

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89118113.3

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/651 , D06P 3/54 , D06P 1/649**

22 Anmeldetag: 29.09.89

30 Priorität: 12.10.88 DE 3834737

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.04.90 Patentblatt 90/17

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

72 Erfinder: **Bartkowiak, Frank, Dr. Andreas-Grypius-Strasse 5 D-5000 Köln 80(DE)**

Erfinder: **Schulze, Hans, Dr. Wolfskaul 4 D-5000 Köln 80(DE)**

Erfinder: **Schröer, Wolf-Dieter, Dr. Hofbrunnstrasse 4 D-8000 München 71(DE)**

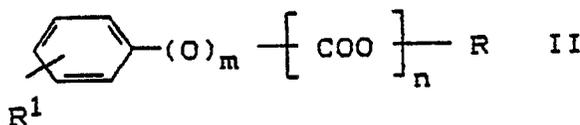
Erfinder: **Boehmke, Günther, Dr. Kurt-Schumacher-Ring 152 D-5090 Leverkusen 1(DE)**

Erfinder: **Jakobs, Karlhans, Dipl.-Ing. An der Jüch 55 D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**

Erfinder: **Schössler, Willli, Dr. Hufelandstrasse 16 D-5000 Köln 80(DE)**

54 Carrier für das Färben von Polyestermaterialien.

57 Die Carriermischung enthält N-Alkylphthalimide und Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R C₁-C₇-Alkyl; Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl, die durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert sein können,

R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy,

m 0 oder 1,

n 0 oder 1, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sind, bedeuten.

EP 0 364 792 A2

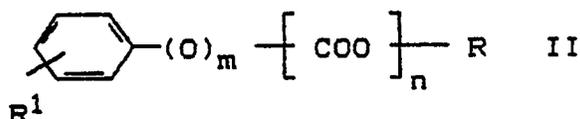
Carrier für das Färben von Polyestermaterialien

Die Erfindung betrifft Carrier, ihre Zubereitungen und Verfahren zum Färben von Polyestermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen in Gegenwart dieser Carrier.

Zu den bekannten Carriern, die in der textilen Praxis beim Färben von Polyester verwendet werden, gehören Halogenbenzole, Halogentoluole, N-Alkylphthalimide, aromatische Carbonsäureester, Methylnaphthalin, Diphenyl, Diphenylether, Naphtholether, Phenoether und Oxydiphenyle. Diese Verbindungen haben jedoch Nachteile. Alle Verbindungen, bis auf die N-Alkylphthalimide, besitzen einen starken Eigengeruch. Methylnaphthalin und die Oxydiphenyle beeinflussen nachteilig die Lichtechtheit der Färbungen. Diphenylether hat den Nachteil, daß seine Carrierwirksamkeit stark von der Konstitution des verwendeten Dispersionsfarbstoffes abhängt und deshalb oft keine reproduzierbaren Färbungen erhalten werden. N-Alkylphthalimide zeigen bei Färbetemperaturen unterhalb 98 °C einen starken Abfall der Carrierwirkung, was ihre Verwendung in höher gelegenen Regionen, in denen bei offenen Färbeapparaturen diese Temperatur nicht erreicht wird, einschränkt. Phthalsäureester und Benzoesäureester besitzen nur eine begrenzte Carrierwirkung und ein begrenztes Egalisiervermögen und erfordern deshalb hohe Einsatzmengen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hochwirksame, halogenfreie Carrier zur Verfügung zu stellen, die mit geringer Einsatzmenge eine möglichst egale Färbung bewirken. Gleichzeitig soll die erzielte Färbung hohen Echtheitsansprüchen genügen, und bei der Färbung von Mischfasern soll keine Anschmutzung der Begleitfaser erfolgen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit den erfindungsgemäßen Carriern, die eine Mischung von N-Alkylphthalimiden (I) und Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R C₁-C₇-Alkyl; Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl, die durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert sein können.

