

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 505 504 A1 2009-01-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 969/2007**

(51) Int. Cl.⁸: **D06M 13/358** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **21.06.2007**

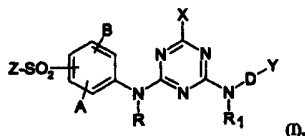
(43) Veröffentlicht am: **15.01.2009**

(73) Patentinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING (AT)

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON CELLULOSISCHEN FASERN

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern und auf Verbindungen, die zur Verwendung bei diesem Verfahren geeignet sind. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die cellulosischen Fasern mit einem Textilhilfsmittel der allgemeinen Formel (I)



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxy, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes

Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe -CH₂CH₂-U, wobei U eine durch Alkali ersetzbare

Gruppe ist, z.B. Cl, OSO₃H oder SSO₃H, A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

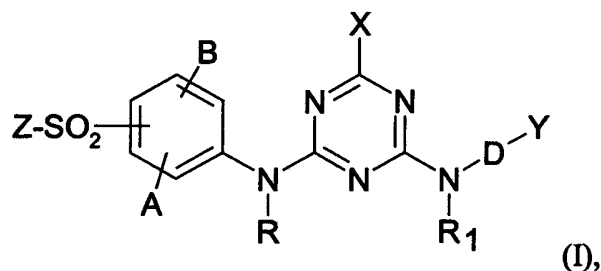
R und R₁ unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

bzw. mit einem Salz davon in Kontakt gebracht.

AT 505 504 A1 2009-01-15

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern und auf Verbindungen, die zur Verwendung bei diesem Verfahren geeignet sind. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die cellulosischen Fasern mit einem Textilhilfsmittel der allgemeinen Formel (I)



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxy, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, wobei U eine durch Alkali ersetzbare Gruppe ist, z.B. Cl, OSO_3H oder SSO_3H ,

A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

R und R1 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

bzw. mit einem Salz davon in Kontakt gebracht.

NACHGEREICHT

Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern und auf Verbindungen, die zur Verwendung bei diesem Verfahren geeignet sind. Das erfindungsgemäße Verfahren macht cellulosische Fasern geeignet für das Färben mit Reaktionsfarbstoffen unter neutralen oder schwach sauren Bedingungen. Wenn die behandelten cellulosischen Fasern mit nicht-cellulosischen Fasern, wie z.B. Polyester oder Wolle, gemischt werden, sind solche gemischten Materialien außerdem für ein einstufiges Einbadfärbungsverfahren geeignet.

Hintergrund

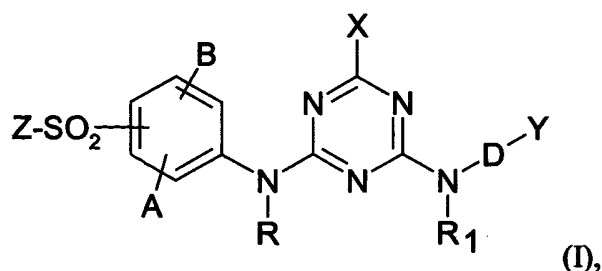
Beim Färben von cellulosischen Fasern mit Reaktionsfarbstoffen treten Probleme auf. Die Fixierung erfolgt normalerweise bei einem pH-Wert von 11-12, und hydrolysierte Reaktionsfarbstoff ist stets ein signifikantes Nebenprodukt der Faserreaktion. Demgemäß werden weltweit sehr große Mengen an gefärbtem Abwasser erzeugt, die möglicherweise eine Umweltgefahr darstellen und eine kostspielige Behandlung vor der Entsorgung erforderlich machen. Bei Reaktionsfarbstoffen für cellulosische Fasern werden außerdem große Elektrolytmengen verwendet, was ebenfalls zu Entsorgungsproblemen führt.

