CH 672 220 A3

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 672 220 G A3

(51) Int. Cl.[4]: C 07 D 233/60
D 06 P 1/642
D 06 P 5/22

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) AUSLEGESCHRIFT A3

(21) Gesuchsnummer: 4758/85

(22) Anmeldungsdatum: 06.11.1985

(42) Gesuch bekanntgemacht: 15.11.1989

(44) Auslegeschrift veröffentlicht: 15.11.1989

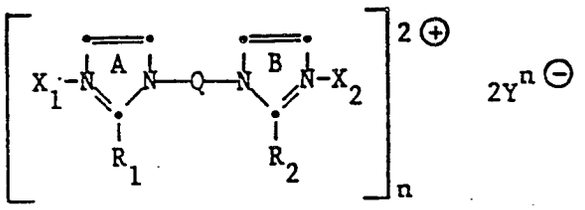
(71) Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Töpfl, Rosemarie, Dornach

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

(54) Bis-imidazoliumsalze und deren Verwendung als Hilfsmittel für die Erzeugung von Färbungen oder Drucken auf Cellulosefasermaterial mit anionischen Farbstoffen.

(57) Bis-imidazoliumsalze der Formel



worin

Q einen zweiwertigen in der Kette durch eine Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen,

X_1 und X_2, unabhängig voneinander, die 2,3-Epoxy- oder 2-Hydroxy-3-halogenpropylgruppe

Hal ein Halogenatom,

R_1 und R_2, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Phenyl oder einen aliphatischen Rest,

n 1 oder 2 und

$Y^{\ominus}$ ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeuten und

die Imidazolringe A und B, unabhängig voneinander, in den 4- und/oder 5-Stellungen unsubstituiert oder durch unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Cyano substituiertes Niederalkyl substituiert sind.

Diese bireaktiven Bis-imidazoliumsalze eignen sich insbesondere zur Verbesserung der Ausbeute und der Nassechtheiten von Färbungen oder Drucken, welche auf Cellulosefasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, wie z.B. Reaktiv- oder Direktfarbstoffen, erzeugt werden.

672 220 G

Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellectuale

RAPPORT DE RECHERCHE
RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No
Patentgesuch Nr
CH 4758/85

HO 15 118

Categorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications concernees Betrifft Anspruch Nr
A	GB-A-2 094 298 (VYZKUMNY USTAV)	
A	JAPANESE PATENTS REPORTS, Band 7, Nr. 42, 26. November 1968, Seite 2, Zusammenfassung 24216/68, Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP - B - 56906/65 (TOYO RAYON CO.) 19.10.1968	
A	FR-A-2 157 862 (I.C.I.)	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 88, Nr. 16, 17. April 1978, Seite 535, Zusammenfassung Nr. 113295k, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 77 53 426 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 30.04.1977	

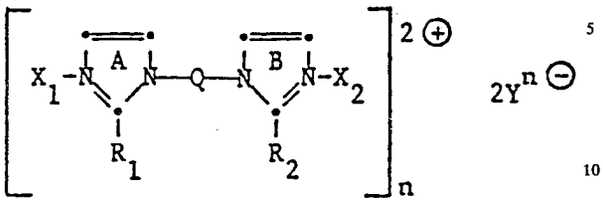
Domaines techniques recherches
Recherchierte Sachgebiete
(INT CL³) C07D 233/00 ,D06P 5/00 ,D06P 1/00

Date d achevement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche
21-07-1986

Examinateur OEB/EPA Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

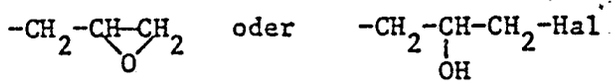
1. Bis-imidazoliumsalze der Formel

(1) 

worin

Q einen zweiwertigen in der Kette durch eine Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen,

X_1 und X_2, unabhängig voneinander, die Gruppe



Hal ein Halogenatom,

R_1 und R_2, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Phenyl oder einen aliphatischen Rest,

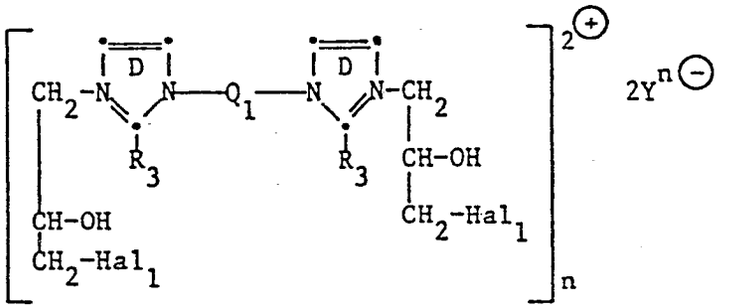
n 1 oder 2 und

$Y^{\ominus}$ ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeuten und

die Imidazolringe A und B, unabhängig voneinander, in den 4- und/oder 5-Stellungen unsubstituiert oder durch unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Cyano substituiertes Niederalkyl substituiert sind.

