

CH 677 857 A3



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 677 857 G A3

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

51 Int. Cl.⁵: C 08 F 126/04
D 06 B 3/10
D 06 M 15/356
D 06 P 5/08

12 AUSLEGESCHRIFT A3

21 Gesuchsnummer: 2314/87

71 Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 19.06.1987

30 Priorität(en): 02.07.1986 DE 3622122

72 Erfinder:
Schleusener, Eckart, Dr., Reinach BL

42 Gesuch
bekanntgemacht: 15.07.1991

44 Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.07.1991

56 Recherchenbericht siehe Rückseite

54 Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Diallylaminhomopolymeren.

57 Wasserlösliche Homopolymere von Diallylamin werden mittels Initiatoren, die eine Azogruppe und mindestens eine Gruppe mit kationischem Stickstoff enthalten, in Anwesenheit von Reglern, wie Phosphorigsäure erhalten und dienen zur Nachbehandlung von Direkt- und Reaktivfärbungen auf Hydroxygruppen oder Stickstoffatome enthaltenden Textilmaterialien und/oder zur Vorbehandlung solcher Materialien.

CH 677 857G A3



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

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 2314/87
HO 15325

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
D,A	EP-A-0 095 233 (NITTO BOSEKI CO.) ---	
D,A	EP-A-0 140 309 (NITTO BOSEKI CO.) -----	
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
		C 08 F
Abschlußdatum der Recherche 07-04-1989		EPA Prüfer
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

Im EP 0 140 309 wird ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren des Monoallylamins und Diallylamins beschrieben, in welchem spezielle Initiatoren eingesetzt werden, die im gleichen Molekül eine Azogruppe und eine Gruppe mit kationischem Stickstoff aufweisen.

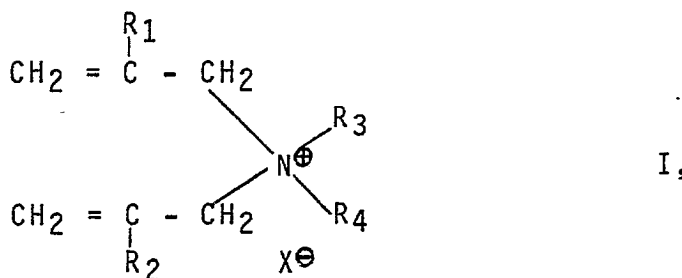
In J. Macromol-Sci.-Chem., A 10 (5), pp. 857–873 (1976) wird auf S. 863 ausgeführt, dass solche Initiatoren, wie das Azobis-isobutyramidiniumhydrochlorid, für die Polymerisation von Triallylamin zu festen, vernetzten Polymeren geeignet sind. Es fällt auf, dass die dort genannten Initiatoren nicht für die Herstellung von Homopolymeren des Diallylamins eingesetzt wurden. Versuche haben gezeigt, dass die Polymerisation unter vergleichbaren Bedingungen zu festen, gelartigen Polymeren führt.

Im EP 95 233 werden Polymerisationen von Monoallylaminen beschrieben, wobei das Verfahren zur Herstellung dadurch gekennzeichnet ist, dass man Initiatoren verwendet, wie sie in der EP 140 309 beschrieben sind und die Polymerisation in saurem Medium, wie beispielsweise Phosphorsäure durchgeführt wird.

Es wurde nun gefunden, dass man wasserlösliche, insbesondere lineare, höher molekulare Homopolymere von Diallylamin durch Polymerisation mittels Initiatoren, die im gleichen Molekül eine Azogruppe und mindestens eine Gruppe mit kationischem Stickstoff enthalten, erhält, wenn Regler, wie Phosphorigsäure oder Derivate davon, wie z.B. Mono- oder Diester, vorzugsweise Mono- oder Dialkylester, wie Methyl- oder Äthylester eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Homopolymers von Diallylamin, das so hergestellte Homopolymer und dessen Verwendung zur Vor- und/oder Nachbehandlung von Färbungen mit anionische Gruppen enthaltenden Farbstoffen, wie mit Direkt- oder Reaktivfarbstoffen auf Hydroxygruppen oder Stickstoffatomen enthaltenden Textilmaterialien sowie die so vor- und/oder nachbehandelten Textilmaterialien.