Das Färben gemischter Fasern oder Stoffe, z.B. von Gemischen aus Polyester und cellulosischen Fasern, verursacht eine zusätzliche Schwierigkeit. Obgleich Farbstoffe bekannt sind, die ein einstufiges Einbadfärben von Gemischen aus Polyester und cellulosischen Fasern ermöglichen, schichten sich diese nicht auf und sind nur für blasse bis mittlere Farbtöne geeignet. Im Allgemeinen muss jede Faser unter einem anderen Satz von Bedingungen gefärbt werden, was zeitaufwendig und kostspielig ist.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung von cellulosischen Fasern, wodurch die behandelten Fasern z.B. mit einem Reaktionsfarbstoff ohne die obenstehend erwähnten Nachteile leicht gefärbt werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern gelöst, wobei die Fasern mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

NACHGEREICHT



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxyl, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, wobei U eine durch Alkali ersetzbare Gruppe ist, z.B. Cl, OSO_3H oder SSO_3H ,

A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

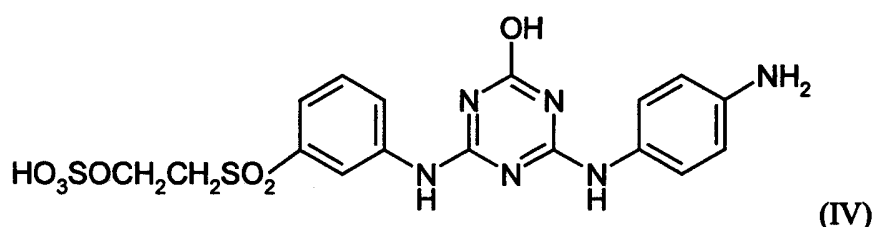
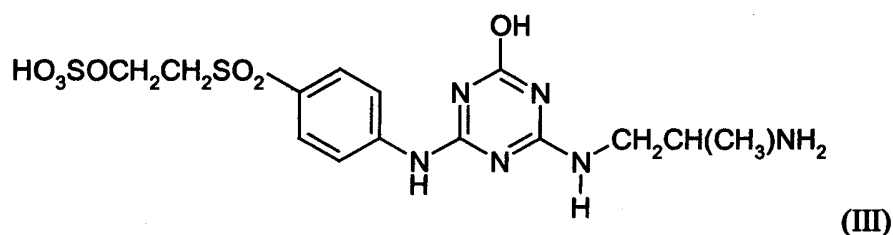
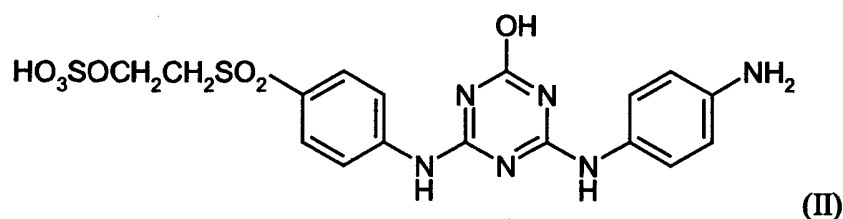
R und R1 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

bzw. ein Salz davon als Textilhilfsmittel verwendet wird.

Es wurde festgestellt, dass die Verbindungen der Formel (I) an die obenstehend erwähnten Probleme herangehen. Fasern und textile Flächen, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den Verbindungen vorbehandelt werden, ermöglichen die Fixierung von Cellulose-Reaktionsfarbstoffen unter neutralen oder schwach sauren Bedingungen, wodurch eine Hydrolyse der Farbstoffe verhindert oder stark vermindert wird. Farbbäder, die ungebrauchten Farbstoff und Elektrolyt enthalten, können daher wiederverwendet werden, wodurch das Abwasservolumen bei der Behandlung stark reduziert wird.

Sogenannte "kationisierte" Cellulosefasern sind aus dem Stand der Technik bekannt. Die Herstellung von kationisierten Cellulosefasern ist beispielsweise in der JP-A 61-258801, der JP-A 52-26561, der JP-A 2-274738, der EP-A 0 683 251, der EP-A 0 690 166 oder der WO 96/26220 beschrieben. Jedoch war bisher keinem dieser Verfahren und Produkte auch nur mäßiger Erfolg beschieden.