2. Bis-imidazoliumsalze gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) Q einen in der Kette durch eine an die N-Atome gebundene und gegebenenfalls in α-Stellung durch Methyl substituierte Hydantoin-Gruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

3. Bis-imidazoliumsalze gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

(2) 

entsprechen, worin n und $Y^{\ominus}$ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

Hal_1 Brom oder Chlor,

Q_1 einen in der Kette durch eine an die N-Atome gebundene und gegebenenfalls in α-Stellung durch Methyl substituierte Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, und

R_3 Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen

bedeuten und der Ring D unsubstituiert oder durch Methyl oder Ethyl substituiert ist.

4. Verfahren zur Verbesserung der Farbausbeute und der Nassechtheiten von mit anionischen Farbstoffen auf Cellulosefasermaterial erzeugten Färbungen oder Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken mit einem Bis-imidazoliumsalz gemäss Anspruch 1 behandelt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit dem Bis-imidazoliumsalz kontinuierlich gemäss einem Foulardierverfahren erfolgt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die kontinuierliche Behandlung nach oder insbesondere während des Färbens erfolgt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die kontinuierliche Behandlung gemäss der Klotz-Kalt-Verweilmethode erfolgt.

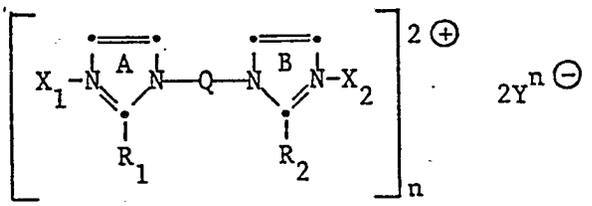
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial gleichzeitig behandelt und färbt gemäss der Klotz-Kalt-Verweilmethode.

9. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit dem Bis-imidazoliumsalz gemäss dem Ausziehverfahren erfolgt.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Bis-imidazoliumsalze und ihre Verwendung als Hilfsmittel für die Erzeugung von Färbungen oder Drucken auf Cellulosefasermaterial mit anionischen Farbstoffen.

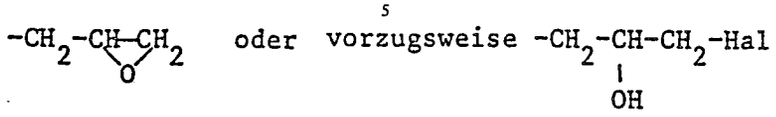
Die erfindungsgemässen Bis-imidazoliumsalze sind wasserlösliche Bis-imidazoliumverbindungen, deren Imidazolbestandteile über ein Brückenglied in 1-Stellung miteinander verbunden sind und in 3-Stellung faserreaktive Gruppierungen aufweisen, die durch Addition von Epihalogenhydrin entstanden sind. Sie entsprechen der Formel

(1) 

worin

Q einen zweiwertigen, in der Kette durch eine Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen,

X_1 und X_2, unabhängig voneinander, die Gruppe



Hal ein Halogenatom,

R_1 und R_2, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Phenyl oder einen aliphatischen Rest,

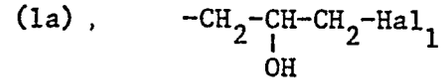
n 1 oder 2 und

$Y^{\ominus}$ ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeuten und

die Imidazolringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Cyano substituiertes Niederalkyl substituiert sind.

Halogen in Verbindung mit sämtlichen vor- und nachstehenden Substituenten bedeutet beispielsweise Brom, Fluor, Jod oder vorzugsweise Chlor.

Die Imidazolbestandteile, einschliesslich der faserreaktiven Gruppen X_1 und X_2 sind vorzugsweise identisch, wobei X_1 und X_2 in erster Linie Halogenhydringruppen der Formel



sind, worin Hal_1 Brom oder vorzugsweise Chlor ist.

Als aliphatischer Rest können R_1 und R_2 gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 23 Kohlenstoffatome aufweisen. Vorteilhafterweise sind R_1 und R_2 ein Alkylrest mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Pentadecyl, Heptadecyl, Nonadecyl, Heneicosyl oder Tricosyl.

Vorzugsweise bedeuten R_1 und R_2 Wasserstoff, Phenyl, Niederalkyl, Undecyl oder Heptadecyl.

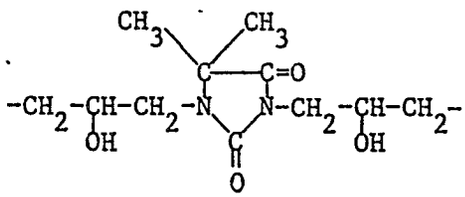
Niederalkyl stellt überall in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.Butyl, n-Amyl, Isoamyl oder tert.Amyl.

Sind allfällige Niederalkylreste substituiert, so handelt es sich vor allem um Halogenalkyl, Cyanoalkyl oder Hydroxyalkyl, die jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z. B. 2-Chorethyl, 2-Cyanoethyl, 2-Hydroxyethyl oder 3-Hydroxypropyl.

Die im Brückenglied Q vorhandene Hydantoingruppe ist zweckmässigerweise durch die Stickstoffatome mit dem Kohlenwasserstoffrest verbunden und kann in α-Stellung unsubstituiert oder durch eine oder zwei Niederalkylgruppen, besonders Methyl substituiert sein.

