in frischer Flotte. Sie ist aber auch direkt im Färbebad durchführbar, sofern das Färbebad am Ende weitgehend ausgezogen und noch genügend sauer ist. Im Anschluss an die Behandlung wird in der Regel mit Wasser kurz kalt gespült.

[0022] Als Polyamidfasermaterial kommt natürliches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Wolle oder Seide, oder synthetisches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, oder Fasermischungen wie z.B. Wolle/Cellulose- oder Polyamid/Cellulose-Mischfasern oder Polyamid/Wolle-Mischfasern in Betracht. Bevorzugt handelt es sich bei dem Fasermaterial um synthetisches Polyamidfasermaterial.

[0023] Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

[0024] Die Färbungen erfolgen beispielsweise mit anionischen Farbstoffen, wobei alle üblichen anionischen Farbstoffe, z.B. wie sie in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Acid Dyes" beschrieben sind, in Frage kommen.

[0025] Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Formazanfarbstoffe.

[0026] Bevorzugt erfolgen die Färbungen mit Anthrachinonfarbstoffen und insbesondere mit blauen Anthrachinonfarbstoffen.

[0027] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

[0028] Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triäthanolamins genannt.

[0029] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe können weitere Zusätze, wie z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

[0030] Das Färben des Polyamidfasermaterials mit anionischen Farbstoffen kann gemäss den für diese Farbstoffe üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisierungsmittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

[0031] Die Mengen, in denen anionische Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

[0032] Das Färben mit anionischen Farbstoffen erfolgt bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 4 bis 7, wobei man in Gegenwart der erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymeren bei einem pH-Wert von 2 bis 7 und insbesondere 4 bis 7 färbt. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 70 bis 110°C, insbesondere 80 bis 105°C, wobei in Gegenwart der erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymeren vorzugsweise bei 50 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C gefärbt wird.

[0033] Die Nachbehandlung mit den erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymeren erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:5 bis 1:40.

[0034] Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

[0035] Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 100°C und insbesondere 60 bis 100°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 10 bis 60 Minuten und vorzugsweise 15 bis 40 Minuten betragen. Der pH-Wert der Flotte liegt bei 2 bis 7, vorzugsweise bei 4 bis 7 und insbesondere bei 4 bis 6.

[0036] Die Flotte kann ausser dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

[0037] Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen oder Drucke von Farbstoffen, z.B. anionischen Farbstoffen, auf Polyamidfasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Ozonetchtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtecktheiten negativ beeinflusst werden.

[0038] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Herstellungsbeispiele

[0039] Beispiel 1: In einem Reaktor werden 68,8 Teile Methacrylsäure, 4,4 Teile Mercaptoethanol und 146 Teile Wasser vorgelegt. Unter Stickstoff wird die Temperatur auf 75°C gebracht. Man tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung aus 1 Teil Natriumpersulfat und 10 Teile Wasser zu. Die Reaktion ist exotherm und die Temperatur steigt bis auf 85°C. Man lässt eine Stunde bei 85°C nachpolymerisieren. Bei 80°C gibt man dann 13,8 Teile Wasserstoffperoxyd 30%ig zu und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Die Polymerlösung wird abgekühlt, auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht und bis zu einem Trockengehalt von 40% aufkonzentriert. Man erhält ca. 210 g einer klaren, hell gelben viskosen Lösung eines Polymeren, das im wesentlichen Struktureinheiten der Formel (101)



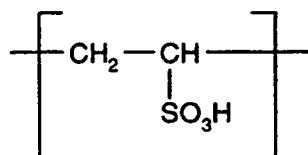
aufweist und ein Molekulargewicht von ca. 8 000 hat.

[0040] Beispiel 2: In einem Reaktor werden 65 Teile Isopropanol und 17,5 Teile Wasser vorgelegt und unter Stickstoff auf 80°C geheizt. Dann wird innerhalb von 120 Minuten eine Lösung aus 64,5 Teilen Methacrylsäure, 10,3 Teilen 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und 22,5 Teilen Wasser zugetropft. Gleichzeitig wird innerhalb von 150 Minuten eine Lösung von 8,3 Teilen Natriumpersulfat und 25 Teilen Wasser zugetropft. Es wird 3 Stunden bei ca. 80°C nachpolymerisiert. Die Polymerlösung wird mit Wasser verdünnt, das Isopropanol abdestilliert und bis zu einem Trockengehalt von 20% aufkonzentriert. Man erhält ca. 400 g einer trüben, viskosen Lösung eines Polymeren, das im wesentlichen Struktureinheiten der Formel (101) und (102)



aufweist, mit einer Brookfieldviskosität von 1600 cP.