Bevorzugte Textilhilfsmittel, die beim erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden sind, sind solche, welche die untenstehenden Formeln (II), (III) und (IV) haben:



Das Textilhilfsmittel kann in Form des Natrium-, Lithium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalzes verwendet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Behandlung in einer neutralen bis alkalischen Umgebung durchgeführt.

Die Fasern können insbesondere mit einer alkalischen Lösung des Textilhilfsmittels in Kontakt gebracht werden.

Die cellulosischen Fasern, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandeln sind, können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Baumwollfasern, Viskosefasern, Modalfasern, Lyocellfasern und Gemischen davon.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die cellulosischen Fasern Lyocellfasern und liegen im niemals getrockneten Zustand vor. Unter "niemals getrocknetem Zustand" versteht der Fachmann den Zustand der frisch gesponnenen Lyocellfaser, bevor sie zum ersten Mal getrocknet wurde.

NACHGERICHT

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die cellulosischen Fasern als Fasergebilde bzw. als Bestandteil eines Fasergebildes vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise an einem Vlies von frisch gesponnenen Fasern, an einem Kabel aus Endlosfilamenten, an einem cellulosische Fasern enthaltenden Vliesprodukt, an einem Garn, an einem Gewebe und so weiter durchgeführt werden.

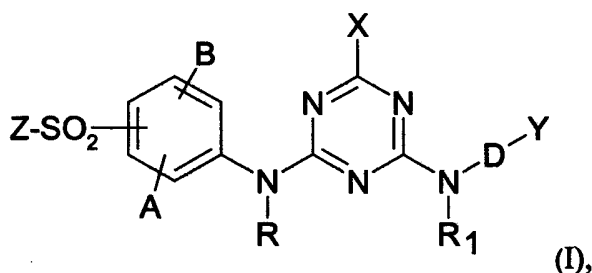
Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiters den Schritt des Färbens der Fasern mit einem Farbstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Reaktionsfarbstoffen, Säurefarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen und Dispersionsfarbstoffen, umfassen. Das Färben mit einem Reaktionsfarbstoff wird bevorzugt.

Der Färbungsschritt kann mit Sätzen von Parametern durchgeführt werden, die dem Fachmann an sich wohlbekannt sind.

Im Falle der Verwendung eines Reaktionsfarbstoffs kann der Färbungsschritt bei einem pH-Wert von 4 bis 12, vorzugsweise von 5 bis 9, am meisten bevorzugt von 6 bis 8, durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass der Färbungsschritt bei neutralen oder nur schwach sauren Bedingungen durchgeführt werden kann.

Der Färbungsschritt kann bei Raumtemperatur (15-30°C) bis zu Temperaturen von 40-95°C erfolgen. Eine Dampfbehandlung bei etwa 100°C und/oder Klotztrocken-Brennverfahren bei bis zu 200°C kann bzw. können ebenfalls eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf eine Verbindung der Formel (I)



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxyl, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, wobei U eine durch Alkali ersetzbare Gruppe ist, z.B. Cl, OSO_3H oder SSO_3H ,

A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

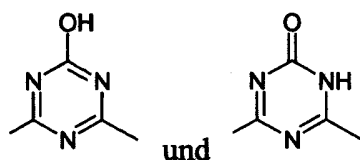
Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

R und R1 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

oder auf ein Salz davon.

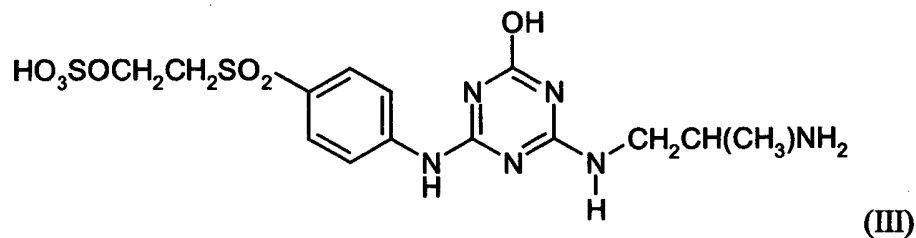
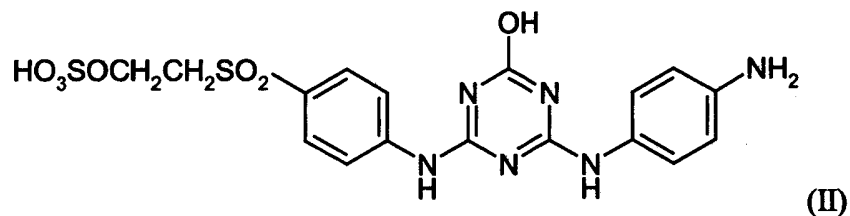
Verbindungen der Formel (I) sind neu.

Dem Fachmann ist klar, dass Verbindungen der Formel (I), wobei X = Hydroxyl, in einem tautologischen Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen

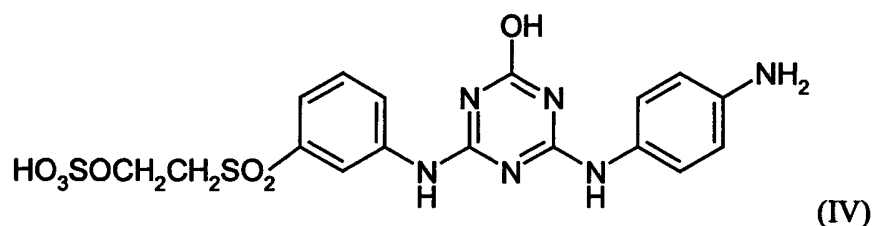


vorhanden sind.

Bevorzugte Verbindungen sind solche, welche die untenstehenden Formeln (II), (III) und (IV) haben:



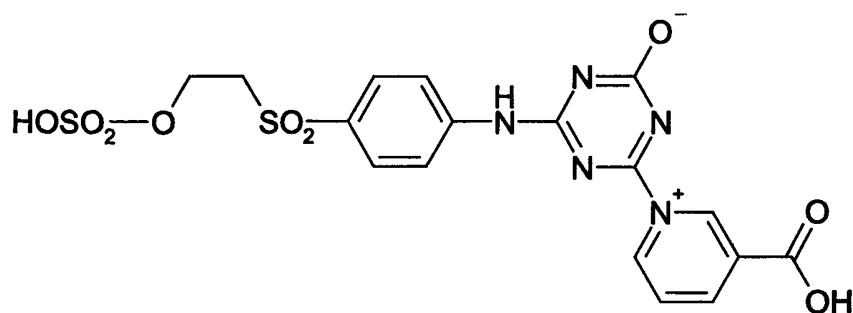
NACHGEREICHT



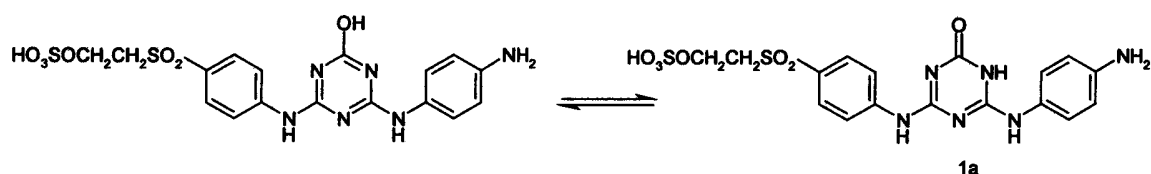
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise hergestellt werden, beispielsweise durch schrittweises Ersetzen der Chloratome von Cyanurchlorid, um die neuen funktionellen Gruppen einzubringen, oder durch Transformation eines geeigneten Dichlortriazins zuerst mit einem tertiären Amin, um ein Triazinylbetain herzustellen, gefolgt von der Substitution der so gebildeten quartären Gruppe mit einem geeigneten Diamin.

Beispiel:

(a) 2 M Natriumcarbonat wurden zu p-Aminophenyl- β -sulfatoethylsulfon (14,2 g; 0,05 m) in Eiswasser (100 ml) hinzugefügt, um einen pH-Wert von 4,5 zu ergeben. Die so gebildete Lösung wurde durch Celit filtriert, auf 0°C abgekühlt, und eine Lösung von Cyanurchlorid (9,7 g; 0,053 m) in Aceton (100 ml) wurde tropfenweise hinzugefügt, während eine Temperatur von 0-2°C und ein pH-Wert von 4 – 4,5 aufrechterhalten wurden. Die Reaktion wurde 2 Stunden lang fortgesetzt, was ein weißes Präzipitat ergab. Eine HPLC zeigte, dass die Reaktion mit dem Verschwinden des aromatischenamins vollendet war. Dem Reaktionsgemisch wurde die Erwärmung auf Raumtemperatur und 2-stündiges Rühren bei einem pH-Wert von 4 ermöglicht. Das Präzipitat wurde durch Filtration isoliert, und der so erhaltene weiße Feststoff wurde zu einer Lösung von Nicotinsäure (12,4 g; 0,1 m) in Wasser (200 ml) bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4,5 portionsweise hinzugefügt. Der pH-Wert wurde mit 2 M Natriumcarbonatlösung bei 4,5 gehalten. Eine blassgelbe Farbe entwickelte sich, und die Reaktion ging 24 Stunden lang weiter. Eine HPLC zeigte, dass die Reaktion praktisch vollendet war. Die gelbe Suspension wurde filtriert, der Feststoff wurde nacheinander mit Wasser (100 ml) und Aceton (200 ml) gewaschen und luftgetrocknet, um das Produkt als blassgelben Feststoff (19g) hervorzubringen. Die Struktur der Zwischenverbindung ist nachstehend dargestellt.



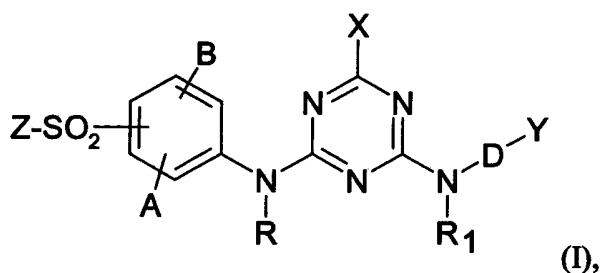
(b) Der obige blassgelbe Feststoff (18,7g) wurde bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4,7-5 zu einer Lösung von p-Phenylendiamin (4,1 g) in Wasser (200 ml) portionsweise hinzugefügt. Der pH-Wert wurde mit 2 M Natriumcarbonatlösung bei 4,7-5,0 gehalten, und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang gerührt, um eine blassviolett gefärbte Suspension zu ergeben. Eine HPLC zeigte ein neues Band und dass die Reaktion praktisch vollendet war. Die Suspension wurde filtriert, der gesammelte Feststoff wurde zuerst mit Wasser (50 ml) und dann mit Aceton (200 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet, um das Produkt (12 g) zu ergeben. Eine HPLC zeigte einen einzelnen Peak, und die Massenspektrometrie ergab bei m/z 481 ($M-H$)⁻ (100) ein Molekülion und bei m/z 503 ($M+Na-2H$)⁺ (25) ein Natriumaddukt. Die Struktur des Vorbehandlungsmittels ist nachstehend dargestellt.



Das obige Mittel wurde durch Klotzdämpfauftrag in Gegenwart von Natriumcarbonat bei 2% omf (bezogen auf Masse der Faser) auf ein aus Lyocellfaser bestehendes Gewebe aufgebracht, um eine grauweiße Textilie zu ergeben. Eine 2%ige Färbung mit Procion Red HE-3B unter neutralen Bedingungen sowie bei 100°C lieferte ein Gewebe mit einem Farbwert (K/S) und einer Lichtbeständigkeit, die gleich wie jene eines unbehandelten Lyocellgewebes waren, das mit demselben Farbstoff, jedoch unter herkömmlichen Alkalibedingungen gefärbt wurde.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Fasern, wobei die Fasern mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxyl, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, wobei U eine durch Alkali ersetzbare Gruppe ist, z.B. Cl, OSO_3H oder SSO_3H ,

A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

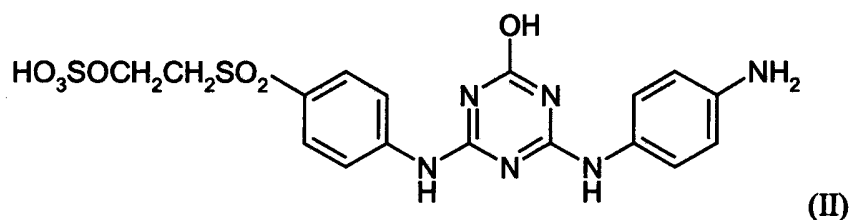
D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

R und R1 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

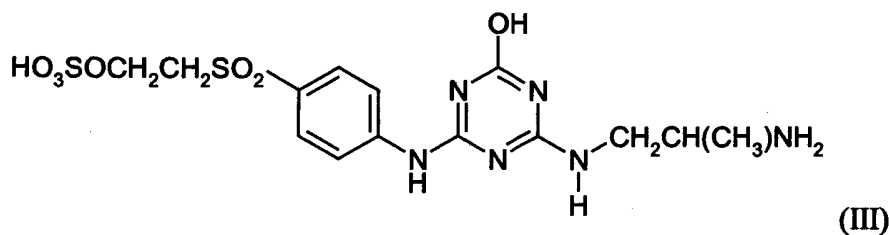
bzw. ein Salz davon als Textilhilfsmittel verwendet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilhilfsmittel die Formel (II)



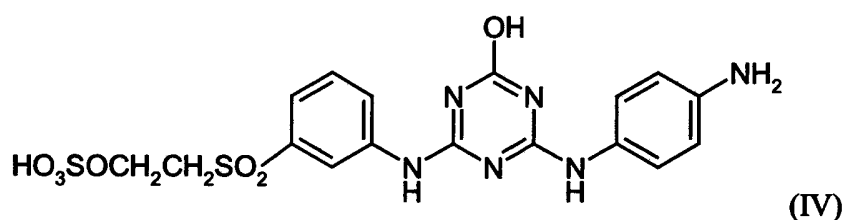
aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilhilfsmittel die Formel (III)



aufweist.

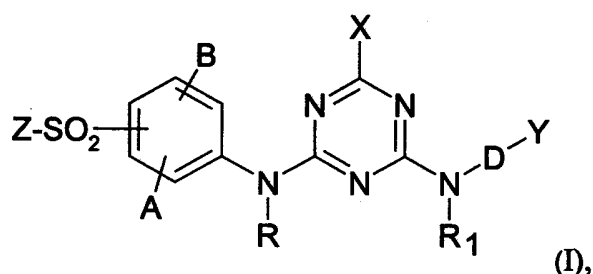
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilhilfsmittel die Formel (IV)



aufweist.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilhilfsmittel in Form des Natrium-, Lithium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalzes verwendet wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in einer neutralen bis alkalischen Umgebung durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern mit einer alkalischen Lösung des Textilhilfsmittels in Kontakt gebracht werden.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die cellulosischen Fasern ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Baumwollfasern, Viskosefasern, Modalfasern, Lyocellfasern und Gemischen davon.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern Lyocellfasern sind und im niemals getrockneten Zustand vorliegen.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern als Fasergebilde bzw. als Bestandteil eines Fasergebildes vorliegen.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiters umfassend den Schritt des Färbens der Fasern mit einem Farbstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Reaktionsfarbstoffen, Säurefarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen und Dispersionsfarbstoffen.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiters umfassend den Schritt des Behandeln der Fasern mit einem Mittel, ausgewählt aus der Gruppe von Aromastoffen, therapeutisch aktiven Materialien, flammenhemmenden oder schwer entflammbaren Materialien, geruchsabsorbierenden Materialien und wasserdichten Materialien.
13. Verbindung der Formel (I)



wobei

X = Halogen, insbesondere Cl oder Br, Alkoxyl, Hydroxyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylamino,

Z = eine Vinylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{U}$, wobei U eine durch Alkali ersetzbare Gruppe ist, z.B. Cl, OSO_3H oder SSO_3H ,

A und B gleich oder verschieden sein können und H, Methyl oder Methoxyl sein können,

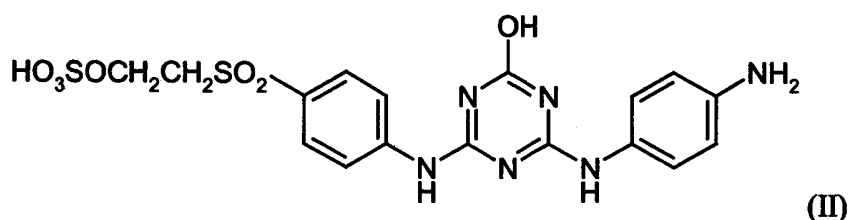
D = eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe,

Y = eine primäre oder sekundäre Aminogruppe,

R und R1 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind,

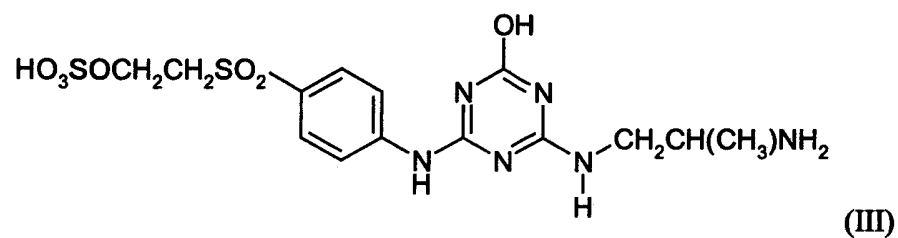
oder ein Salz davon.

14. Verbindung gemäß Anspruch 13, welche die Formel (II)



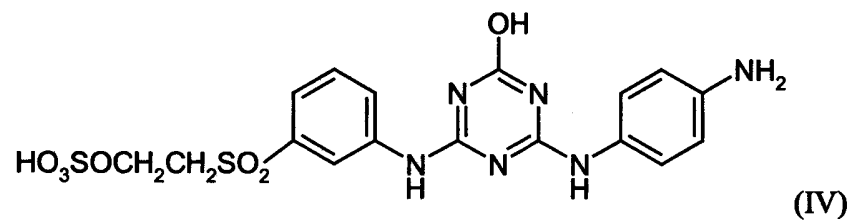
aufweist.

15. Verbindung gemäß Anspruch 13, welche die Formel (III)



aufweist.

16. Verbindung gemäß Anspruch 13, welche die Formel (IV)



aufweist.



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : D06M 13/358 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: D06M 13/358		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):		
Konsultierte Online-Datenbank: REGISTRY,CA		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 21. Juni 2007 eingereichten Ansprüchen 1-16 erstellt.		
Kategorie ⁹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	EP 1036 825 A1 (CIBA SPECIALITY CHEMICALS HOLDING INC) 20. September 2000 (20.09.2000) <i>Ganzes Dokument</i> --	1,13
X	US 2002/0032318 A1 (TZIKAS et al.) 14. März 2002 (14.03.2002) (z. B. Formel 102, S.11) <i>Ganzes Dokument; insbesondere Formel 102, S.11</i> --	1,13
X	WO 2007/017425 A2 (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS) 15. Februar 2007 (15.02.2007) <i>Ganzes Dokument; insbesondere Formel 104, S.16</i> ----	1,13
Datum der Beendigung der Recherche: 10. November 2008		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dipl.-Ing. PAMMINGER
⁹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		