Vorzugsweise bedeutet Q einen in der Kette durch eine Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Die Hydantoingruppe leitet sich vorzugsweise von Hydantoin, α-Methylhydantoin oder vor allem α-Dimethylhydantoin ab. Besonders bevorzugtes Brückenglied Q ist

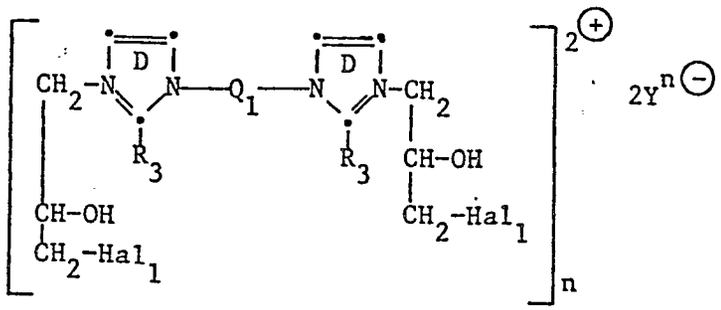


Als Anionen $Y^{\ominus}$ kommen sowohl Anionen anorganischer Säuren, wie z. B. das Chlorid-, Bromid-, Fluorid-, Jodid-, Sulfat- oder Phosphat-Ion als auch Anionen organischer Säuren, z. B. aromatischer oder aliphatischer Sulfonsäuren, wie z. B. Benzolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Chlorbenzolsulfonat-, Methan- oder Ethansulfonat-Ion, ferner die Anionen niederer Carbonsäuren, wie z. B. Acetat-, Propionat- oder Oxalation.

$Y^{\ominus}$ ist vor allem das Chlorid-, Bromid- oder Sulfation.

Praktisch wichtige Bis-imidazoliumsalze entsprechen der Formel

(2)



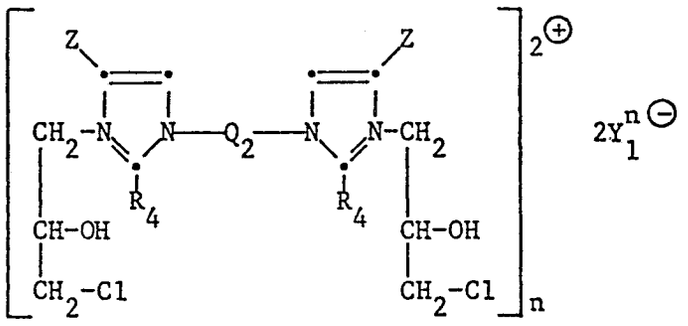
worin Hal_1, n und $Y^{\ominus}$ die angegebene Bedeutung haben,

Q_1 einen zweiwertigen, in der Kette durch eine an die N-Atome gebundene und gegebenenfalls in α-Stellung durch Methyl substituierte Hydantoin-Gruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und

R_3 Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen

bedeuten und der Ring D unsubstituiert oder durch Methyl oder Ethyl substituiert ist.

Von ganz besonderem Interesse sind Bis-imidazoliumsalze der Formel

(3) 

worin

Q_2 einen in der Kette durch eine an die N-Atome gebundene und in α-Stellung durch Methyl substituierte Hydantoingruppe unterbrochenen und gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R_4 Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen

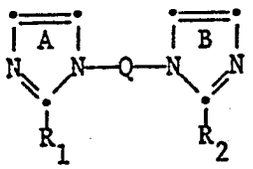
Z Wasserstoff oder Methyl,

n 1 oder 2 und

$Y_1^{\ominus}$ das Chlorid- oder Sulfation bedeuten.

Unter diesen Bis-imidazoliumsalzen der Formel (3) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen R_4 Wasserstoff oder Methyl, Z Wasserstoff und $Y_1^{\ominus}$ das Chlorid- oder Sulfation bedeuten.

Die Herstellung der Bis-imidazoliumsalze erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen, dass man 1 Mol einer Bis-imidazolverbindung der Formel

(4) 

worin A, B, Q, R_1 und R_2 die angegebene Bedeutung haben,

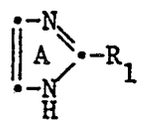
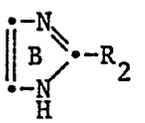
oder vorzugsweise deren Säuresalz z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, mit 2 Mol eines Epihalogenhydrins, wie z. B. Epibromhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin umsetzt.

Die Umsetzungsbedingungen für die Herstellung der Bis-imidazoliumsalze sind so zu wählen, dass weder infolge zu hoher pH-Werte des Reaktionsmediums noch infolge zu hoher Temperatur ein vorzeitiger Austausch beweglicher Substituenten eintritt. Man arbeitet daher bevorzugt in verdünntem, wässerigem Medium unter möglichst schonender Temperatur und pH-Verhältnissen zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 95 °C und einem pH-Wert von 5 bis 8 vorzugsweise 5,5 bis 7, wobei zur Erzielung des erwünschten pH-Wertes eine Halogenwasserstoffsäure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzugefügt werden kann.

Die Umsetzung der Bis-imidazolverbindungen mit dem Epihalogenhydrin kann auch durch Erhitzen der Komponenten auf Temperaturen von 40 bis 95 °C, gegebenenfalls auch in einem organischen Lösungsmittel erfolgen.