R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, m 0 oder 1, n 0 oder 1, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sind, enthalten,

gelöst wird. Diese Mischungen von Carrierwirkstoffen zeigen gegenüber den Einzelkomponenten eine synergistische Erhöhung der färbebeschleunigenden Wirkung.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von N-Alkylphthalimiden (I) zu den Verbindungen (II) liegt bei 0,5 - 12 : 1.

Da die erfindungsgemäßen Carriermischungen wasserunlöslich sind, werden sie vorzugsweise in Form von Zubereitungen, die Emulgier- oder Dispergiermittel und gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten, den Färbeflotten zugesetzt.

Bevorzugt werden Carriermischungen, die

- 1.) 40-90, insbesondere 45-80 Gew.-% (I),
- 2.) 8-58, insbesondere 10-45 Gew.-% (II),
- 3.) 2-30, insbesondere 10-20 Gew.-% eines Emulgators und
- 4.) 0-10 Gew.-% eines Lösungsmittels enthalten. Dabei können die Komponenten 1.) - 4.) auch als

Mischungen eingesetzt werden.

Unter N-Alkylphthalimiden (I) versteht man insbesondere mit gradkettigen oder verzweigten Alkylresten (C₁-C₆) am Stickstoff substituierte Phthalimide oder deren Gemische, die z. B. durch die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäureestern mit Aminen hergestellt werden können. Die Carrier können deshalb herstellungsbedingt Phthalsäureamide und -ester enthalten.

Beispiele für die Verbindungen (II) sind aromatische Monocarbonsäureester (z. B. Ester der Benzoesäure, Methylbenzoesäure, Salicylsäure), Dicarbonsäureester (z. B. Ester der Terephthalsäure oder Phthalsäure), Carbonate (z. B. Diphenylcarbonat) und Ether (z. B. Diphenylether oder Ditolylether). Als Alkoholkomponenten der Ester sind z. B. C₁-C₆-Alkanole, Phenole und Benzylalkohol zu nennen.

Als Emulgatoren 3.) werden nichtionische und anionische Emulgatoren bevorzugt.

Beispiele geeigneter Emulgatoren, sind Gemische aus a) oxethylierten Ölen, wie Rizinusöl oder Sojaöl,

oxethylierten Alkoholen, Alkylphenolpolyglykolethern oder Phenylalkylphenolpolyglykolethern, b) Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalzen organischer, mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisender Sulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, Diisobutylphthalinsulfonsäure, alpha-Sulfosäuren und Rizinoylethylmethyltaurid.

5 Als Lösungsmittel 4.), die gegebenenfalls die Viskosität der Formulierung verbessern, können z. B. Alkanole, Glykole, Ketone, N-substituierte Caprolactame oder Ether verwendet werden.

Besonders bevorzugte Carrier enthalten

- 1.) 50-75 Gew.-% eines N-Alkylphthalimids mit gradkettigem oder verzweigtem Alkylrest mit 3-5 C-Atomen,
- 10 2.) 10-40 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkyl-, Phenyl- oder Benzylesters der Benzoe-, Methylbenzoe-, Terephthal-, Phthal- oder Salicylsäure oder Diphenylcarbonat, Diphenylether oder Ditolylolether und
- 3.) 5-20 Gew.-% eines Additionsproduktes von 15-30 mol Ethylenoxid an Rizinus- oder Sojaöl, von 5-50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an C₁₅-C₂₂-Fettalkohole, Octyl- oder Nonylphenol oder Phenylethylphenol, Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Mono-, Di- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure.

15 Da die erfindungsgemäßen Carrier-Mischungen gut verträglich mit anderen Carriern sind, können sie auch in Mischung mit bekannten anderen Carriern verwendet werden.

Die zur Färbung verwendeten Dispersionsfarbstoffe sind die üblicherweise zum Färben von Polyestern verwendeten Dispersionsfarbstoffe, wie sie beispielsweise im "Colour Index" Vol. 2, S. 2483-2741, 3. Edition 20 (1971) beschrieben sind. Das Färben in Gegenwart der erfindungsgemäßen Carrier wird nach den für das Färben mit Dispersionsfarbstoffen üblichen diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt; als solche seien das übliche bei 98 °C arbeitende Verfahren und das Hochtemperatur-Verfahren genannt.