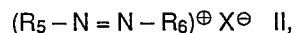
Als Diallylamin wird vorteilhaft ein Monomer der Formel



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R_3 für Wasserstoff und R_4 für Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe oder Cyclohexyl stehen oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Stickstoffatom einen Piperidin- oder Morpholinring bilden und $\text{X}^{\ominus}$ ein Anion, insbesondere ein $\text{HSO}_4^{\ominus}$, $\text{SO}_4^{\ominus}$ oder $\text{Cl}^{\ominus}$ bedeutet, eingesetzt.

Beispiele substituierte Alkylgruppen sind Hydroxy- und Cyanäthyl, Amino-, Alkylamino- und Dialkylaminoalkylgruppen, mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen und vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest.

Als Initiatoren, die eine Azogruppe und eine Gruppe mit kationischem Stickstoff enthalten, kommen solche der Formel



worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cyanalkyl-, Cyanaryl-, Cyanalkaryl- oder Cyanaralkylgruppe stehen oder R_5 und R_6 zusammen eine Alkyl-, Alkylalkyl-, Arylalkyl- oder Arylalkylengruppe bilden, wobei R_5 und/oder R_6 einen Substituenten mit kationisiertem Stickstoffatom trägt, und $\text{X}^{\ominus}$ ein Anion darstellt, in Frage. Bevorzugt werden Initiatoren der genannten Formel, in denen mindestens einer der Reste R_5 und R_6 eine kationisierte Aminoalkyl-, Aminoaryl-, Amidinoalkyl-, Amidinoaryl-, Aminoalkaryl-, Aminoaralkyl-, Amidinoalkaryl-, Amidinoaralkyl-, Cyanaminoalkyl- oder Cyanaminoalkarylgruppe darstellt.

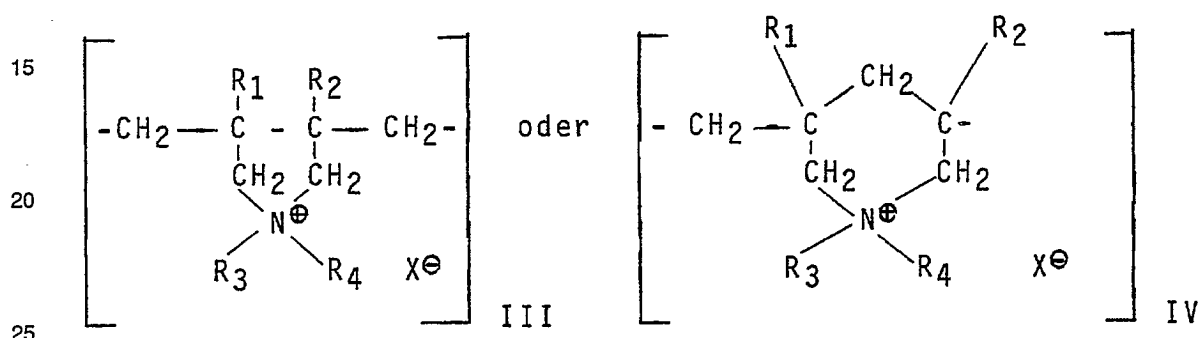
Initiatoren sind u.a. beschrieben in den europäischen Patentschriften 95 233 und 145 220; bevorzugte Initiatoren sind 2,2-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2-Azo-bis(2-amidinobutan)dihydrochlorid, 2,2-Azo-bis-(N-phenylamidinopropan)dihydrochlorid, 2,2-Azo-bis(N,N-dimethylamidinopropan)dihydrochlorid, 2,2-Azo-bis(N-hydroxyäthylamidinopropan)dihydrochlorid und 2,2-Azo-bis[2-(imidazoliny)]propan[dihydrochlorid].