Geeignete organische Lösungsmittel, die das Reaktionsmedium bilden, sind aliphatische niedere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, cycloaliphatische oder vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Chlorkohlenwasserstoffe, wie z. B. Ethylenchlorid, Tetrachlorethylen, cyclische Ether, wie z. B. Dioxan oder Tetrahydrofuran; Dimethylsulfoxid oder Nitrile aliphatischer Monocarbonsäuren, wie z. B. Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden.

Die als Ausgangsstoffe verwendbaren Bis-imidazolverbindungen der Formel (4) lassen sich in hoher Ausbeute und Reinheit dadurch herstellen, dass man je 1 Mol einer Imidazolverbindung der Formeln

(5a)  und  (5b)

oder 2 Mol der gleichen Imidazolverbindung mit einer Q entsprechenden und zwei funktionellen Gruppen aufweisenden Verbindung, wie z. B. 1,3-Diglycidylhydantoine umsetzt.

Als Imidazolkomponenten für die Herstellung der Bis-Imidazolverbindungen der Formel (4) kommen z. B. Imidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Isopropylimidazol, 2,4-Dimethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Heptylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 2-Undecylimidazol, 4-Methyl-2-undecylimidazol, 4,5-Dimethyl-2-undecylimidazol, 4-Ethyl-2-undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, 4-Cyanethyl-2-methylimidazol, 4-Cyanethyl-2-undecylimidazol und die entsprechenden Säuresalze in Betracht.

2-Methylimidazol, 2-Phenylimidazol und vor allem Imidazol sind besonders bevorzugt.

Als Beispiele für Q einführende Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen seien genannt: 1,3-Diglycidyl-hydantoin, 1,3-Diglycidyl-4-methyl-hydantoin oder 1,3-Diglycidyl-4-dimethyl-hydantoin.

Erfindungsgemässe Bis-imidazoliumsalze eignen sich insbesondere als Hilfsmittel zur Verbesserung der Farbausbeute und der Nassechtheiten von Färbungen oder Drucken, welche auf Cellulosefasermaterialien mit anionischen Farbstoffen erzeugt werden.

Die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit der kationischen Bis-imidazolverbindung erfolgt vorzugsweise kontinuierlich nach einem Foulardierverfahren. Dabei wird das Cellulosefasermaterial mit dem Fixiermittel imprägniert z. B. durch Klotzen, und dann einem Fixierprozess unterworfen. Diese Applikation kann vor dem Färben, während des Färbens oder nach dem Färben durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Behandlung nach oder insbesondere während des Färbens. Die Nachbehandlung kann sowohl auf Färbungen als auch auf Farbdrucken durchgeführt werden.

Die Imprägnierstufe kann bei 20 bis 70 °C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur vorgenommen werden. Die Fixierstufe kann durch ein Dämpfverfahren, einen Thermosolierprozess, eine Mikrowellenbehandlung oder ein Warm- oder Kaltverweilverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren werden die mit der Behandlungsflotte geklotzten Textilmaterialien einer Fixierbehandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 98 bis 130 °C, vorzugsweise 102 – 110 °C unterzogen.

Die Fixierung durch den sogenannten Thermosolierprozess kann, nach einer oder ohne Zwischentrocknung, z. B. bei einer Temperatur von 100 bis 210 °C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210 °C, vorzugsweise 140 bis 180 °C und nach einer Zwischentrocknung bei 80 bis 120 °C der geklotzten oder bedruckten Ware. Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 bis 180 Sekunden dauern.

Die Thermofixierung kann auch mittels Mikrowellen erfolgen. Hierbei wird die Ware nach Imprägnierung mit der Behandlungsflotte und Abquetschen des Feuchtigkeitsüberschusses, zweckmässigerweise aufgerollt, und in einer Kammer mittels Mikrowellen behandelt. Diese Mikrowellenbehandlung kann 2 bis 120 Minuten dauern. Vorzugsweise reichen 2 bis 15 Minuten aus. Als Mikrowellen bezeichnet man elektromagnetische Wellen (Radiowellen) im Frequenzbereich von 300 bis 100 000 MHz, vorzugsweise 1000 bis 30 000 MHz.

Beim Warmverweilverfahren lässt man die geklotzte oder bedruckte Ware in feuchtem Zustand z. B. 15 bis 120 Minuten lang, vorteilhafterweise bei Temperaturen von 85 bis 102 °C verweilen. Hierbei kann die imprägnierte Ware durch eine Infrarot-Behandlung auf 85 bis 102 °C vorgeheizt werden. Bevorzugt beträgt die Verweiltemperatur 90 bis 100 °C.

Die Fixierstufe kann auch gemäss dem Kaltverweilverfahren durch Lagerung der geklotzten oder bedruckten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur 15 bis 30 °C z. B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen. Gegebenenfalls kann auch bei leicht erhöhter Temperatur (30 bis 80 °C) gelagert werden.

Vorzugsweise erfolgt die Behandlung mit den Bis-imidazoliumsalzen gemäss der Klotz-Kalt-Verweilmethode und insbesondere während des Färbens.

Die kontinuierliche Behandlung nach dem Färben wird bevorzugt durch Foulardieren des gefärbten oder bedruckten Fasermaterials mit dem anschliessenden Thermosolierprozess durchgeführt.

Die Behandlung der Textilmaterialien mit den Bis-imidazoliumsalzen kann auch im Ausziehverfahren vor oder nach dem Färben, insbesondere jedoch während des Färbens, durchgeführt werden. Man kann in diesem Falle bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 135 °C, vorzugsweise 40 bis 100 °C arbeiten. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z. B. 1 : 2,5 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 40.

Die Behandlungsflotten enthalten die Bis-imidazoliumsalze im Ausziehverfahren, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 25 Gew.%, insbesondere 2 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterials, oder bei Klotzflotten oder Druckpasten 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 10 bis 50 g/l, wobei bei dem Foulardierverfahren der Abquetscheffekt zweckmässig 60 bis 120 Gew.% beträgt.

Bei den verwendeten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben von Cellulose-Textilmaterialien verwendbaren substantiven Farbstoffe oder Reaktivfarbstoffe.

Als Substantivfarbstoffe sind die üblichen Direktfarbstoffe geeignet, beispielsweise die in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2005 – 2478 genannt «Direct Dyes».

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z. B. die in Colour Index, in Band 3 (3. Auflage, 1971) auf den Seiten 3391 – 3560 und in Band 6 (revidierte 3. Auflage, 1975) auf den Seiten 6268 – 6345 aufgeführten «Reactive Dyes».

Bei gleichzeitiger Färbung und Behandlung mit den Bis-imidazoliumsalzen richtet sich die Menge der Farbstoffe in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt im kontinuierlichen Verfahren zweckmässig 0,1 bis 100 g pro Liter Flotte, vorzugsweise 5 bis 60 g/l Flotte. Im Ausziehverfahren beträgt die Farbstoffmenge vorteilhafterweise 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.%.

Ausser der kationischen Bis-imidazoliumsalze enthalten die Flotten noch alkalisch reagierende Verbindungen, wie z. B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässeriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z. B. Natriumtrichloracetat oder Natriumformiat.

Der pH-Wert der Behandlungs- bzw. Färbeflotten beträgt somit in der Regel 8 bis 13,5, vorzugsweise 8,5 bis 13.

Gewünschtenfalls können die Flotten auch Harnstoff, Glycerin, Elektrolyte, wie z. B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, alkalibeständige Netzmittel, Homopolymerisate oder Mischpolymerisate des Acrylamids oder Methacrylamids oder Pfropfpolymerisate, wie sie in EP-A-111 454 beschrieben sind, sowie auch Verdickungsmittel, wie z. B. Alginate, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether enthalten.

Die erfindungsgemässen Bis-imidazoliumsalze eignen sich für die Behandlung von Textilien, die aus Cellulose bestehen oder diese enthalten.

Als Cellulosefasermaterial kommt solches aus regenerierter oder insbesondere natürlicher Cellulose in Betracht, wie z. B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen z. B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle, wobei der Polyesteranteil gegebenenfalls vor- oder nachgefärbt werden kann. Auch Celluloseacetat kommt in Betracht.

Das Textilgut kann in beliebiger Form vorliegen, wie z. B. als Garn, Garnstrang, Gewebe, Gewirke, Filz, vorzugsweise in Form von textilen Flächengebilden wie Gewebe oder Maschenware, die ganz oder teilweise aus nativer, regenerierter oder modifizierter Cellulose bestehen.

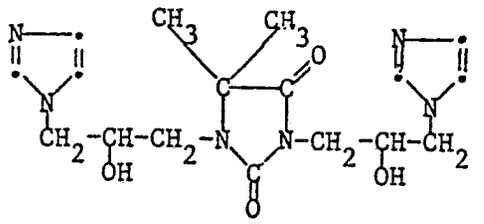
Man erhält unter Verwendung der erfindungsgemässen Bis-imidazoliumsalze gleichmässige und farbkräftige Ausfärbungen, die sich gegenüber bekannten Verfahren durch eine verbesserte Farbausbeute auszeichnen. Insbesondere werden Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterial mit Reaktiv- als auch mit Substantivfarbstoffen erzeugt, welche eine erhebliche Verbesserung der Nassechtheiten zeigen. Zudem wird die Reissfestigkeitsabnahme der Färbungen durch den Einsatz der definitionsgemässen Bis-imidazoliumsalze nicht beeinträchtigt.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentansätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen auf handelsübliche, d h. coupierte Ware und bei den Hilfsmitteln auf Reinsubstanz. Die fünfstelligen Colour-Index Nummern (C. I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

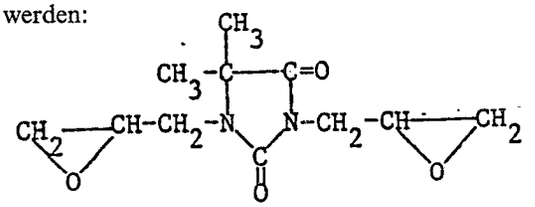
225 g einer Bis-imidazolverbindung (50% in Wasser) der Formel