Die erfindungsgemäßen Carrier-Mischungen eignen sich auch zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Baumwolle-Mischgeweben, weil bei ihrer Verwendung die Anschmutzung des Woll- und Baumwollanteils durch die Dispersionsfarbstoffe vermieden wird.

25 Mit Hilfe der Carrier-Mischungen gelingt es, Gebilde, z. B. Fäden, Fasern, Gewebe, Gewirke, Filme und Folien aus Polyestern, wie Polyterephthalsäureglykolestern, oder Polyester-Mischgewebe mit Dispersionsfarbstoffen in tiefen Tönen und hervorragend gleichmäßig zu färben. Die Färbung kann bei Temperaturen von 90-140 °C durchgeführt werden, wobei die bevorzugte technische Anwendung bei 90-150 °C erfolgt. Ein 30 zusätzlicher Vorteil der beschriebenen Carrier-Einstellungen ist die sehr gute Wirksamkeit unterhalb Kochtemperatur, die reine N-Alkylphthalimid-Carrier nicht zeigen, z. B. bei 95 °C, die häufig unter Praxisbedingungen bei offenen Färbeapparaten nicht überschritten wird.

Die zur Durchführung der Färbung erforderlichen Mengen der Mischung der Carrier (I) und (II) lassen sich durch Vorversuche von Fall zu Fall leicht ermitteln. Im allgemeinen haben sich Mengen von 1 bis 7 g 35 je Liter Färbeflotte bei den üblichen Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:40 bewährt.

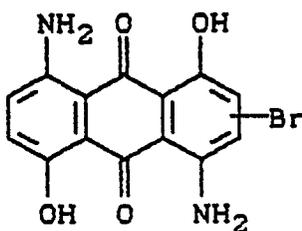
Die Verwendung der Komponenten (I) und (II) als Carrier beim Färben von Polyester ist bekannt.

40 So ist z. B. die Verwendung von N-Alkylphthalimiden in der DE-PS 1 769 210, die Verwendung von Phthalsäureestern in der US-PS 4 032 291 und die Verwendung von Benzoesäureestern in DE-A 2 348 363 beschrieben. Aus der DE-PS 1 769 210 ist auch die Verwendung von Mischungen von N-Alkylphthalimiden mit disubstituierten Benzoesäureestern bekannt.

45 Überraschend wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mischungen eine höhere färbebeschleunigende Wirkung aufweisen, als es der Summe der Einzelwirkungen entspricht. Diese synergistische Erhöhung der Wirksamkeiten zeigen die bisher bekannten Mischungen (z. B. die in der DE-PS 1 769 210 beschriebenen Mischungen von N-Alkylphthalimiden mit alkygruppenhaltigen Salicylsäure-Verbindungen) nicht. Das Mischungsverhältnis, bei dem das synergistische Optimum vorliegt, ist dabei von den Komponenten der Carrier-Mischungen abhängig und ist im Einzelfall durch Vorversuche leicht zu ermitteln.

Beispiel 1

50 Garne aus Polyesterfasern werden im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 60 °C erwärmtes Bad eingebracht, das je Liter 0,25 g eines Farbstoffes der Formel



5

- 10 2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 3 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:
 1,80 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 50 % n-Butyl, 50 % n-Propyl)
 0,75 g 4-Methylbenzoesäuremethylester
 0,25 g eines Additionsprodukts von Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 15 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Dann wird das Bad auf 98 °C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine gleichmäßige Blaufärbung.