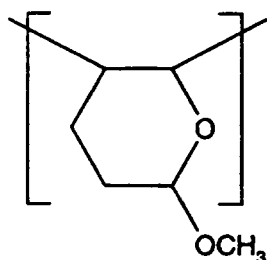
[0041] Beispiel 3: In einem Reaktor werden 69,5 Teile Isopropanol und 19 Teile Wasser vorgelegt und unter Stickstoff auf 80°C geheizt. Dann wird innerhalb von 120 Minuten eine Lösung aus 64,5 Teilen Methacrylsäure, 21,7 Teilen einer 30%igen, wässrigen Vinylsulfonsäure-Natriumsalz-Lösung, 69,3 Teilen Isopropanol und 140,7 Teilen Wasser zugetropft. Gleichzeitig wird innerhalb von 150 Minuten eine Lösung aus 7,5 Teilen Natriumpersulfat und 25 Teilen Wasser zugetropft. Es wird 3 Stunden bei ca. 80°C nachpolymerisiert. Die Polymerlösung wird mit Wasser verdünnt, das Isopropanol abdestilliert und bis einem Trockengehalt von 30% aufkonzentriert. Man erhält ca. 260 g einer trüben, viskosen Lösung eines Polymeren, das im wesentlichen Struktureinheiten der Formel (101) und (103)



(103)

aufweist, mit einer Brookfieldviskosität von 970 cP.

[0042] Beispiel 4: In einem Reaktor werden 5,25 Teile 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran und 12 Teile o-Xylol vorgelegt und unter Stickstoff auf 90°C geheizt. Dann wird innerhalb von 100 Minuten eine Lösung aus 35 Teilen Methacrylsäure und 20 Teilen o-Xylol zugetropft. Gleichzeitig werden innerhalb von 120 Minuten 0,8 Teile tert.-Butyl-2-ethyl-perhexanoat und 20 Teile o-Xylol zugetropft. Es wird 2 Stunden bei ca. 90°C nachpolymerisiert. Die Polymerlösung wird mit Wasser verdünnt und das o-Xylol azeotropisch abdestilliert. Die Polymerlösung wird auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und bis einem Trockengehalt von 20% aufkonzentriert. Man erhält ca. 180 g einer klaren, leicht viskosen Lösung eines Polymeren, das im wesentlichen Struktureinheiten der Formel (101) und (104)

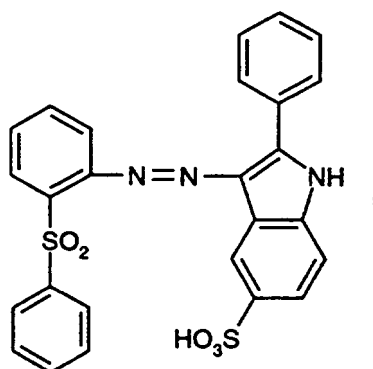


(104)

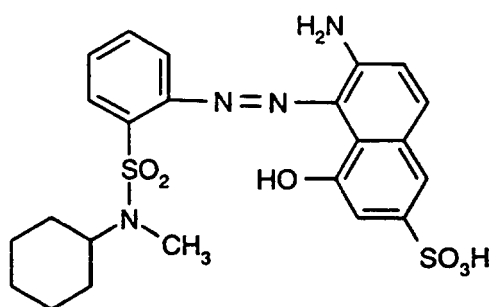
aufweist, mit einer Brookfieldviskosität von 30 cP.

Anwendungsbeispiele

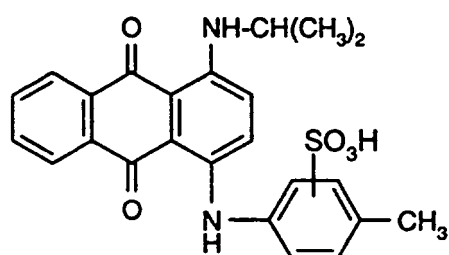
[0043] Beispiel 5: Ein Färbebad enthaltend 600 Teile Wasser, 0,0108 Teile eines Farbstoffs der Formel