(I)

Die verwendete Bis-imidazolverbindung der Formel I wird wie folgt hergestellt:

34 g Imidazol werden in 112,5 g Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 45 °C erwärmt, worauf im Verlaufe von 75 Minuten 78,5 g eines Bisepoxydes folgender Formel zugetropft werden:



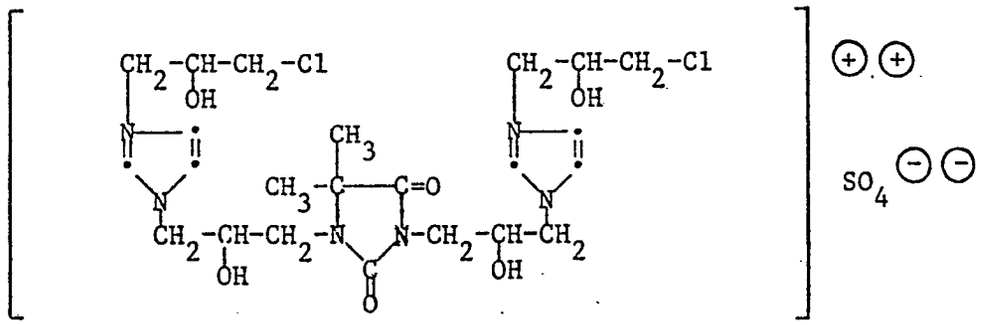
und 400 g Natriumsulfat zugegeben. Man kühlt auf 80 °C ab und gibt 10 ml einer wässerigen 30%igen Natriumhydroxidlösung und 25 g Natriumcarbonat zu. Man kühlt weiter auf 40 °C ab und fügt 60 ml der 30%igen Natriumhydroxidlösung und 50 g des gemäss dem Beispiel 1 hergestellten Bisimidazoliumsulfates hinzu. Hiernach wird das Textilgut noch 60 Minuten bei 40 °C behandelt und anschliessend gespült und getrocknet.

werden mit 12,7 g Schwefelsäure (96%) und 33,5 g Wasser gemischt. Hierauf lässt man bei 60 °C 46,25 g Epichlorhydrin in diese Lösung zutropfen, wobei die Temperatur auf 68 °C ansteigt. Danach wird das Reaktionsgemisch 10 Stunden bei 70—75 °C gerührt.

Nach dieser Reaktionszeit sind Aminzahl und Epoxydzahl: 0.

Nun wird die erhaltene Lösung zur Trockene eingedampft. Man erhält 170 g eines Bis-imidazoliumsalzes der Formel

(II)



Die Temperatur steigt auf 61 °C an.

Nach 70 Minuten Reaktionszeit bei 60 °C beträgt der Epoxydgehalt: 0.

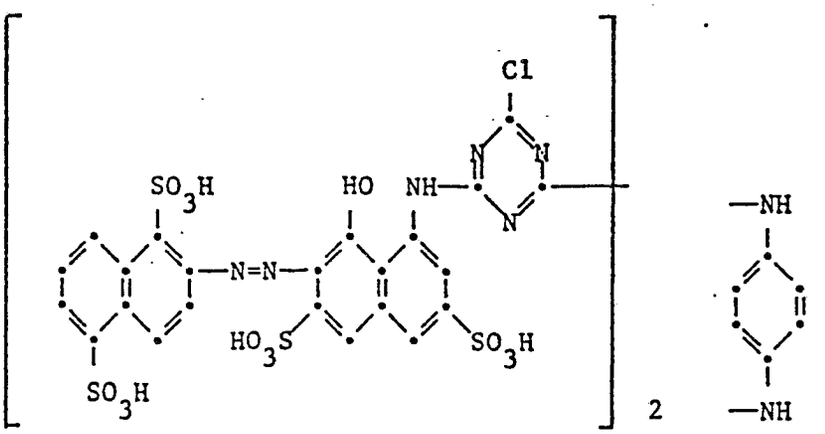
Man erhält 225 g einer klaren 50%igen Lösung der Bisimidazolverbindung der Formel (I).

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Kreuzspulfärbeapparat werden 500 g Baumwollgarn in 5 Liter Wasser eingenetzt, worauf die Flotte auf 95 bis 98 °C erwärmt wird. Alsdann werden 20 g eines Farbstoffes der Formel

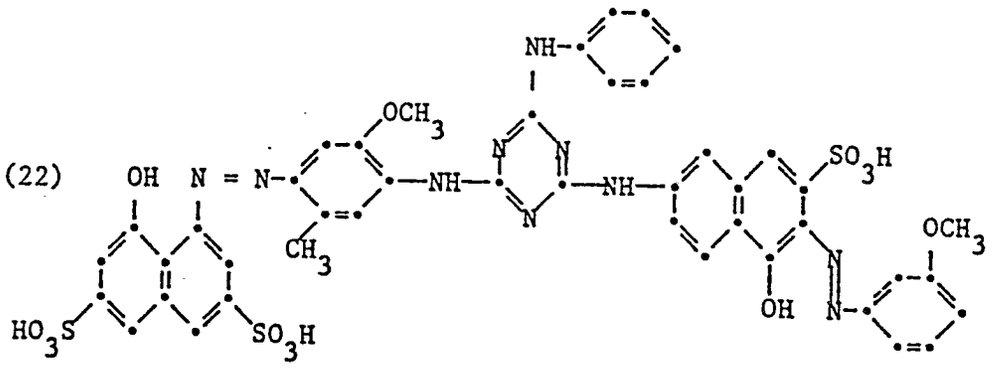
(21)



Man erhält eine gleichmässige und farbkräftige rote Färbung mit erhöhter Farbausbeute und hervorragenden Nassechtheiten. Die ISO-C2S-Wäsche ist deutlich verbessert.