Diese Initiatoren werden in Mengen von 0,2–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren verwendet. Vorzugsweise kommen Mengen von 1 bis 5% zum Einsatz.

Als Regler eignet sich insbesondere Phosphorigsäure. Sie wird in Mengen von 0,01 bis 0,5 Mol-

äquivalenten, bevorzugt 0,025 bis 0,2 Moläquivalenten bezogen auf das Gewicht der Monomeren Diallylverbindung verwendet.

Die Polymerisation wird nach allgemein bekannten Methoden durchgeführt und verläuft beispielsweise so, dass eine saure Lösung eines Diallylaminsalzes, vorteilhaft bei einem pH-Wert von 1,5–5 und vorzugsweise von 2–3, und der Phosphorigsäure unter Durchleitung eines Stickstoffstromes aufgeheizt wird (Temperatur von 50 bis 80°C), der Initiator in kleinen Portionen zugegeben und die Polymerisation bei Siedetemperatur zu Ende geführt wird. Die saure Lösung ist vorteilhaft eine Mineralsäure Lösung wie z.B. eine salzsaure oder schwefelsäure Lösung, vorteilhaft eine salzsaure Lösung. Die Polyaminbase kann gewünschtenfalls durch Zugabe einer Base, wie z.B. Natriumhydroxyd, zur abgekühlten Lösung freigesetzt werden. Die Isolation der Polymere kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Die Homopolymere können die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV aufweisen:



oder in Form der freien Base.

Auf diese Weise werden Homopolymere von Diallylamin erhalten, die vorzugsweise linear sind und wenn überhaupt, zu äusserst geringer Vernetzung neigen; ausserdem sind sie auch als freie Base in Wasser sehr gut löslich, im Gegensatz zu vernetzten Diallylpolymeren, welche hochviskos sind und auch als Salze in Wasser sehr schwer löslich sind; sie haben als Hydrochlorid in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 55–65 Gew.-% eine Viskosität von 500 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 100 UpM) bis 10 000 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 10 UpM). Die freie Polyaminbase hat als 20–30%ige Lösung eine Viskosität von 100 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 3, 100 UpM) bis 2000 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 100 UpM). Die erhaltenen Polymere besitzen ausserdem einen äusserst geringen Restmonomergehalt, vorteilhaft weniger als 3 Gewichtsprozente.

Die wasserlöslichen Homopolymere von Diallylamin haben als polybasische Polymere vielseitige Verwendungsmöglichkeiten. Eine bevorzugte Verwendung ist die Nachbehandlung von Färbungen oder Drucke, welche mit anionische Gruppen enthaltenden Farbstoffen, wie mit Direkt- oder Reaktivfarbstoffen auf Textilmaterialien, die Hydroxygruppen oder Stickstoffatome enthalten, erhalten werden. Solche Textilien sind natürliche oder synthetische Polyamidfasern, wie Wolle, Seide, Nylon und Cellulose bzw. regenerierte Cellulose-Fasern. Bevorzugtes Substrat ist Baumwolle. Die genannten Textilien können bevorzugt mit Farbstoffen wie sie in der DOS 3 525 104 beschrieben sind, gefärbt oder bedruckt werden.

Das erfindungsgemässe Polymer wird nach bekannten Methoden als wässrige Lösung im Auszieh-Verfahren eingesetzt oder das Textilmaterial wird mit einer solchen Lösung imprägniert. Die einzusetzenden Mengen können variieren und werden durch die Art der Färbung und die Farbtiefe bestimmt. Im Falle von Färbungen mit Direktfarbstoffen gelangen im Ausziehverfahren Mengen von 0,5–6%, vorteilhaft 2–4% bezogen auf das Substrat zum Einsatz, beim Klotzverfahren werden Mengen von 5–60 g/l, vorteilhaft 20–40 g/l eingesetzt. Im Falle von Reaktivfärbungen werden Mengen von 0,5–6%, vorteilhaft 0,5–3% und besonders von 0,5–1% eingesetzt.