20 Beispiel 2-12

Die Färbung wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, wobei man Carrier-Einstellungen folgender Zusammensetzungen verwendet:

25

Beispiel 2:

- 1,65 g N-Butylphthalimid
 0,90 g 4-Methylbenzoesäureethylester
 30 0,20 g Calciumdodecylbenzolsulfonat (70 % in Butanol)
 0,20 g Rizinusöl mit ca. 30 mol EO
 0,05 g Stearylalkoholhexaethylenglykolether

Beispiel 3:

35

- 2,25 g N-Butylphthalimid
 0,30 g Terephthalsäuredimethylester
 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

40

Beispiel 4:

- 1,50 g N-Butylphthalimid
 1,05 g Salicylsäuremethylester
 45 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Beispiel 5:

- 50 1,50 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 50 % n-Butyl, 30 % Propyl, 20 % Ethyl)
 1,05 g Benzoesäurebenzylester
 0,25 g Di-(phenylethyl)-phenol mit ca. 10 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

55

Beispiel 6:

- 1,80 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 70 % Butyl, 30 % Propyl)
 0,75 g Benzoesäure-n-butylester

0,30 g Rizinusöl mit ca. 30 mol EO
 0,15 g Calciumdodecylbenzolsulfonat (70 % in Butanol)

Beispiel 7:

5
 2,10 g N-Butylphthalimid
 0,45 g Benzoessäurephenylester
 0,30 g Di-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 12 mol EO
 0,15 g Calciumdodecylbenzolsulfonat (70 % in Butanol)

10

Beispiel 8:

1,50 g N-Butylphthalimid
 1,05 g Diphenylether
 15 0,30 g Di-(phenylethyl)-phenol mit ca. 10 mol EO
 0,15 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Beispiel 9:

20 1,90 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 50 % Butyl, 30 % Propyl, 20 % Ethyl)
 0,65 g Diphenylcarbonat
 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

25 Beispiel 10:

2,10 g N-Butylphthalimid
 0,45 g 2-Methylbenzoessäurebutylester
 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 30 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Beispiel 11:

1,50 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 60 % n-Butyl, 40 % n-Propyl)
 35 1,05 g 3-Methylbenzoessäureethylester
 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Beispiel 12:

40 1,50 g N-Butylphthalimid
 1,05 g Ditolyether
 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

45 Man erhält jeweils eine gleichmäßige Blaufärbung.

Die Bestimmung der Carrierwirksamkeit der Carriermischungen der Beispiele 1-12 erfolgt durch Vergleich der erzielten Farbtiefen. In der folgenden Tabelle wird die Menge an Carriermischung und an Ester/Ether (II) angegeben, die zur Erzielung gleicher Farbtiefen erforderlich ist. Die Mengenangabe ist bezogen auf die Menge an N-Alkylphthalimid (I) = 100. Die geringen Mengen der Mischungen belegen ihre
 50 vorteilhaftere Carrierwirksamkeit gegenüber den Einzelkomponenten.

55

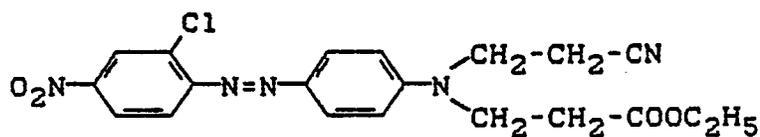
5
10
15
20
25
30

Beispiel	Gew.-% der Komponenten in der Mischung	erforderliche Menge an	
		Mischung	Komponente II
1	60 I 25 II	80	100
2	55 I 30 II	80	90
3	75 I 10 II	80	120
4	50 I 35 II	80	125
5	50 I 35 II	60	80
6	60 I 25 II	80	120
7	70 I 15 II	80	90
8	50 I 35 II	80	100
9	63 I 22 II	60	80
10	70 I 15 II	90	120
11	50 I 35 II	80	100
12	60 I 25 II	90	120

35 Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel zu DE-PS 1 769 210)

Garne aus Polyesterfasern werden im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 60° C erwärmtes Bad eingebracht, das je Liter 0,25 g eines Farbstoffs der Formel

40



45

2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumhydrogenphosphat und 3 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:

1,80 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 60 % Butyl, 40 % Propyl)

0,75 g o-Kresotinsäureethylester

50

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Dann wird das Bad auf 98° C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine gleichmäßige Blaufärbung. Die Bestimmung der Carrierwirksamkeit erfolgte wie vorstehend beschrieben ((I) = 100).