0,0135 Teile eines Farbstoffs der Formel



und 0,033 Teile eines Farbstoffs der Formel

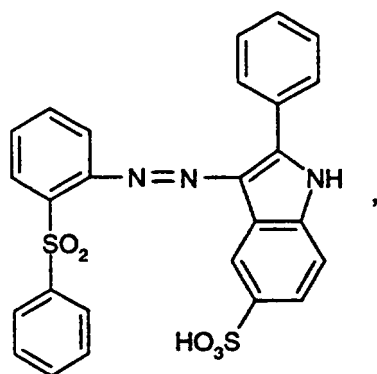


wird mit 0,72 Teilen Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat und 0,6 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat auf einen pH von 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Teilen Polyamidteppichgewebe (Polyamid 6) ein. Die Temperatur wird gleichmässig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschliessend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der grau gefärbte Teppich wird danach gespült. Das gefärbte Teppichgewebe wird in einem frischen Bad aus 600 Teilen Wasser, 1,5 Teilen der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 (Einsatzmenge 2 Gew.-% Polymer bezogen auf das Teppichgewebe), 0,6 Teilen Natriumacetat und 0,7 Teilen Essigsäure bei einem pH von 4,5 und einer Temperatur von 75°C 15 Minuten nachbehandelt. Das Teppichgewebe wird anschliessend gespült und getrocknet. Die Ozonechtheit der erhaltenen Färbung wird nach der Prüfvorschrift ISO 105-G03 durchgeführt. Der Vergleich des nachbehandelten Teppichgewebes mit einem Teppichgewebe, das nicht nachbehandelt wurde, zeigt eine deutliche Erhöhung der Ozonbeständigkeit des nachbehandelten Teppichgewebes.

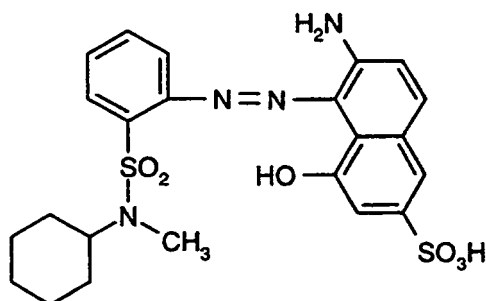
[0044] Verfährt man wie in Beispiel 5 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von 2 Gew.-%, bezogen auf das Teppichgewebe, des Polymeren gemäss Beispiel 1 die äquivalente Menge eines der Polymeren gemäss einem der Beispiele 2 bis 4, so wird ebenfalls ein Polyamidteppichgewebe mit einer grauen, ozonrechten Färbung erhalten.

Beispiel 6: Ein Färbebad enthaltend 600 Teile Wasser,

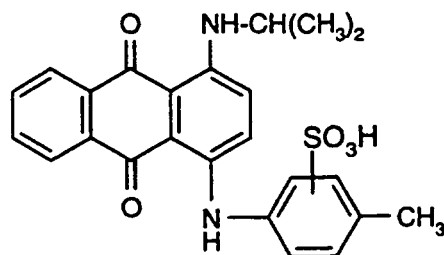
[0045] 0,0108 Teile eines Farbstoffs der Formel



0,0135 Teile eines Farbstoffs der Formel



und 0,033 Teile eines Farbstoffs der Formel

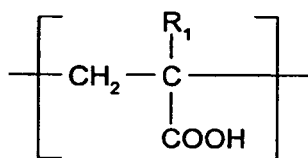


und 1,5 Teile der Polymerlösung aus Beispiel 1 (Einsatzmenge 2 Gew.-%) wird mit 0,72 Teilen Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat und 0,6 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat auf einen pH von 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Teilen Polyamidteppichgewebe (Polyamid 6) ein. Die Temperatur wird gleichmässig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschliessend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der grau gefärbte Teppich wird danach kurz kalt gespült und getrocknet. Die Ozonechtheit der erhaltenen Färbung wird nach der Prüfvorschrift ISO 105-G03 durchgeführt. Der Vergleich des gefärbten Teppichgewebes mit einem Teppichgewebe, das nicht in Gegenwart der Polymerlösung aus Beispiel 1 gefärbt wurde, zeigt eine deutliche Erhöhung der Ozonbeständigkeit.

[0046] Verfährt man wie in Beispiel 6 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von 2 Gew.-%, bezogen auf das Teppichgewebe, des Polymeren gemäss Beispiel 1 die äquivalente Menge eines der Polymeren gemäss einem der Beispiele 2 bis 4, so wird ebenfalls ein Polyamidteppichgewebe mit einer grauen, ozonrechten Färbung erhalten.