Eine bevorzugte Nachbehandlung nach dem Auszieh-Verfahren verläuft derart, dass man das gefärbte Textilmaterial in eine Fixierflotte, die neben dem Homopolymer des Diallylamins Natriumchlorid und genügende Menge einer Base enthält, um einen pH-Wert von ca. 12–13 einzustellen, bei Raumtemperatur eintaucht und diese Flotte auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur verweilt die Flotte für eine Zeit von ca. 15 Minuten, wonach das Material gespült und neutralisiert wird.

Durch eine solche Nachbehandlung werden bei Direktfärbungen die Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch- und Schweissecchtheit bedeutend verbessert. Ein Vorteil dieser Nachbehandlung im Vergleich zu bekannten Nachbehandlungsverfahren besteht in der Permanenz der erreichten Effekte, bei minimaler Nuancenänderung und geringem Einfluss auf die Lichtechtheit. Bei Reaktivfärbungen werden die hydrolysierten Farbstoffanteile, welche nicht ausgewaschen werden müssen, waschecht fixiert. Ausserdem wird die Perboratechtheit verbessert.

Eine andere Verwendung der wasserlöslichen Homopolymere von Diallylamin ist die Vorbehandlung von Textilmaterialien, die Hydroxygruppen oder Stickstoffatome enthalten, um die nachträgliche Färbung mit den genannten Direkt- oder Reaktivfarbstoffen zu verbessern. Auf diese Weise werden intensivere Färbungen erhalten, und es wird insbesondere möglich, Reaktivfarbstoffe auch im sauren pH-

Bereich zu fixieren. Für eine solche Vorbehandlung werden Mengen von 0,5–15%, vorteilhaft von 0,5–6% und bevorzugt von 2–6%, bezogen auf das Substrat, eingesetzt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, in denen Temperaturangaben in Celsiusgraden und Prozentangaben in Gewichtsprozent erfolgen.

5

Herstellungsbeispiele

1) 193,9 Teile Diallylamin-hydrochloridlösung mit einer Konzentration von 68,85% werden mit 8,2 Teilen phosphoriger Säure unter ständigem Durchleiten eines Stickstoff-Stromes auf 65° aufgeheizt. Anschliessend wird eine Lösung von 3,5 Teilen 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 19,8 Teilen Wasser gleichmässig innerhalb von 19 Stunden zudosiert. Es wird 21 Stunden bei 65° nachgerührt und sodann auf ca. 95–100° aufgeheizt, 2 Stunden gerührt und abgekühlt.

10

Das 59,2%ige Polymerhydrochlorid hat eine Viskosität von 1540 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 50 Upm). Durch Einrühren von 142 Teilen einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung kann die freie Polyaminbase freigesetzt werden. Man erhält 367 Teile Polyaminlösung mit einer Konzentration von 26,4%. Die Viskosität beträgt 630 m Pa s (Brookfield, Spindel 4, 100 Upm).

15

2) Wird wie in Beispiel 1 verfahren, die Menge Phosphorigsäure jedoch auf 4,1 Teile reduziert, erhält man ein Polymerhydrochlorid von 60,3% mit einer Viskosität von 2950 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 20 UpM). Wird dieses Produkt mit 215 Teilen Wasser verdünnt und mit 265,2 Teilen einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung die Polymerbase freigesetzt, erhält man eine 21%ige Lösung mit einer Viskosität von 225 m Pa s (Brookfield, Spindel Nr. 3, 100 UpM).

