

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Patent nr. 124272

Int. Cl. D 06 p 1/82 Kl. 8m-1/01
D 06 p 3/02 8m-1/03

Patentsøknad nr. 3113/68 Inngitt 8.8.1968
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 10.2.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 27.3.1972
Patent meddelt 6.7.1972
Prioritet begjært fra: 8.8.1967 Tyskland,
nr. P 16 19 542.9

Farbenfabriken Bayer AG,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Klaus Walz, Heymannstr. 63, Leverkusen,
Mathieu Quaedvlieg, Am Wasserturm 14, Opladen og
Manfred Baecker, Rosenweg, Blecher, alle: Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til jevn farging av nitrogenholdig
fibermateriale.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til jevn farging av nitrogenholdig fibermateriale med sure fargestoffer eller metallkompleksfargestoffer i nærvær av basiske, nitrogenholdige vannoppløselige polyalkylenglykoletere, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man som basiske, nitrogenholdige vannoppløselige polyalkylenglykoletere anvender omsetningsprodukter mellom alkenoksyder og kondensasjonsprodukter med reaktive hydrogenatomer, idet disse kondensasjonsprodukter er dannet ved omsetning mellom formaldehyd eller formaldehydavgivende forbindelser, fenoliske forbindelser som i kjernen har minst to overfor formaldehyd reaktive hydrogenatomer, og aminer med minst to overfor formaldehyd reaktive NH-grupper, idet polyalkylenglykoleterne kan være kvaternisert og/eller forestret.

124272

For fremstilling av omsetningsproduktene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen omsettes de nedenfor omtalte reaksjonsdyktige hydrogenatomholdige kondensasjonsprodukter med alkylenoksyder som etylenoksyd eller glycid såvel som blandinger av etylenoksyd med høyere alkylenoksyder som propylenoksyd, butylenoksyd eller styrenoksyd. Mengden av alkylenoksyd referert til mengden av kondensasjonsprodukt ble variert innen vide grenser, fortrinnsvis ble det bragt til innvirkning på 1 mol fenolisk forbindelse som ligger til grunn for kondensasjonsproduktene 10-200 mol etylenoksyd. Omsetningen ble gjennomført på vanlig måte ved 100-140°C i nærvær av basiske katalysatorer, som natrium- eller kaliumhydroksyd eller natriummetylat.

De reaksjonsdyktige hydrogenatomholdige kondensasjonsprodukter som ligger til grunn for innvirkningsproduktene (polyalkylen-glykoleterene) som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, kan være fremstilt på forskjellig måte, f.eks. ved at de tre komponenter formaldehyd resp. formaldehydavgivende forbindelser, fenoliske forbindelser som i kjernen minst har to overfor formaldehyd reaksjonsdyktige hydrogenatomer, og aminer som minst inneholder 2 overfor formaldehyd reaksjonsdyktige NH-grupper, oppvarmes hensiktsmessig i molforhold 1-4 : 0,5-3 i ca. 3 til 5 timer ved 60 til 100°C, eller ved at de fenoliske forbindelser eventuelt i form av alkyletere eller polyglykoletere i første rekke ble oppvarmet med de to andre komponenter og i tilknytning hertil på nytt med formaldehyd eller formaldehydavgivende forbindelser såvel som en forbindelse som bare inneholder en eneste i forhold til formaldehyd reaksjonsdyktig NH-gruppe, som f.eks. etylamin, butylamin, 2-etylheksylamin, tetradecylamin, octadecylamin, octadecenylamin, metylstearylamin, cykloheksylamin, anilin, dodecylanilin, benzylamin og laurinsyreamid.

Som formaldehydavgivende forbindelser skal det i første rekke anføres paraformaldehyd, triksymetylen, formaldehyddimetylacetal og heksametylentetramin.