Patentansprüche

- Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfaser-materialien gegen Ozoneinwirkung, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte bei einem pH-Wert von 2 bis 7 behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (1)



(1),

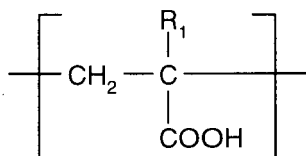
worin

R₁ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist.

- Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁ C₁-C₄-Alkyl und insbesondere Methyl ist.
- Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer 50 bis 100 Mol-% und vorzugsweise 80 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (1) enthält.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000 und vorzugsweise 5 000 bis 200 000 aufweist.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamid-fasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Fasermaterial während oder nach der Färbung behandelt.
- Verfahren gemäss Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte bei einem pH-Wert von 4 bis 7 durchführt.
- Verfahren gemäss Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte bei einer Temperatur von 50 bis 100°C durchführt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Fasermaterial um synthetisches Polyamidfasermaterial handelt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Farbstoffen um Anthrachinonfarbstoffe handelt.

Claims

- A method of improving the stability to ozone exposure of dyes on natural or synthetic polyamide fibre materials, which comprises treating the fibre material at a pH of from 2 to 7, before, during or after dyeing, with a liquor comprising a homopolymer or copolymer having structural repeating units of formula (1)



(1),

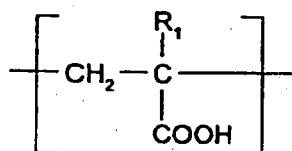
in which

R₁ is unsubstituted or substituted C₁-C₄alkyl,

2. A method according to claim 1, wherein R₁ is C₁-C₄alkyl and, in particular methyl.
3. A method according to claim 1 or 2, wherein the homopolymer or copolymer contains from 50 to 100 mol% and preferably from 80 to 100 mol% of structural repeating units of the formula (1).
4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein the homopolymer or copolymer has an average molecular weight of from 1000 to 1 000 000 and preferably from 5000 to 200 000.
5. A method according to any one of claims 1 to 4, wherein the homopolymer or copolymer is present in the liquor in an amount of from 0.05 to 10% by weight and preferably from 0.1 to 6% by weight based on the weight of the polyamide fibre material.
6. A method according to any one of claims 1 to 5, wherein the fibre material is treated during or after dyeing.
7. A method according to claim 6, wherein treatment with the liquor comprising the homopolymer or copolymer is conducted at a pH of from 4 to 7.
8. A method according to claim 6, wherein treatment with the liquor comprising the homopolymer or copolymer is conducted at a temperature of from 50 to 100°C.
9. A method according to any one of claims 1 to 8, wherein treatment with the liquor comprising the homopolymer or copolymer takes place by the exhaust process.
10. A method according to any one of claims 1 to 9, wherein the fibre material is synthetic polyamide fibre material.
11. A method according to any one of claims 1 to 10, wherein the dyes are anthraquinone dyes.

Revendications

1. Procédé d'amélioration de la résistance aux effets de l'ozone de colorants sur des matières à base de fibres de polyamide naturelles ou synthétiques,
caractérisé en ce que l'on traite la matière à base de fibres, avant, pendant ou après la teinture, avec un bain à un pH de 2 à 7, contenant un homo- ou co-polymère ayant des motifs récurrents de formule (1)



(1),

dans laquelle

R₁ représente un groupe alkyle en C₁ à C₄ éventuellement substitué.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** R_1 représente un groupe alkyle en C_1 à C_4 et en particulier un groupe méthyle.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'homopolymère ou le copolymère contient 50% à 100% en moles et de préférence 80% à 100% en moles de motifs récurrents de formule (1).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'homopolymère ou le copolymère présente une masse moléculaire moyenne de 1 000 à 1 000 000 et de préférence de 5 000 à 200 000.
- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'homopolymère ou le copolymère est présent dans le bain à raison de 0,05% à 10% en poids et de préférence de 0,1% à 6% en poids par rapport au poids de la matière à base de fibres de polyamide.
- 15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on traite la matière à base de fibres pendant ou après la teinture.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on réalise le traitement avec le bain contenant l'homopolymère ou le copolymère à un pH de 4 à 7.
- 20 8. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on réalise le traitement avec le bain contenant l'homopolymère ou le copolymère à une température de 50°C à 100°C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on réalise le traitement avec le bain contenant l'homopolymère ou le copolymère selon le procédé de teinture par épuisement.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la matière à base de fibres est une matière à base de fibres de polyamide synthétique.
- 30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les colorants sont des colorants anthraquinone.

35

40

45

50

55