20

Anwendungsbeispiele

25

A. Eine Färbung mit 3% des Farbstoffs CI-Direkt Blau 251 240% auf einer 100% Baumwoll-Maschenware wird zur Verbesserung der Nassechtheiten nachfolgend im Ausziehverfahren fixiert: Flottenverhältnis 1:20,

Nachbehandlung aus frischem Bad mit 4% der Verbindung gemäss Herstellungsbeispiel 1 (Produkt der freien Polyaminbase mit 25–27% freiem Amingehalt, Einsatzmenge an Aktivstoff der Polyaminbase, auf das eingesetzte Produkt 1–1,2%).

30

Die Fixierflotte enthält ausserdem 5 g/l Natriumchlorid und wird mit 2 ml/l Natronlauge 36° Bé auf einen pH-Wert von ca. 12–13 eingestellt.

Man beginnt die Fixierung bei Raumtemperatur der Flotte (ca. 20°) und erhöht auf 60°, verweilt 15 Minuten bei dieser Temperatur, spült und neutralisiert mit Essigsäure.

35

B. Eine 100% Baumwoll-Färbung mit 3% des Farbstoffs des Beispiels 2 aus der DOS 3 247 605 wird gemäss Beispiel A mit 3% des Produktes der freien Polyaminbase aus dem Herstellungsbeispiel 1 fixiert. Es resultieren vorzügliche permanente Nassechtheiten bei minimalem Einfluss auf die Nuancenänderung.

C. Eine Färbung mit 3% des Farbstoffs CI Drimaren Reactiv Blau 79 wird nach dem Färben gespült und verkürzt geseift. Ohne Nachbehandlung erhält man ungenügende Nassechtheiten, schlechte Perborat- und Waschechtheiten.

40

Durch eine Nachbehandlung gemäss Beispiel A mit Einsatzmengen des Produktes aus dem Herstellungsbeispiel 1 zwischen 0,5 und 3%, je nach Farbtiefe, erhält man vergleichsweise mit nicht nachbehandelten Färbungen, verbesserte Nass- und Waschechtheiten, auch die Perboratechtheit ist verbessert.

45

D. Ein Gewebe aus 100% Baumwolle wird mit 3% des Hilfsmittels gemäss Beispiel 1, bezogen auf das Trockengewicht des Substrates, 20 Minuten lang bei einem pH-Wert von 10–12 und bei 60° im Ausziehverfahren behandelt. Hierauf wird das Gewebe gespült, neutralisiert und nach bekannten Methoden fertiggestellt. Das so vorbehandelte Gewebe wird nach dem verkürzten Pad-Batch-Verfahren gefärbt.

50

Hierzu foulardiert man das Gewebe mit 27g/l CI Reactive Red 171 und Essigsäure bei einem pH-Wert von 4,5 bis zu einer Flottenaufnahme von 80–90%; das Gewebe wird aufgerollt, in Plastikfolien eingewickelt und 30 Minuten verweilen gelassen. Hierauf wird das Gewebe warm und kalt gespült und nach bekannten Methoden fertiggestellt. Trotz kurzer Verweilzeit wird eine tiefere Färbung mit guten Echtheiten erhalten im Vergleich zu einer gleichen Färbung ohne Vorbehandlung. Das Foulardieren kann auch in Gegenwart eines nicht inogenen Netzmittels durchgeführt werden. Gleich gute Ergebnisse werden erhalten, wenn an Stelle von CI Reactive Red 171, 5g/l CI Reactive Red 5, bzw. 5g/l CI Reactive Blue 163 eingesetzt werden.