55

Gew.-% der Komponenten in der Mischung	erforderliche Menge an	
	Mischung	/ Ester
60 I 25 Ester nach DE-PS 1 769 210	100	100

5

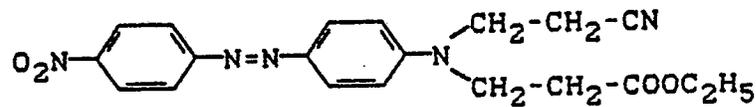
10 Diese Mischung zeigt im Gegensatz zu den beanspruchten Carriermischungen keine synergistische Erhöhung der Carrierwirksamkeit im Vergleich zu den Einzelkomponenten.

15 Beispiel 14

15

Stückware, die in Kette und Schuß aus Polyester-Spinnfaser besteht, wird im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 50° C erwärmtes Bad gegeben, das je Liter 0,2 g eines Farbstoffs der Formel

20



25 2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 2,5 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:

1,80 g N-alkylphthalimide (Alkyl = 60 % Butyl, 40 % Propyl)

0,75 g 4-Methylbenzoesäuremethylester

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

30 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

30

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Die Färbeflotte wird dann auf Kochtemperatur gebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es wird eine volle, gleichmäßige Rotfärbung erzielt.

35

Beispiel 15

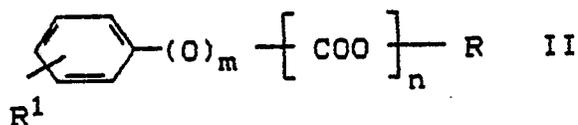
Polyester-Spinnfasern werden im Flottenverhältnis von 1:15 in eine Färbeflotte eingebracht, die je Liter 1 g eines Dispersionsfarbstoffs nach Beispiel 14, 0,03 g eines Farbstoffs gemäß Colour Index, 2. Auflage (1956) Band 3, Nr. 12790, 2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 3,5 g einer Carrier-Einstellung des Beispiels 14 enthält. Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Man erhitzt die Flotte langsam auf 98° C und behandelt eine Stunde bei dieser Temperatur. Man erhält eine dunkle Rotbraunfärbung.

45

Ansprüche

1. Carriermischung, die N-Alkylphthalimide (I) und Verbindungen der allgemeinen Formel

50



55

worin

R C₁-C₇-Alkyl; Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl, die durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert sein können.

R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy,

m 0 oder 1,
n 0 oder 1, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sind,
enthält.

2. Carriermischung nach Anspruch 1, die die Komponenten (I) und (II) im Gewichtsverhältnis 0,5 - 12 : 1
5 enthält.

3. Carriermischung nach Anspruch 1, die

- 1.) 40-90 Gew.-% (I),
 - 2.) 8-58 Gew.-% (II),
 - 3.) 2-30 Gew.-% eines Emulgators und
 - 10 4.) 0-10 Gew.-% eines Lösungsmittels
- enthält.

4. Carriermischung nach Anspruch 1, die

- 1.) 50-75 Gew.-% eines N-Alkylphthalimids mit gradkettigem oder verzweigtem Alkylrest mit 3-5 C-Atomen,
 - 2.) 10-40 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkyl-, Phenyl- oder Benzylesters der Benzoe-, Methylbenzoe-, Terephthal-,
15 Phthal- oder Salicylsäure oder Diphenylcarbonat, Diphenylether oder Ditolyether und
 - 3.) 5-20 Gew.-% eines Additionsproduktes von 15-30 mol Ethylenoxid an Rizinus- oder Sojaöl, von 5-50 mol
Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an C₁₅-C₂₂-Fettalkohole, Octyl- oder Nonylphenol oder Phenylethylphe-
nol, Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder (Di-) Ethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure.
- enthält.

5. Verfahren zum Färben von Polyestermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen in Gegenwart von Carrier-
20 mischungen des Anspruchs 1.

25

30

35

40

45

50

55