Som fenoliske forbindelser som ligger til grunn for kondensasjonsproduktene skal eksempelvis nevnes: fenol, kresoler, etylfenoler, iso-propylfenoler, p-tert.-butylfenol, o-cykloheksylfenol, iso-nonylfenol, guajakol, hydroksyacetoferon, o-, m- eller p-klorfenol, salicylsyre, p-dimetylaminofenol, p-acetamidofenol, α -naftol, β -naftol, alkyl-naftoler, tetrahydronaftol, 4,4'-dihydroksydifenyl, 4,4'-dihydroksydifenylmetan, hydrokinon, resorcin og pyrokatekin såvel som de herav f.eks. ved omsetning med alkylhalogenider, alkylsul-

fater eller alkylenoksyder oppnåelige etere.

Som aminer, som minst inneholder to overfor formaldehyd reaksjonsdyktig NH-grupper skal eksempelvis nevnes: etylendiamin, N,N'-dimetyletylendiamin, N-(2-hydroksyetyl)-etylendiamin, propylen-diamin, N-metylpropylendiamin, N,N'-dimetylpropylendiamin, N-butyl-propylendiamin, N-tetradecylpropylendiamin, 1,4-butylendiamin, heksa-metylendiamin, 2,2,4-trimetylheksametylendiamin-(1,6), bis-(3-amino-propyl)-eter, bis-(3-aminopropyl)-metylamin, bis-(3-aminopropyl)-sulfid, ϵ -aminocaprinsyreamid, N,N-bis-(2-karbamoyletyl)-metylamin, 1,4-diamino-cykloheksan, fenylendiamin, naftylendiamin, 1,4-bis-(amino-metyl)-benzen, 1,3-bis-(aminometyl)-4,6-dimetyl-benzen og piperazin.

For kvaternering av omsettingsproduktene som skal an-vendes ifølge oppfinnelsen benyttes de vanlige kvaterneringsmidler som dimetylsulfat, dietylsulfat, etyljodid, p-toluensulfonsyremetyl-ester, kloracetamid eller benzyklorid. For forestringen ble det anvendt hovedsakelig flerbasiske syrer som svovelsyre, fosforsyre og maleinsyre eller deres derivater, som klorsulfonsyre, amidosulfonsyre, fosforoksyklorid og maleinsyreanhydrid.

Som nitrogenholdig fibermateriale kommer det for frem-gangsmåten ifølge oppfinnelsen i betraktning alle fibermaterialer som er fargbare ved hjelp av sure fargestoffer eller metallkompleksfarge-stoffer, spesielt ull, silke syntetiske polyamider, basisk modifiserte polyakrylnitriler, såvel som deres blandinger med hverandre. De ni-trogenholdige fibermaterialer kan eventuelte foreligge i blanding med andre fibermaterialer som nativ eller regenerert cellulose, cellulose-triacetat, polyakrylnitril, polyuretaner eller polyestere, f.eks. av tereftalsyre og etylenglykol eller 1,4-bishydroksymetylcykloheksan.

De sure fargestoffer og metallkompleksfargestoffer som skal anvendes ved fargefremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som også kan være reaktivfargestoffer kan tilhøre de forskjellige farge-stoffklasser, f.eks. klassen azo-, antrakinon- eller trifenylmetan-fargestoffer.

De nødvendige mengder av de polyalkylenglykoletere resp. deres kvaternerings- og/eller forestringsprodukter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen lar seg lett fastslå ved forforsøk. Vanligvis an-vendes av disse forbindelser 0,2-3% referert til fargegodsets vekt når forbindelsene anvendes som egaliseringsmiddel. Tjener de som avtrekningsmiddel, så har det visse egnet mengder på ca. 2-5% referert til fargegodsets vekt.

Fargningen av de nitrogenholdige fibermaterialer med de angjeldende fargestoffer i nærvær av polyetylenglykolene, resp. deres kvaternerings- og/eller forestringsprodukter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, utføres hensiktsmessig således at man innfører fargegodset i et til ca. 40-60°C oppvarmet vandig bad som inneholder fargestoffet, oksalkyleringsproduktene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, tilsetninger av salter som natriumsulfat og syrer, som eddiksyre, maursyre eller svovelsyre, deretter brukes fargebadets temperatur i løpet av ca. 30 minutter til tilnærmet 100°C og deretter holdes fargebadet så lenge ved denne temperatur inntil det er sterkt uttømt. Man kan sette fargestoffet også først etterpå til fargebadet, f.eks. når badets temperatur er øket til ca. 60°C.

Ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lykkes det fremragende jevnt å farge nitrogenholdige fibermaterialer som eksempelvis foreligger i form av spinnekordeler, fnokker, kamtrekk, tråder, garn, vevnader, virker eller flor. Den oppnådde fargnings fremragende jevnhet oppnås ved at oksalkyleringsproduktene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen i tillegg til deres utmerkede egaliserings- evne dessuten har den fordelaktige egenskap i fargebadet ikke å frembringe skum eller å stabilisere og deres egaliseringsvirkning kommer da på denne måte til full virkning. De ved den ujevne indypning spesielt av lett fargegods i skummende fargebad frembragte fargeujevnheter unngås. Dessuten påkjennes fargegodset mekanisk meget mindre, da f.eks. sammenklebning og sammenvirring av garn som det opptre i skummende fargebad uteblir. Det lar seg også lettere arbeide med ikke-skummende fargebad, da det ikke opptre noen gjennomstrømningshindring ved farging på strenggarn-, krysspole- og bomfargeapparater.

Fra tysk utlegningsskrift nr. 1.164.975 er det kjent basiske nitrogenatomholdige vannoppløselige polyalkylenglykoletere som egaliseringsmiddel for farging med kypefargestoffer. Disse polyalkylenglykoletere adskiller seg imidlertid i deres kjemiske oppbygning fra de polyalkylenglykoletere som skal anvendes ifølge oppfinnelsen fordi de danner Mannichkondensasjonsprodukter av fenoliske forbindelser, alkoksylerte aromatiske aminogruppeholdige forbindelser og formaldehyd, mens forbindelsen som skal anvendes ifølge oppfinnelsen danner alkoksylerte Mannichkondensasjonsprodukter av fenoliske forbindelser, minst to overfor formaldehyd reaksjonsdyktige NH-gruppeholdige aminer og formaldehyd.

De forskjellige utgangsforbindelser og forskjellige fremstillinger betinger en forskjellig fordeling av alkylenglykoleterrestene innen polyalkylenglykoletermolekylet. Denne forskjell i kjemisk oppbygning er grunnen for at de i det tyske utlegningsskrift nr. 1.164.975 omtalte polyalkylenglykoletere riktignok er egnet som egaliseringsmiddel for farging med kypefargestoffer, derimot er de virkningsløse som egaliseringsmiddel ved farging av nitrogenholdig fibermateriale med anioniske eller metallkompleksfargestoffer.

De i de følgende eksempler angitte deler er vektdeler, de angitte fargestoffnumre refererer seg til angivelser i Colour Index, bind 3, 2. opplag.

Eksempel 1.

Ren ull strykegarnvevnad behandles på haspelkufe i bad-forhold 1:40 med et bad som pr. liter inneholder 0,04 g 2:1 kromkompleks av azofargestoffer 2-hydroksy-anilin-4-di-

metyl — sulfonamid $\longrightarrow$ 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon,

0,02 g 2:1 kromkompleks av azofargestoffet 2-amino-4-etyl-sulfonyl-fenol $\longrightarrow$ 1-etylsulfonylamino-7-hydroksy-naftalen

2,5 g kalsinert natriumsulfat

0,5 g iseddik såvel som

0,25 g av den nedenfor omtalte oksalkyleringsprodukt.

Fargebadet oppvarmes i løpet av 30 minutter fra 50° til 100°C og holdes deretter i 30 minutter ved denne temperatur. Deretter tilsettes dessuten 0,02 g 2:1 kromkompleks av azofargestoffet antranilsyre $\longrightarrow$ 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon til det kokende fargebad. Etter ytterligere 30 minutters farging ved koketemperatur avsluttes fargeprosessen. Man får en god jevn brunfarging.

Det anvendte oksalkyleringsprodukt var fremstilt på følgende måte:

108 deler p-kresol, 87 deler heksametylendiamin og 45 deler paraformaldehyd ble under omrøring oppvarmet 3 timer ved 90°C. Deretter ble reaksjonsvannet avdestillert i vakuum. 26,6 deler av det således dannede kondensasjonsprodukt ble under tilsetning av 0,2 deler kaliumhydroksyd omsatt ved 120°C med 440 deler etylenoksyd.

Eksempel 2.

Man går frem som omtalt i eksempel 1, anvender imidlertid et fargebad som i stedet for det der anvendte oksalkyleringsprodukt inneholder 0,25 g av et av de nedenfor omtalte oksalkyleringsprodukter.

124272

6

Den oppnådde brunfargning utmerker seg ved en fremragende jevnhet. De anvendte oksalkyleringsprodukter var fremstilt på følgende måte:

- a) 26,6 deler av det i eksempel 1 dannede kondensasjonsprodukt ble i nærvær av 0,2 deler kaliumhydroksyd omsatt ved 120°C med 352 deler etylenoksyd og deretter omrørt ved 90°C i 5 timer med 9,7 deler amidosulfonsyre.
- b) 54 deler p-kresol, 22,5 deler etylendiamin og 22,5 deler paraformaldehyd ble under de i eksempel 1 angitte reaksjonsbetingelser kondensert, 19,2 deler av det dannede kondensasjonsprodukt ble omsatt i nærvær av 0,2 deler kaliumhydroksyd ved $120 - 130^{\circ}\text{C}$ med 396 deler etylenoksyd.
- c) 54 deler p-kresol, 60 deler 1,6-diamino-2,2,4-trimetylheksan og 22,5 deler paraformaldehyd ble kondensert under de i eksempel 1 angitte reaksjonsbetingelser, 29 deler av det dannede kondensasjonsprodukt ble i nærvær av 0,3 deler kaliumhydroksyd omsatt ved 120°C med 440 deler etylenoksyd.
- d) 108 deler o-kresol, 87 deler heksametylendiamin og 45 deler paraformaldehyd ble kondensert under de i eksempel 1 angitte reaksjonsbetingelser, 26,5 deler av det dannede kondensasjonsprodukt ble omsatt ved 120°C i nærvær av 0,3 deler kaliumhydroksyd med 352 deler etylenoksyd.
- e) 54 deler p-kresol, 43,5 deler heksahydro-1,4-fenylendiamin og 22,5 deler paraformaldehyd ble kondensert under de i eksempel 1 angitte reaksjonsbetingelser, 49 deler av det dannede kondensasjonsprodukt ble oppløst i 100 deler xylol og omsatt i nærvær av 0,5 deler kaliumhydroksyd ved 120°C med 790 deler etylenoksyd. Xylolen ble deretter avdestillert i vakuum.
- f) 110 deler nonylfenol, 58 deler heksametylendiamin og 30 deler paraformaldehyd ble omsatt i 5 timer ved 90°C . 36 deler av det dannede kondensasjonsprodukt ble omsatt i nærvær av 0,4 deler kaliumhydroksyd med 396 deler etylenoksyd ved 120°C .
- g) 74,5 deler av det i eksempel 1 omtalte kondensasjonsprodukt av p-kresol, heksametylendiamin og paraformaldehyd ble ved 90°C blandet med 25 deler 2-etyl-heksylamin og 6 deler paraformaldehyd. Kondensasjonsreaksjonen ble ført ved 5 timers oppvarming av reaksjonsblandingen ved 90°C til avslutning. Deretter ble det dannede reaksjonsvann avdestillert i vakuum. Etter tilsetning av 1 del kaliumhydroksyd ble kondensasjonsproduktet omsatt ved 120°C med 1570 deler etylenoksyd.

Eksempel 3.

På kryss-spoler oppviklet helkamgarn behandles i badforhold 1:15 i 5 til 10 minutter ved 50°C med et bad som pr. liter inneholder 2 g kals. natriumsulfat

1 g iseddik

0,66 g av det i eksempel 2e omtalte oksalkyleringsprodukt. Deretter oppvarmes badet i løpet av ca. 15 minutter til 100°C. Ved denne temperatur tilsettes

0,14 g 2:1 kromkompleks av azofargestoffet 2-amino-4-etyl-sulfonyl-fenol $\longrightarrow$ 1-ethylsulfonylamino-7-hydroksey-naftalen.

Etter 60 minutters farging ved 100°C avsluttes fargeprosessen. Man får en utmerket jevn gråfargning.

Eksempel 4.

Ullstrikkgarn farges i badforholdet 1:30 på en 1-stokkgarnfargeapparat i hengesystem. Det anvendte fargebad inneholdt pr. liter 1,67 g kals. natriumsulfat,

0,7 g iseddik

0,27 g av det nedenfor omtalte oksalkyleringsprodukt

0,33 g fargestoff nr. 18 035

Fargebadet oppvarmes i løpet av 30 minutter fra 50 til 100°C og holdes deretter i 30 minutter ved denne temperatur. Deretter tilsettes 0,042 g fargestoff nr. 61.135. Etter ytterligere 30-minutters farging ved koketemperatur avsluttes fargeprosessen. Man får en overordentlig jevn rubinfargning.

Det anvendte oksalkyleringsprodukt var fremstilt på følgende måte:

26,6 deler av det i eksempel 1 omtalte kondensasjonsprodukt ble i nærvær av 0,3 deler kaliumhydroksyd omsatt ved 120°C med 176 deler etylenoksyd.

En likeledes jevn utfargning fåes når man i stedet for det ovenfor omtalte oksalkyleringsprodukt anvender dets kvaterneringsprodukt.

Dette kvaterneringsprodukt var dannet ved at man hadde omsatt 203 deler av ovenfor omtalte oksalkyleringsprodukt i 5 timer ved 90°C med 12,5 deler dimetylsulfat.

Eksempel 5.

Man går frem som omtalt i eksempel 4. Det anvendte fargebad inneholder imidlertid i stedet for det der benyttede syrefargestoff 0,33 g fargestoff 2-aminobenzensulfonsyre $\longrightarrow$ 1- $\sqrt{2',3'}$ -di-

124272

klorkinoksalin-(6)-karbonyl-7-amino-8-hydroksy-3,6-disulfonsyre.

Man får meget jevn rødfargning.

Eksempel 6.

Silkevevsnad farges på haspelkufe i badforhold 1:50 med et bad som pr. liter inneholder

2 g kals. natriumsulfat

0,4 g iseddik

0,15 g av det i eksempel 2f omtalte oksalkyleringsprodukt

0,025 g fargestoff nr. 61 135

0,028 g 2:1 kromkompleks av azofargestoffet 2-amino-4-etyl-sulfonyl-fenol $\longrightarrow$ 1-etylsulfonylamino-7-hydroksy-naftalen.

Fargebadet oppvarmes i løpet av 30 minutter fra 40° til 90 til 95°C og holdes deretter i 1 time ved denne temperatur. Man får en utmerket jevn blågrønn fargning.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til jevn farging av nitrogenholdig fiber-materiale med sure fargestoffer eller metallkompleksfargestoffer i nærvær av basiske, nitrogenholdige vannoppløselige polyalkylenglykoletere, k a r a k t e r i s e r t ved at man som basiske, nitrogenholdige vannoppløselige polyalkylenglykoletere anvender omsetningsprodukter mellom alkyleneoksyder og kondensasjonsprodukter med reaktive hydrogenatomer, idet disse kondensasjonsprodukter er dannet ved omsetning mellom formaldehyd eller formaldehydavgivende forbindelser, fenoliske forbindelser som i kjernen har minst to overfor formaldehyd reaktive hydrogenatomer, og aminer med minst to overfor formaldehyd reaktive NH-grupper, idet polyalkylenglykoleterne kan være kvaternisert og/eller forestret.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.164.975