55

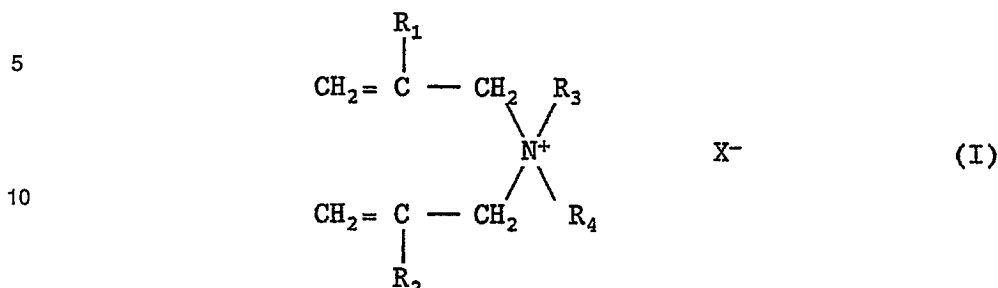
Patentansprüche

60

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Diallylaminhomopolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diallylamin bzw. ein Säureadditionssalz davon, in Gegenwart eines Initiators, der im Molekül eine Azogruppe und mindestens eine Gruppe mit kationischem Stickstoff enthält, und eines Reglers polymerisiert und gegebenenfalls ein entsprechendes Polymeres in Form eines Salzes durch Behandlung mit einer Base in die Form der freien Polyaminbase überführt.

65

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monomeres der Formel



15 worin R₁ und R₂, unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R₃ für Wasserstoff und R₄ für Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1–5 Kohlenstoffatomen, eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe oder Cyclohexyl stehen und X⁻ ein Anion bedeutet,

20 polymerisiert und gegebenenfalls ein entsprechendes Polymeres in Form eines Salzes durch Behandlung mit einer Base in die Form der freien Polyaminbase überführt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Diallylamin in Form eines Salzes von anorganischen oder organischen Säuren polymerisiert und die Polyaminbase durch Behandlung mit Natriumhydroxyd freisetzt.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Initiatoren der Formel



30 worin R₅ und R₆, unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cyanalkyl-, Cyanaryl-, Cyanalkaryl- oder Cyanaralkylgruppe stehen oder R₅ und R₆ zusammen eine Alkyl-, Alkylalkyl-, Arylalkyl- oder Arylalkylengruppe bilden, wobei R₅ und/oder R₆ einen Substituenten mit kationisiertem Stickstoffatom trägt, und X⁻ ein Anion darstellt, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R₅ und R₆ eine kationisierte Aminoalkyl-, Aminoaryl-, Amidinoalkyl-, Amidinoaryl-, Aminoalkaryl-, Aminoaralkyl-, Amidinoalkaryl-, Amidinoaralkyl-, Cyanaminoalkyl- oder Cyanaminoalkarylgruppe darstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler phosphorige Säure oder ein Mono- oder Diester davon einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man phosphorige Säure in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Moläquivalent, bevorzugt 0,025 bis 0,2 Moläquivalent, bezogen auf die Menge des Diallylamins, einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Diallylamin in Form eines Salzes von anorganischen oder organischen Säuren polymerisiert und die Polyaminbase durch Behandlung mit Natriumhydroxyd freisetzt.

9. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Homopolymeren.

45 10. Homopolymer von Diallylamin in Form des Hydrochlorids gemäss Anspruch 9, dessen Lösung in Wasser mit einer Konzentration von 55 Gew.-% bis 65 Gew.-% eine Viskosität von 500 mPa s (Brookfield, Spindel, Nr. 4, 100 UmP) bis 10 000 mPa s (Brookfield, Spindel Nr. 4, 10 UpM) aufweist.

50 11. Homopolymer von Diallylamin gemäss Anspruch 9 in Form der freien Polyaminbase, dessen Lösung in Wasser mit einer Konzentration von 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% eine Viskosität von 100 mPas (Brookfield, Spindel Nr. 3, 100 UpM) bis 2000 mPa s (Brookfield, Spindel, Nr. 4, 100 Upm) aufweist.

12. Verwendung eines Homopolymers gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Nachbehandlung von Färbungen, die mit anionische Gruppen enthaltenden Farbstoffen auf Hydroxygruppen oder Stickstoffatome enthaltenden Textilmaterialien erhältlich sind, und/oder zur Behandlung des genannten Textilmaterials vor dem Färben mit nachträglicher Färbung mit den genannten Farbstoffen.

55 13. Verwendung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass für die Färbung Direkt- oder Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden.