

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963525号  
(P3963525)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>DO6P 1/44 (2006.01)</b>	DO6P 1/44	C
<b>DO6P 1/52 (2006.01)</b>	DO6P 1/52	
<b>DO6P 3/62 (2006.01)</b>	DO6P 3/62	
<b>DO6P 3/66 (2006.01)</b>	DO6P 3/66	Z
<b>DO6P 5/00 (2006.01)</b>	DO6P 5/00	DBB
請求項の数 4 (全 21 頁) 最終頁に続く		

<p>(21) 出願番号 特願平9-149482</p> <p>(22) 出願日 平成9年6月6日(1997.6.6)</p> <p>(65) 公開番号 特開平10-53971</p> <p>(43) 公開日 平成10年2月24日(1998.2.24)</p> <p>審査請求日 平成16年5月7日(2004.5.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 1996 1458/96</p> <p>(32) 優先日 平成8年6月11日(1996.6.11)</p> <p>(33) 優先権主張国 スイス(CH)</p>	<p>(73) 特許権者 396023948</p> <p>チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141</p> <p>(74) 代理人 100078662 弁理士 津国 肇</p> <p>(74) 代理人 100072279 弁理士 渡邊 睦雄</p> <p>(74) 代理人 100075225 弁理士 篠田 文雄</p> <p>(74) 代理人 100108590 弁理士 佐伯 とも子</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

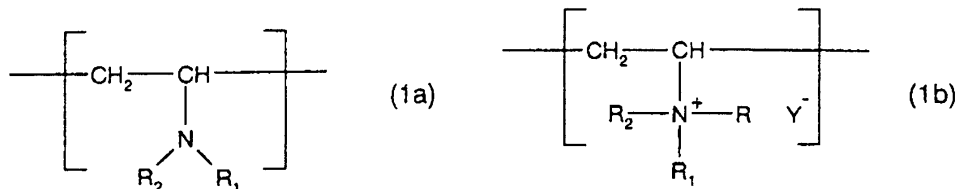
(54) 【発明の名称】 染色されたセルロース性繊維材料の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロース性繊維材料に反応染料又は直接染料を固定するための方法であって、染色の前、最中又は後に、式(1a)又は(1b)：

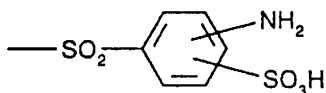
【化1】



〔式中、

R<sub>1</sub> は、非置換であるか、あるいはヒドロキシ、カルボキシ、シアノ、カルバモイル、基：-CONH-(alk)-T、N、N-ジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルカルバモイル、アミノフェニルスルホニル、アミノ、基：-NHR<sub>3</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>、-COO-(alk)-T、又は下記式：

## 【化 2】



で示される基で置換されている  $C_1 - C_{12}$  アルキルであり；

T は、水素又は基：  $-NH_2$ 、 $-NHR_3$ 、 $-N(R_3)_2$ 、 $-N(R_3)_3^+ Y^-$  であり；

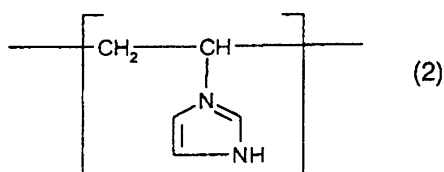
$R_3$  は、 $C_1 - C_8$  アルキルであり；

$Y^-$  は、アニオンであり；

(alk) は、直鎖又は分岐鎖  $C_1 - C_{10}$  アルキレン基であり；そして

R 及び  $R_2$  は、それぞれ他と独立に、水素若しくはベンジルであるか、又は独立に、上記  $R_1$  の意味の 1 つを有する〕で示される繰り返し構造を含有するホモ - 又はコポリマー、或いは式 (2)

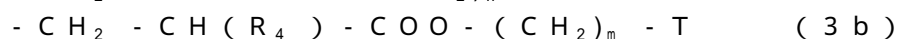
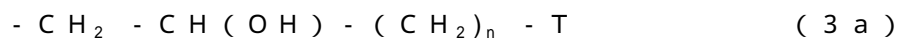
## 【化 3 3】



で示される繰り返し構造を含有し、N - ビニルイミダゾール 80 ~ 20 モル% 及び N - ビニルホルムアミド又は N - ビニルピロリドン 20 ~ 80 モル% を重合するか、或いは N - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン及び N - ビニルホルムアミドを重合し、必要であれば次に加水分解することにより得ることができるコポリマー、或いはそれらの混合物を含むことを特徴とする液で、繊維材料を処理することを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

式 (1) の  $R_1$  が、 $C_1 - C_2$  アルキル、ヒドロキシ -  $C_1 - C_2$  アルキル、シアノ -  $C_1 - C_3$  アルキル、N, N - ジ -  $C_1 - C_2$  アルキルアミノ -  $C_1 - C_3$  アルキル、又は式 (3a)、(3b) 若しくは (3c)：



で示される基であり、 $R_4$  が、水素又はメチルであり、n が、1 又は 2 であり、m が、1 ~ 3 の数であり、T が、N, N - ジ -  $C_1 - C_2$  アルキルアミノ又は基 -  $N(R_3)_3^+ Y^-$  であり、ここで、 $R_3$  は、メチル又はエチルであり；そして  $Y^-$  は、臭化物又は塩化物アニオンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

セルロース性繊維材料の重量に基づいて、ホモ - 又はコポリマーが、0.2 ~ 4 重量% の活性含量の量で液中に存在する、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 4】

ホモ - 又はコポリマーを含む液による処理が、吸尽法により行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、染色されたセルロース繊維材料を処理する方法、詳細には該セルロース繊維材料の堅牢性を増強するための方法に関する。

## 【0002】

反応染料又は直接染料による染色物及び捺染物は、湿潤処理に対する堅牢度、詳細には洗濯及び水に対する堅牢度がしばしば不十分である。セルロースの表面に結合している染料

10

20

30

40

50

は、繰り返し洗濯処理により除去されて、同じ洗濯処理で洗浄される隣接の繊維材料に沈積することがある。この欠点は、通常、ホルムアルデヒド含有生成物、(ジ)アリルアミンに基づくホモ - 若しくはコポリマー、又は(ポリ)アミン/ジシアノジアミド縮合物に基づく固着剤を使用する染色に続く後処理により対処される。しかし、既知の固着剤は、例えば、不十分な活性、又は光堅牢度のような他の堅牢度に及ぼす有害な影響、あるいはこれらが生態学的に危険であるなどの、不利な点を有する。したがって、これらの不利な点のない、反応染料又は直接染料により染色されたセルロース繊維材料の処理用の改良された固着剤の必要性が存在している。