Beispiel 2

In einem Kurzflotten-Jet werden 100 g Baumwollgewebe mit 800 g Wasser eingenetzt. Hierauf wird das Bad auf 40 °C erwärmt und mit 3 g eines Direktfarbstoffes der Formel

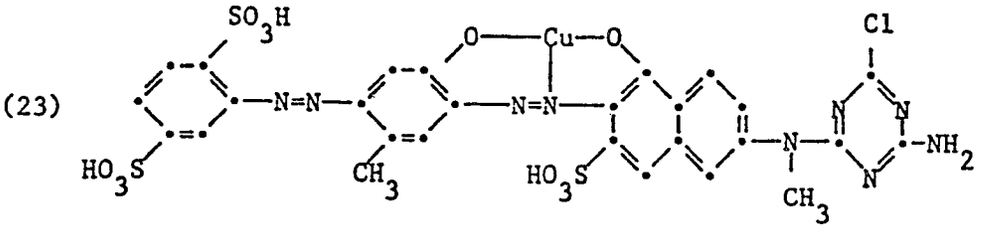
(22) 

und 48 g Natriumsulfat versetzt. Nach 10 Minuten werden bei gleicher Temperatur 9,6 g einer wässrigen 30%-Natriumhydroxidlösung und 8 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates zugegeben. Das Gewebe wird dann noch 60 Minuten bei 40 °C behandelt und anschliessend gespült und getrocknet.

Man erhält eine gleichmässige und farbstarke rote Färbung mit einer 50%igen Ausbeutesteigerung. Die ISO-C2S-Wäsche zeigt die Note 4.

Beispiel 3

Ein Baumwollgewebe wird auf einem Foulard mit einer Flotte, die im Liter 60 g des Farbstoffes der Formel

(23) 

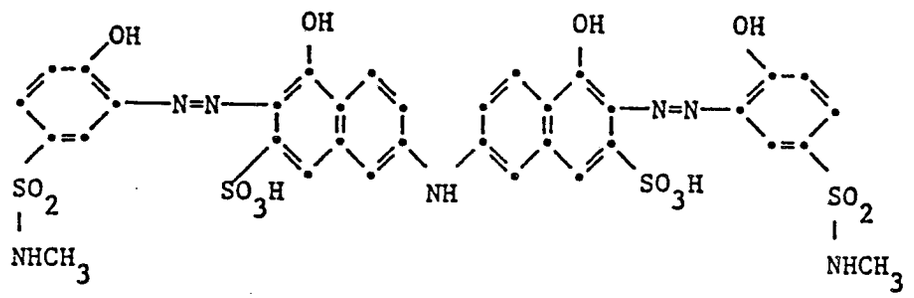
100 g Harnstoff
35 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates
40 g Natriumhydroxidlösung (30%) und
3 g Natriumsalz der 3-Nitrobenzolsulfonsäure

enthält, imprägniert. Die Flotteaufnahme beträgt 80%. Hiernach wird das Gewebe aufgerollt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Alsdann wird das Gewebe heiss und kalt gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine farbstarke und gleichmässig blaue Färbung, die eine 20% Verbesserung der Farbausbeute aufweist. Nach Aufbewahrung in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre während 3 Tagen bei 60 °C verursacht die Färbung kein Anbluten des Begleitgewebes (Hydrolysentest vor der ISO-C2S-Wäsche). Die ISO-C2S-Wäsche ist auch nach dem Hydrolysentest 4.

Beispiel 4

Ein Baumwolltricot wird mit einer Flotte, welche im Liter 12 g des Farbstoffes der Formel

(24) 

100 g Harnstoff
35 g Natriumhydroxidlösung (30%)
26 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates

enthält, foulardiert. Danach wird die Ware aufgerollt, luftdicht verpackt und während 20 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird das Textilgut gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke violette Färbung. Die Ausbeutesteigerung ist 100%. Zudem sind die Nassechtheiten der Färbung ausgezeichnet. Das Begleitgewebe wird im ISO-C2S-Wäsche-Test und bei der Prüfung der Nassbügelechtheit praktisch nicht angefärbt.

Beispiel 5

Eine Färbung, die auf Baumwolltricot mit 6% des Farbstoffes der Formel (21) erzeugt worden ist, wird mit einer Flotte, welche im Liter
26 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates und

32 ml Natriumhydroxidlösung (30%)
enthält, foulardiert. Die Flottenaufnahme ist 85%.

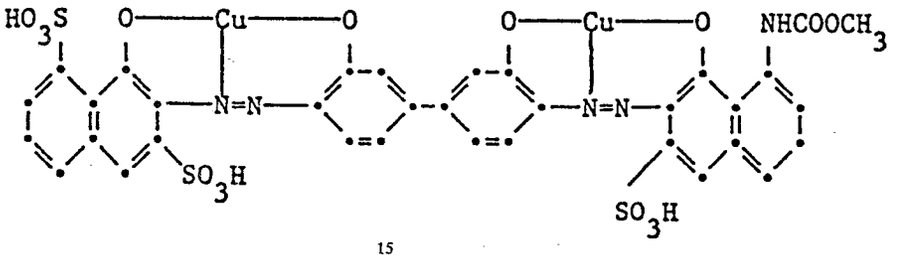
Hiernach wird die Ware bei 90 °C getrocknet und dann während 3 Minuten bei 140 °C behandelt. Anschliessend wird die Ware gespült und getrocknet.

Nach einem Hydrolysentest zeigt die Ware die Note 4 in der ISO-C2S-Wäsche.

Beispiel 6

Eine auf konventionelle Weise mit 5% eines Farbstoffes der Formel

(25)



fertig gestellte Färbung wird wie in Beispiel 5 beschrieben nachbehandelt. Die Teste für die ISO-CS2-Wäsche und die Nassbügelechtheit zeigen (im Gegensatz zu einer konventionell nachfixierten Färbung) kein Anbluten des Begleitgewebes.

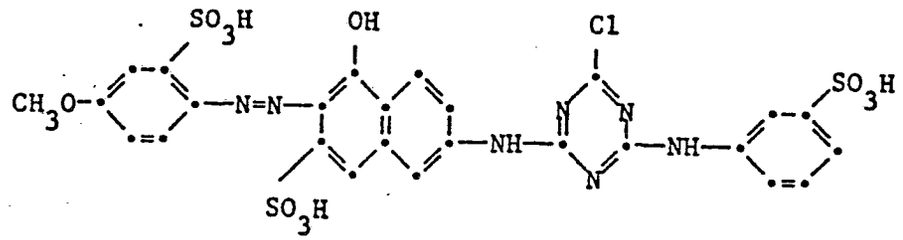
Beispiel 7

Ein Baumwollgewebe wird vor dem Färben mit einer Flotte foulardiert, die im Liter

26 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates
32 ml Natriumhydroxidlösung (30%)
enthält. Hierauf wird die Ware bei 90 °C getrocknet und 3 Minuten bei 140 °C thermosoliert.

1 kg des vorbehandelten Gewebes wird in 30 Liter Wasser bei 25 °C eingenetzt, worauf 30 g eines Farbstoffes der Formel

(26)



600 g Natriumcarbonat und 90 ml Natriumhydroxidlösung (30%) zugegeben werden.

Die Färbeflotte wird im Verlaufe von 40 Minuten auf 80 °C erwärmt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird das gefärbte Gewebe heiss und kalt gespült und getrocknet.

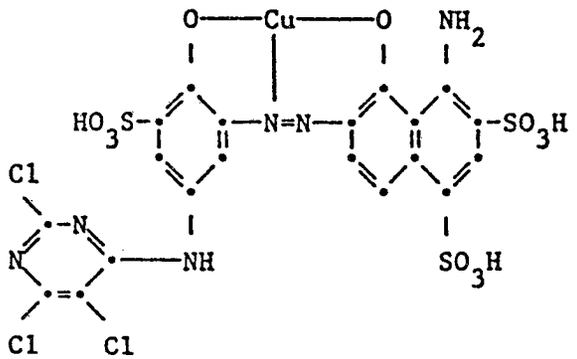
Durch die Vorbehandlung der Ware mit dem Imidazoliumsalz wird die Farbstoffausbeute um 60% verbessert. Die Färbung zeigt zudem hervorragende Nassechtheiten.

Beispiel 8

Gebleichter Baumwollfrottee wird auf einer Rouleaux-Druckmaschine mit 1 kg einer Druckpaste der Zusammensetzung

400 g Alginatverdickungsmittel 5%ig,
100 g Harnstoff
50 g eines Farbstoffes der Formel

(27)



10 g m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)
60 g Natriumcarbonatlösung 30%ig und
380 g Wasser
so bedruckt, dass jeweils 3 cm bedruckte Streifen neben 3 cm unbedruckten Streifen resultieren. Die Ware wird dann getrocknet, 8 Minuten bei 101 °C gedämpft, gespült, kochend geseift und getrocknet. Hierauf wird die bedruckte Ware mit einer Flotte, welche im Liter

23 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten Bis-imidazoliumsulfates und
30 ml Natriumhydroxidlösung (30%)
enthält, foulardiert. Die Flottenaufnahme ist 85%. Hiernach wird die Ware bei 80 °C getrocknet und 3 Minuten bei 140 °C behandelt. Anschliessend wird die Ware gespült und getrocknet. Die Nassechtheiten, insbesondere die ISO-C2S-Wäsche und die Nassbügelechtheit des Farbdruckes werden durch diese Nachbehandlung mit dem Imidazoliumsalz auch nach einem Hydrolysentest deutlich verbessert.