## 【0003】

今や、特定のホモ - 又はコポリマーで処理することにより、他の堅牢性に有害な影響を及ぼすことなく、セルロース性繊維材料上の反応染料及び直接染料の、湿潤処理に対する堅牢度を増強することができることを見い出された。

10

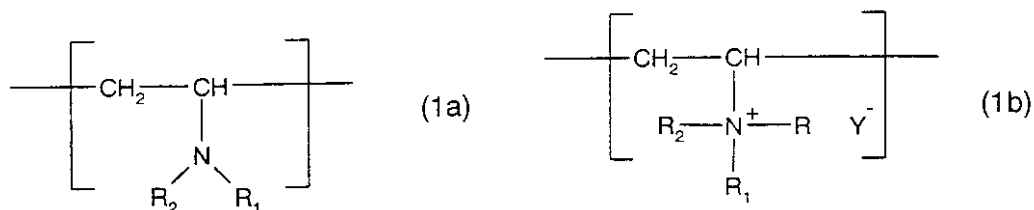
## 【0004】

したがって、本発明は、セルロース性繊維材料に反応染料又は直接染料を固定するための方法であって、

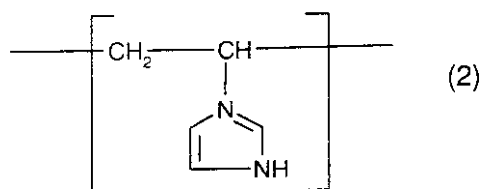
染色の前、最中又は後に、式(1a)、(1b)又は(2)：

## 【0005】

## 【化4】



20



30

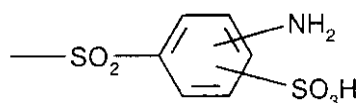
## 【0006】

〔式中、

R<sub>1</sub> は、非置換であるか、あるいはヒドロキシ、カルボキシ、シアノ、カルバモイル、基：-CONH-(alk)-T、N,N-ジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルカルバモイル、アミノフェニルスルホニル、アミノ、基：-NHR<sub>3</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>、-COO-(alk)-T、又は下記式：

## 【0007】

## 【化5】



40

## 【0008】

で示される基で置換されているC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキルであり；

Tは、水素又は基-NH<sub>2</sub>、-NHR<sub>3</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>であり；

R<sub>3</sub> は、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキルであり；

Y<sup>-</sup> は、アニオンであり；

50

(alk) は、直鎖又は分岐鎖  $C_1 - C_{10}$  アルキレン基であり；そして  $R$  及び  $R_2$  は、それぞれ他と独立に、水素又はベンジルであるか、あるいは独立に、上記  $R_1$  の意味の 1 つを有する] で示される繰り返し構造を含有するホモ - 又はコポリマーを含む液で、繊維材料を処理することを特徴とする方法に関する。

## 【0009】

式(2)の基は、遊離アミンの形で、又は塩の形で本発明に使用されるホモ - 又はコポリマー中に存在することができ、アンモニウム基に対する適切な対イオンは、原則としてすべての慣用のアニオン、典型的には硫酸アニオン、又は好適には、臭化物若しくは塩化物イオンのようなハロゲン化物アニオンである。

## 【0010】

アルキル基  $R_1$  は、典型的には、メチル、エチル、 $n$  - 若しくはイソプロピル、 $n$  - 、イソ - 、 $sec$  - 若しくは $tert$  - ブチル、又は直鎖の、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル若しくはドデシルであり、そしてこれらのアルキル基は、それぞれ、同一であるか又は異なる、1 つ又は数個の上述の置換基を有することができる。 $R_1$  は、好適には、上述のように置換されていてもよい  $C_1 - C_6$  アルキル基であり、更に好適には、上述のように置換されていてもよい  $C_1 - C_4$  アルキル基であり、特に好適には、少なくとも 1 つの上述の置換基を有する  $C_2 - C_4$  アルキル基である。

## 【0011】

アルキル基  $R_3$  は、典型的には、メチル、エチル、 $n$  - 若しくはイソプロピル、 $n$  - 、イソ - 、 $sec$  - 若しくは $tert$  - ブチル、又は直鎖の、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル若しくはオクチルである。 $R_3$  は、好適には、 $C_1 - C_4$  アルキル、特に好適には、メチル又はエチル、そして特に非常に好適には、メチルである。

## 【0012】

$Y^-$  は、任意のアニオンであることができる。 $Y^-$  は、好適には、ハロゲン化物アニオン、典型的には、臭化物イオン  $Br^-$ 、又は好適には塩化物イオン  $Cl^-$  である。

## 【0013】

(alk) は、典型的には、メチレン、又は直鎖若しくは分岐鎖の、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン若しくはデシレンである。(alk) は、好適には、直鎖又は分岐鎖  $C_1 - C_6$  アルキレン、典型的にはメチレン、1, 1 - 若しくは 1, 2 - エチレン、1, 2 - 若しくは 1, 3 - プロピレン、又は直鎖若しくは分岐鎖の、ブチレン、ペンチレン若しくはヘキシレンであり、特に好適には、 $C_1 - C_4$  アルキレンである。

## 【0014】

$T$  は、典型的には、水素、又は基 -  $NH_2$ 、 $-NHR_3$ 、 $-N(R_3)_2$ 、 $-N(R_3)_3^+ Y^-$  [ここで、 $R_3$  及び  $Y^-$  は、それぞれ上述の意味と好適な意味を有する] である。 $T$  は、好適には、水素、アミノ、 $N$  - モノ - 若しくは  $N, N$  - ジ -  $C_1 - C_2$  アルキルアミノ又は基： $-N(R_3)_3^+ Y^-$  [ここで、 $R_3$  は、水素、メチル又はエチルであり；そして  $Y^-$  は、ハロゲン化物アニオンである] である。 $T$  は、特に好適には、 $N, N$  - ジ -  $C_1 - C_2$  アルキルアミノ又は基： $-N(R_3)_3^+ Y^-$  [ここで、 $R_3$  は、メチル又はエチルであり；そして  $Y^-$  は、臭化物又は塩化物アニオンである] である。

## 【0015】

アミノフェニルスルホニルで置換された  $R_1$  は、典型的には、 $o$  - 又は  $m$  - アミノフェニルスルホニル、及び好適には、 $p$  - アミノフェニルスルホニルである。

## 【0016】

$R_1$  は、好適には、非置換であるか、あるいはヒドロキシ、シアノ、カルバモイル、基： $-CONH-(alk)-T$ 、 $N, N$  - ジ -  $C_1 - C_4$  アルキルカルバモイル、 $p$  - アミノフェニルスルホニル、アミノ、基： $-NHR_3$ 、 $-N(R_3)_2$ 、 $-N(R_3)_3^+ Y^-$  若しくは  $-COO-(alk)-T$  で置換されている  $C_1 - C_6$  アルキル基 [ここで、(alk) は、 $C_1 - C_4$  - アルキレンであり； $R_3$  は、 $C_1 - C_4$  アルキルであり； $Y^-$  は、ハロゲン化物アニオンであり；そして  $T$  は、水素、アミノ、 $N$  - モノ - 若しくは  $N, N$  -

10

20

30

40

50

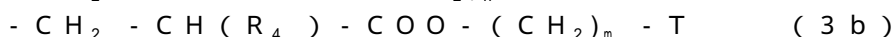
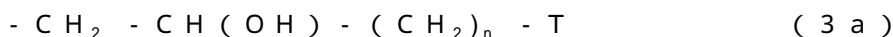
ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルアミノ、又は N, N, N - トリ - C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルアンモニウムハライドである]である。

【0017】

R<sub>1</sub> は、好適には、非置換であるか、あるいはヒドロキシ、シアノ、アミノ、N - モノ - 若しくは N, N - ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキルアミノ、N, N, N - トリ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキルアンモニウムハライド又は基： - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub> - N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 若しくは - COO - (CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub> - N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> で置換されている C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基〔ここで、R<sub>3</sub> は、メチル又はエチルである〕である。

【0018】

R<sub>1</sub> の特に好適な意味は、C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキル、好適にはメチル、ヒドロキシ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキル、詳細には 2 - ヒドロキシエチル、シアノ - C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> アルキル、好適には 2 - シアノエチル、N, N - ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキルアミノ - C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> アルキル、詳細には 2 - N, N - ジメチルアミノエチル、又は式 (3a)、(3b) 若しくは (3c)：



で示される基〔ここで、R<sub>4</sub> は、水素又はメチルであり；n は、1 又は 2 であり、かつ m は、1 ~ 3 の数であり；そして T は、N, N - ジ - C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキルアミノ又は基 - N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup> (ここで、R<sub>3</sub> は、メチル又はエチルであり；そして Y<sup>-</sup> は、臭化物又は塩化物アニオンである) である〕である。

【0019】

R 及び R<sub>2</sub> が、上述の R<sub>1</sub> の意味の 1 つを有するならば、これらは独立に、上記の好適な意味を有する。

【0020】

R 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ他と独立に、好適には水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル、特に好適には水素、メチル又はエチル、そして最も好適には水素である。

【0021】

固着剤として使用される上記式 (2) の繰り返し構造を含有するホモ - 及びコポリマーは、典型的には、N - ビニルイミダゾールと、場合により更に共重合可能なモノマーを適切な方法で重合し、必要であれば、次にこれらを加水分解することにより調製することができる。

【0022】

固着剤として使用される上記式 (1a) 及び (1b) の繰り返し構造を含有するホモ - 及びコポリマーは、典型的には、N - ビニルホルムアミド又は N - ビニルアセトアミド、及び場合により更に共重合可能なモノマーを重合し、次にこれらを加水分解し、次いでこうして得られたホモ - 又はコポリマーの遊離アミノ基をハロゲン化アルキル R<sub>1</sub> - X、並びに場合により R - X 及び R<sub>2</sub> - X〔ここで、R、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ上述の意味を有し；そして X、X 及び X は、それぞれ他と独立に、ハロゲン化物アニオン、好適には、臭化物又は塩化物イオンである〕を使用するアルキル化反応に付して調製することができる。適切なハロゲン化アルキルによるアルキル化反応を実施する代わりに、ホモ - 又はコポリマーのアミノ基を、適切なエポキシド、又は二重結合を含有する不飽和化合物と反応させることも可能である。

【0023】

固着剤として使用される、上記式 (1a) 及び (1b)〔式中、R 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ水素である〕の繰り返し構造を含有するホモ - 及びコポリマーは、好適には、例えば、下記式：

【0024】

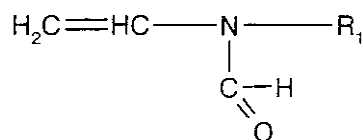
【化6】

10

20

30

40



## 【0025】

〔式中、 $\text{R}_1$  は、上記と同義である〕に従う適切なビニルホルムアミド化合物を重合し、次に酸又はアルカリ加水分解を行うことにより調製することもできる。

## 【0026】

本発明に使用されるポリマーがコポリマーである場合、これらは、適切には以下の共重合可能なモノマーである：アリルアミン誘導体若しくはジアリルアミン誘導体、典型的には、ジアリルアミン、 $N$ -メチルジアリルアミン、 $N$ -エチルジアリルアミン、 $N,N$ -ジメチルジアリルアンモニウムクロリド；アクリル酸（メタクリル酸）、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ビニル酢酸、ビニルオキシ酢酸、ビニルプロピオン酸、クロトン酸、アコニット酸、アリル酢酸、アリルオキシ酢酸、 $\alpha$ -ジメチルアクリル酸、アリルマロン酸、アリルオキシマロン酸、メチレンマロン酸、2-ヒドロキシアクリル酸（2-ヒドロキシメタクリル酸）、2-ハロゲノアクリル酸（2-ハロゲノメタクリル酸）、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、アクリルアミドグリコール酸、グルタコン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート、アリルオキシ-3-ヒドロキシブタン酸若しくはアリルコハク酸のような、カルボキシル官能基を有するモノマー；又は、窒素含有及び非イオン性コモノマー、典型的には、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルホルムアミド、 $N$ -ビニルアセトアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -エチルアセトアミド、 $N$ -ビニルイミダゾール、 $N$ -ビニル- $N$ -メチルイミダゾール、 $N$ -ビニルイミダゾリン、 $N$ -ビニル-2-メチルイミダゾリン、 $N$ -ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルビニルケトン、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルビニルエーテル、オレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブテン）、1,2-ジメトキシエチレン、ヒドロキシ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルアクリレート（ヒドロキシ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルメタクリレート）、アクリル酸- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルエステル（メタクリル酸- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルエステル）、アクロレイン（メタクロレイン）、アクリロニトリル（メタクリロニトリル）、アクリルアミド（メタクリルアミド）、 $N$ -モノ/ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ アルキルアクリルアミド（ $N$ -モノ/ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ アルキルメタクリルアミド）、（ $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ）アルコキシアクリレート（（ $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ）アルコキシメタクリレート）、若しくは $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -アルキルアミノ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキルアクリレート（ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -アルキルアミノ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ アルキルメタクリレート）であり、これらは、塩の形又は第4級型でもよく、適切な第4級化試薬は、例えば、硫酸ジメチル/エチル、塩化メチル/エチル、又は塩化ベンジルである。

## 【0027】

本発明の固着剤中の好適な共重合化可能なモノマーは、アリルアミン誘導体若しくはジアリルアミン誘導体、アクリル酸（メタクリル酸）、マレイン酸、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルホルムアミド、 $N$ -ビニルアセトアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ -ビニル- $N$ -エチルアセトアミド、 $N$ -ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒドロキシ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルアクリレート（ヒドロキシ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルメタクリレート）、アクリル酸- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルエステル（メタクリル酸- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ アルキルエステル）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -モノ/ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ アルキルアクリルアミド（ $N$ -モノ/ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ アルキルメタクリルアミド）又は $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -アルキルアミノ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルアクリレート（ $N,N$ -ジ- $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -アルキルアミノ- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ アルキルメタクリレ-

10

20

30

40

50

ト)であり、これらは、塩の形又は第4級化型でもよく、適切な第4級化試薬は、例えば、硫酸ジメチル/エチル、塩化メチル/エチル、又は塩化ベンジルである。

【0028】

本発明の固着剤中の特に好適な共重合可能なモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-モノ-又はN,N-ジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアクリルアミド(N-モノ-若しくはN,N-ジ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルメタクリルアミド)である。

【0029】

本発明の固着剤として使用されるポリマーの好適な実施態様は、以下のものである：

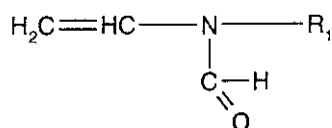
(i)上記式(1a)又は(1b)〔ここで、可変基は、上述の意味と好適な意味を有する〕の構造繰り返し単位を含有するホモポリマー；

(ii)N-ビニルイミダゾール80~20モル%、好適には60~40モル%、及び、N-ビニルホルムアミド20~80モル%、好適には40~60モル%を重合し、必要であれば次に加水分解することにより得ることができるコポリマー；

(iii)N-ビニルイミダゾール80~20モル%、好適には60~40モル%、及び、下記式：

【0030】

【化7】



【0031】

〔式中、R<sub>1</sub>は、上述の意味と好適な意味を有する〕で示される化合物20~80モル%、好適には40~60モル%を重合し、必要であれば次に加水分解することにより得ることができるコポリマー；

(iv)N-ビニルイミダゾール80~20モル%、好適には60~40モル%、及び、N-ビニルピロリドン20~80モル%、好適には40~60モル%を重合することにより得ることができるコポリマー；

(v)N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルホルムアミドを重合し、必要であれば次に加水分解することにより得ることができるコポリマー。

【0032】

また、固着剤として数種の上述のホモ-又はコポリマーの混合物を使用することも可能である。

【0033】

固着剤として使用されるホモ-又はコポリマーは、例えば<500,000の、好適には1,000~200,000の平均分子量を有する。

【0034】

固着剤として使用されるポリマーの調製は、それ自体既知の方法、例えば対応するモノマーの、例えば、溶液、懸濁液又はエマルジョン中での、例えば、イオン開始重合、又は好適にはラジカル開始重合により行われ、必要であれば次に加水分解が行われる。この重合は、好適には、溶液中で、ラジカル連鎖開始剤として、例えば、使用されるモノマーに基づき、0.005~10重量%の量で存在する、過酸化物、過硫酸塩又はアゾ化合物により、典型的には、過硫酸カリウム又はアゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩を使用し行われる。重合後に加水分解工程が行われる場合には、この工程は、アルカリ性、又は好適には酸性条件下で行われる。酸加水分解により、塩の形で上記式(1b)又は(2)の構造単位を含有するポリマーが優勢に得られる。

## 【0035】

液比とは独立に、本発明の固着剤として使用されるホモ - 又はコポリマーは、典型的には、セルロース性繊維材料の重量に基づき、0.05 ~ 10重量%、好適には0.2 ~ 4重量%、そして特に好適には0.8 ~ 2.5重量%の活性含量の量で使用される。

## 【0036】

固着剤によるセルロース性繊維材料の処理は、染色の前、最中、又は好適には後に行うことができる。本発明の方法は、好適には、最初に慣用の方法でセルロース性繊維材料を染色し、次に上述の量で固着剤を含有する新鮮な水溶液で後処理することにより行われる。染色したセルロース性繊維材料は、更なる濯ぎの工程なしに次に脱水し、慣用の方法で乾燥することができる。

10

## 【0037】

セルロース性繊維材料は、例えば、再生セルロース、又は好適には天然セルロース、典型的にはビスコースステープル、ビスコースシルク、麻、リネン、ジュート、又は好適には木綿であってよく、また、木綿/ポリアミド混紡、又は好適には木綿/ポリエステル混紡のような合成繊維との混紡繊維であってもよい。

## 【0038】

この紡織繊維製品は、完全に又は部分的に、天然又は再生セルロースよりなるばら毛、ヤーン、チーズ、かせ、織物、編物又はフェルトのような、任意の形態で使用することができる。

## 【0039】

染色は、直接染料又は反応染料により行われ、カラーインデックス第3版 (Colour Index, 3. Edition) (1971)並びに「直接染料 (Direct Dyes)」及び「反応染料 (Reactive Dyes)」という見出しのその補遺に記載されるような、すべての慣用の直接染料及び反応染料が適している。

20

## 【0040】

該染料の典型的な例としては、スルホ基含有モノアゾ、ポリアゾ、金属錯体アゾ、アントラキノン、フタロシアニン、ホルマザン又はジオキサジン染料があり、反応染料の場合には、これらは、少なくとも1個の繊維反応性基 (例えば、ハロトリアジニル基又はビニルスルホニル基) を有する。

## 【0041】

染料によるセルロース性繊維材料の染色は、吸尽法、又は2工程法 (例えば、パジング又は捺染及びこれに続く固着) により、慣用の方法で行うことができる。

30

## 【0042】

直接染料による染色は、好適には中性 ~ 酸性pHで吸尽法により行われる。

## 【0043】

反応染料による染色は、好適には、吸尽法、又はパジングとこれに続く繊維への染料の固着により行われる。固着は、慣用の方法で、典型的には蒸気法又はサーモゾル法により、又は好適には冷パッド - バッチ法 (cold pad-batch method) による熱の作用により行うことができ、浸漬した繊維材料は、好適には室温で保存される。

## 【0044】

後処理は、好適には吸尽法により行われる。液比は、広い範囲から選択することができ、典型的には、1 : 4 ~ 1 : 100、好適には1 : 5 ~ 1 : 40である。

40

## 【0045】

特別の器具は必要としない。例えば、通常の染色装置、例えば、フタのない染浴、ウインチ (winch becks)、ジガー (jiggers)、又はパドルジェット (paddle jet) 若しくは循環装置を使用することができる。

## 【0046】

加工は、好都合には、例えば20 ~ 70、好適には30 ~ 50の範囲の温度で行われる。処理時間は、典型的には、20 ~ 60分、好適には30 ~ 40分である。液のpHは、通常4 ~ 8、好適には5 ~ 7の範囲である。

50

## 【0047】

固着剤に加えて、液は、他の慣用の添加剤、典型的には、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムのような電解質、分散剤、湿潤剤及び消泡剤を含有することができる。

## 【0048】

この新規な方法により、洗濯及び水に対する堅牢度、特に塩素に対する堅牢度のような、湿潤処理に対する堅牢度が実質的に改善され、色収率、色調又は光堅牢性には悪影響を与えない、セルロース性繊維材料への反応染料又は直接染料の染色物及び捺染物を得ることができる。更には、処理した染色物及び捺染物は、剛性を示さない。

## 【0049】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

10

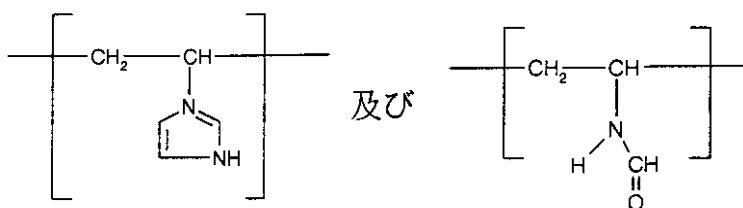
## 【0050】

調製例

実施例1：N-ビニルイミダゾール32.9g、N-ビニルホルムアミド24.9g及び脱イオン水100gを反応器に入れて、約80℃に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩1.5gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次に混合物を80℃で4時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式：

## 【0051】

## 【化8】



20

## 【0052】

で示される構造単位を含有していた。

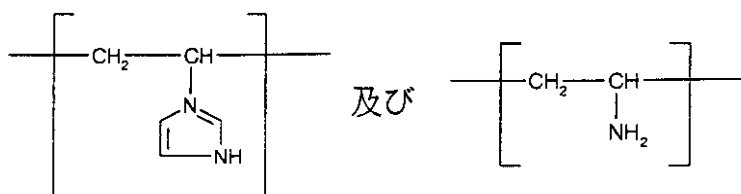
## 【0053】

実施例2：実施例1により得られたポリマー溶液を、20重量%の含量になるまで水で希釈し、次に37%塩酸40gと共に80℃で4時間かけて加熱して、粘性の清澄なポリマー溶液を得た。このポリマーは、実質的に下記式：

30

## 【0054】

## 【化9】



40

## 【0055】

で示される単位を含有しており、塩酸塩として得た。

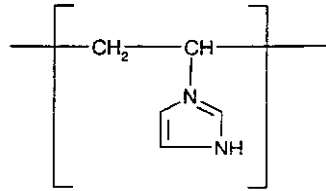
## 【0056】

実施例3：ビニルイミダゾール25g及び脱イオン水35gを反応器に入れて、約80℃に加熱した。次に水5g中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩0.5gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を80℃で4時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、下記式：

## 【0057】

50

## 【化10】



## 【0058】

で示される構造単位を含有していた。

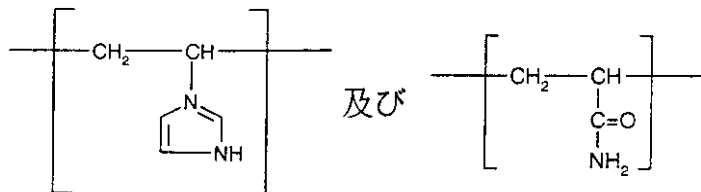
10

## 【0059】

実施例4：ビニルイミダゾール22.3g、30%アクリルアミド溶液18.7g及び脱イオン水134gを反応器に入れて、約80に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミノプロパン)塩酸塩0.7gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を80で4時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式：

## 【0060】

## 【化11】



20

## 【0061】

で示される構造単位を含有していた。

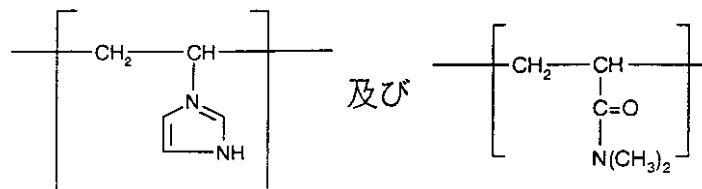
## 【0062】

実施例5：ビニルイミダゾール20.8g、ジメチルアクリルアミド9.4g及び脱イオン水110gを反応器に入れて、約75に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミノプロパン)塩酸塩0.7gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を80で5時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式：

30

## 【0063】

## 【化12】



40

## 【0064】

で示される構造単位を含有していた。

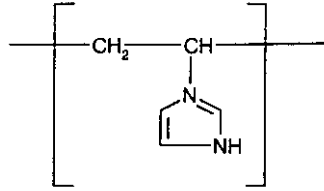
## 【0065】

実施例6~12：それぞれの場合のN-ビニルホルムアミド24.9gを、等モル量の表1のカラム2に示されたモノマーの1つに置換する以外は、実施例1の方法を繰り返して、ポリマー溶液を得たが、これの活性物質は、下記式：

## 【0066】

50

【化 1 3】



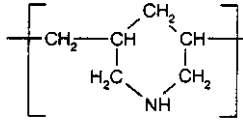
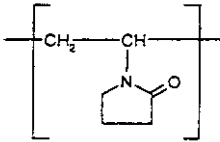
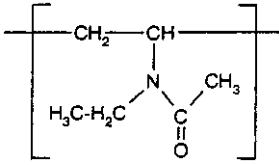
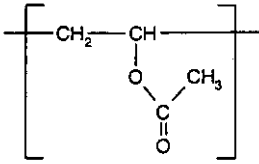
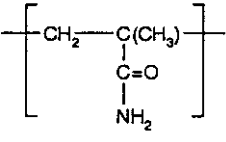
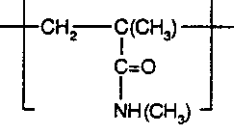
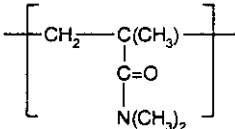
【 0 0 6 7 】

で示される構造単位に加えて、実質的に表 1 のカラム 3 に示される式に対応する構造単位を含有していた。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

表1

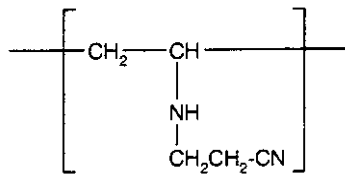
実施例	モノマー	構造単位	
6	ジアリルアミン		
7	N-ビニルピロリドン		10
8	N-ビニル-N-エチルアセトアミド		20
9	ビニルアセタート		
10	メタクリルアミド		30
11	N-メチルメタクリルアミド		
12	N,N-ジメチルメタクリルアミド		40

## 【0069】

実施例13:3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオニトリル25g及び水90gを反応器に入れて、約70℃に加熱した。次に水10g中のアゾピス(アミジノプロパン)塩酸塩0.22gの溶液をこの温度で30分かけて滴下により添加した。このポリマー溶液を70℃で5時間、後重合させた。沈殿したポリマーを単離して、水100g及び37%塩酸20gに添加し、次いで95℃で5時間加水分解した。実質的に下記式：

【 0 0 7 0 】

【 化 1 4 】



【 0 0 7 1 】

で示される単位を含有するポリマーをアセトン中で沈殿させ、乾燥し、次に水に溶解した。

10

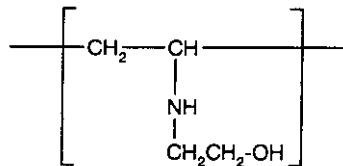
【 0 0 7 2 】

実施例 14 : ポリビニルアミン / HCl 溶液 (加水分解度約 80%、一般に US 4, 421, 602 と同様に調製される) 150 g を水酸化ナトリウム溶液により pH 10 に調整した。ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 0.5 g を添加して、次に反応溶液を 80 に加熱した。次いで約 9.5 で pH を一定に保ちながら、2-クロロエタノール 23 g を 3 時間かけて滴下により添加した。次に温度を 80 で更に 3 時間維持した。続いて pH を 3 に調整し、ポリマーをアセトン中で沈殿させ乾燥した。活性含量を 33% に調整後、わずかに粘性の清澄なポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式 :

20

【 0 0 7 3 】

【 化 1 5 】



【 0 0 7 4 】

で示される構造単位を含有していた。

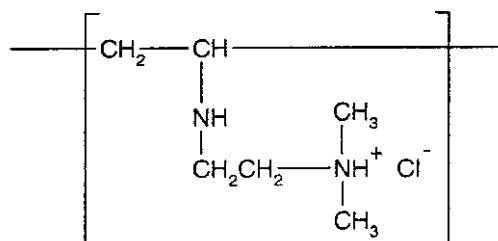
30

【 0 0 7 5 】

実施例 15 : ポリビニルアミン / HCl 溶液 (加水分解度約 80%、一般に US 4, 421, 602 と同様に調製される) 150 g を水酸化ナトリウム溶液により pH 10 に調整した。ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 0.3 g を添加して、次に反応溶液を 80 に加熱した。次いで約 9.5 で pH を一定に保ちながら、水 50 g に溶解した 1-クロロ-2-N,N-ジメチルアミノエタン塩酸塩 39.1 g を 3 時間かけて滴下により添加した。次に温度を 80 で更に 3 時間維持した。続いて pH を 3 に調整し、ポリマーをアセトン中で沈殿させ乾燥した。活性含量を 33% に調整後、わずかに粘性の清澄なポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式 :

【 0 0 7 6 】

【 化 1 6 】



50

## 【0077】

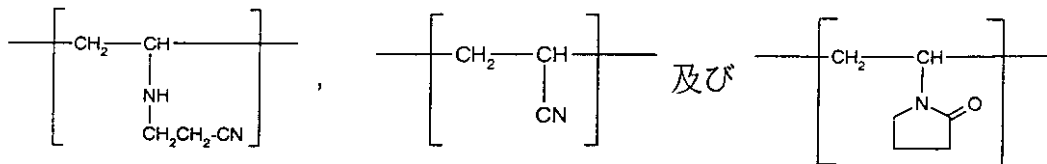
で示される構造単位を含有していた。

## 【0078】

実施例16：3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオニトリル20g、アクリロニトリル8.5g、N-ビニルピロリドン8.9g及び水139gを反応器に入れて、75に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩0.9gの溶液を75~80で90分かけて滴下により添加した。4時間の後重合の後、37%塩酸31.8gを添加し、この混合物を95に5時間加熱した。ポリマーをエタノール中で沈殿させ、乾燥して、次に25%水溶液を調製したが、この活性物質は、実質的に下記式：

## 【0079】

## 【化17】



10

## 【0080】

で示される単位を含有しており、塩酸塩として得た。

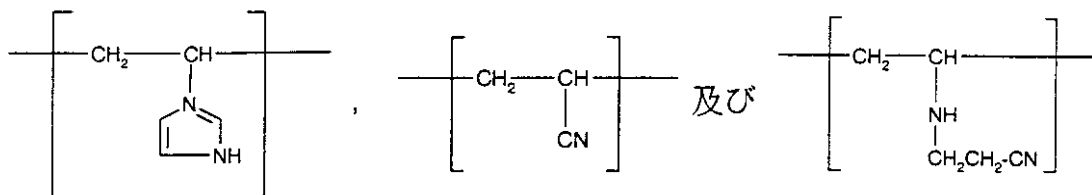
20

## 【0081】

実施例17：ビニルイミダゾール12.2g、アクリロニトリル8g、3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオニトリル18.7g及び脱イオン水145gを反応器に入れて、約80に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩0.95gの溶液を90分かけて滴下により添加した。4時間の後重合の後、37%塩酸27.6gを添加し、この混合物を80に4時間加熱した。ポリマーをアセトン中で沈殿させ、乾燥して、次に30%水溶液を調製したが、この活性物質は、実質的に下記式：

## 【0082】

## 【化18】



30

## 【0083】

で示される構造単位を含有しており、塩酸塩として得た。

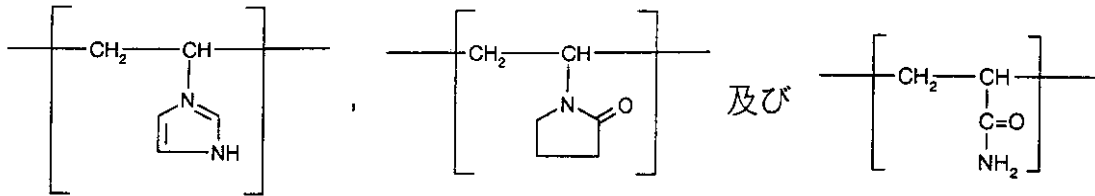
## 【0084】

実施例18：ビニルイミダゾール14.1g、ビニルピロリドン16.7g、30%アクリルアミド溶液35.7g及び脱イオン水199gを反応器に入れて、約80に加熱した。次に水10g中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩1gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を80で4時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式：

40

## 【0085】

## 【化19】



【0086】

で示される構造単位を含有していた。

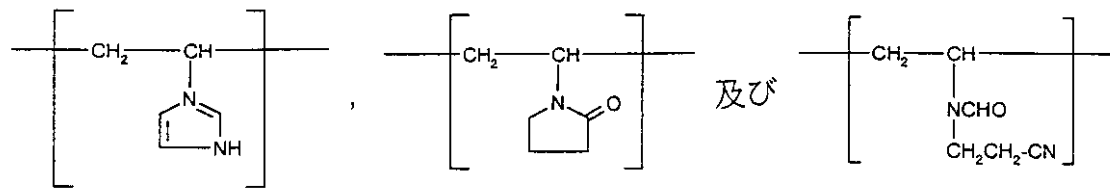
【0087】

実施例 19 :

a) ビニルイミダゾール 16.9 g、ビニルピロリドン 20 g、3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオニトリル 22.3 g 及び脱イオン水 226 g を反応器に入れて、約 80 に加熱した。次に水 10 g 中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩 1.2 g の溶液を 90 分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を 80 で 4 時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式 :

【0088】

【化 20】



【0089】

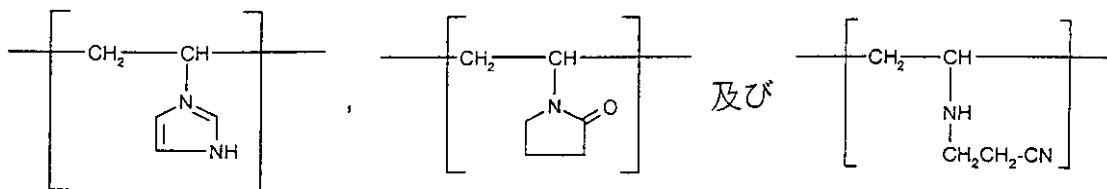
で示される構造単位を含有していた。

【0090】

b) 実施例 19 a) により得られたポリマー溶液 148 g 及び 37% 塩酸 17.8 g を 80 に 4 時間加熱した。アセトン中でポリマーを沈殿させ乾燥し、次に 30% 水溶液を調製したが、この活性物質は、実質的に下記式 :

【0091】

【化 21】



【0092】

で示される構造単位を含有しており、塩酸塩として得た。

【0093】

実施例 20 : ビニルイミダゾール 14.1 g、ビニルピロリドン 16.7 g、3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオン酸エチルエステル 25.7 g 及び脱イオン水 215 g を反応器に入れて、約 80 に加熱した。次に水 10 g 中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩 1 g の溶液を 90 分かけて滴下により添加した。4 時間の後重合の後、37% 塩酸 29.6 g を添加し、この混合物を 80 に 4 時間加熱した。ポリマーをアセトン中で沈殿させ、乾燥して、次に 20% 水溶液を調製したが、この活性物質は、実質的に下記式 :

【0094】

10

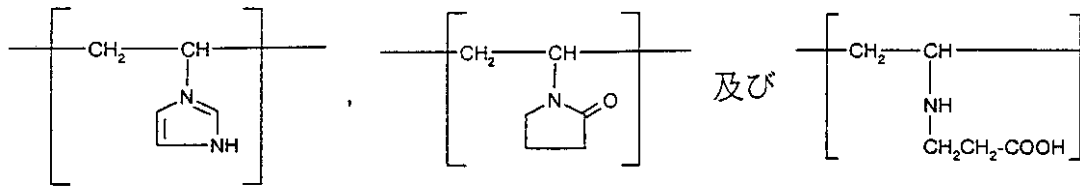
20

30

40

50

## 【化22】



## 【0095】

で示される構造単位を含有しており、塩酸塩として得た。

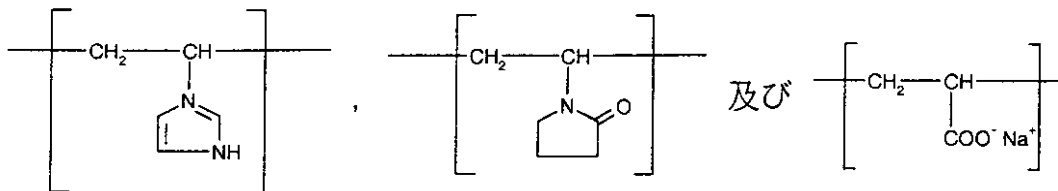
10

## 【0096】

実施例21：脱イオン水88g中のアクリル酸9gの溶液を、30%水酸化ナトリウム溶液約16gでpH6.6まで中和した。次にこのアクリル酸溶液、ビニルイミダゾール11.8g及びビニルピロリドン13.9gを反応器に入れて、約80℃に加熱した。次に水10g中のアゾピス(アミノプロパン)塩酸塩0.85gの溶液を90分かけて滴下により添加した。次にこの混合物を80℃で4時間、後重合させて、ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、実質的に下記式：

## 【0097】

## 【化23】



20

## 【0098】

で示される構造単位を含有していた。

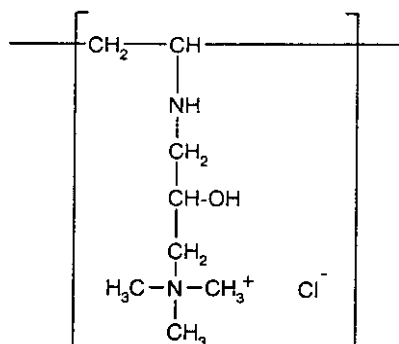
## 【0099】

実施例22：ポリビニルアミン塩酸塩溶液(加水分解度約80%、濃度約18%、一般にUS4,421,602と同様に調製される)100gを反応器に入れて、NaOHの添加によりpH10.5に調整し、75℃に加熱した。次にpHを約10に維持しながら、水42.6g中の(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド42.6gの溶液を75℃で60分かけて滴下により添加した。この混合物を75~80℃で約4時間加熱し、pHを2に調整し、ポリマーをエタノール中で沈殿させ乾燥した。次いでポリマーの33%水溶液を調製したが、これは、実質的に下記式：

30

## 【0100】

## 【化24】



40

50

## 【0101】

で示される構造単位を含有していた。

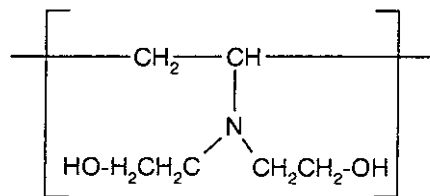
## 【0102】

実施例23：ポリビニルアミン/HCl溶液（加水分解度約80%、濃度約18%、一般にUS4,421,602と同様に調製される）100gをNaOHによりpH10に調整した。次にベンジルトリメチルアンモニウムクロリド0.2gを添加して、反応溶液を80に加熱した。

次いで約9.5でpHを一定に保ちながら、クロロエタノール31gを210分かけて滴下により添加した。この混合物を更に3時間80に加熱した。pHを2.5に調整し、次にポリマーをアセトン中で沈殿させ乾燥した。次いでポリマーの20%水溶液を調製したが、これは、実質的に下記式：

## 【0103】

## 【化25】



10

20

## 【0104】

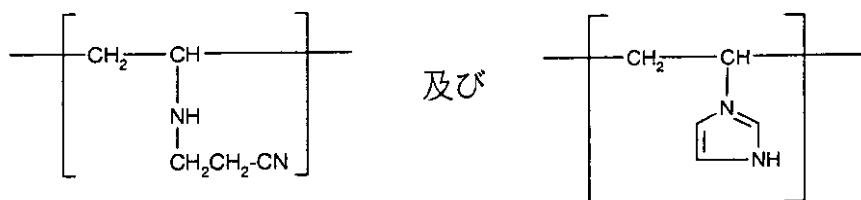
で示される構造単位を含有しており、塩酸塩として得た。

## 【0105】

実施例24：3-(N-ビニルホルムアミド)プロピオニトリル40g、ビニルイミダゾール10.1g及び水82.1gを80に加熱した。次に水10g中のアジビス(アミノプロパン)塩酸塩0.95gの溶液を90分かけて滴下により添加した。4時間の後重合の後、37% HCl 42.3gを添加して、反応混合物を95に5時間加熱した。次にポリマーをエタノール中で沈殿させ乾燥した。次いでポリマーの33%水溶液を調製したが、これは、実質的に下記式：

## 【0106】

## 【化26】



30

## 【0107】

で示される構造単位を含有しており、塩酸塩として得た。

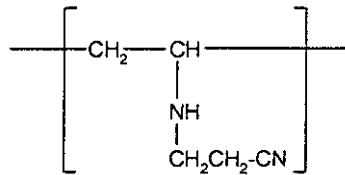
## 【0108】

実施例25~29：ビニルイミダゾール10.1gを、それぞれの場合に等モル量の表2のカラム2に示されるモノマーの1つに置き換えたこと以外は、実施例24の方法を繰り返した。ポリマー溶液を得たが、この活性物質は、塩酸塩として得られ、下記式：

## 【0109】

## 【化27】

40



【0110】

で示される構造単位に加えて、実質的に表2のカラム3に示される式に対応する構造単位を含有していた。

10

【0111】

【表2】

表2

実施例	モノマー	構造単位	
25	ジアリルアミン	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \right]$	20
26	アクリル酸	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]$	
27	ビニルピロリドン	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}} \right]$	30
28	N-ビニル-N-エチルアミド	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right]$	40
29	アクリロニトリル	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]$	

【0112】

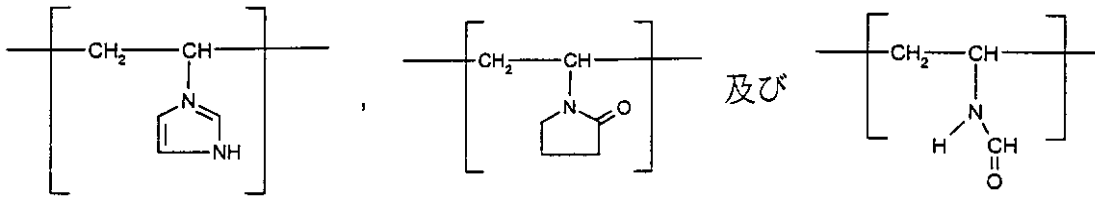
実施例30：ビニルホルムアミド12.8g、ビニルピロリドン20g、ビニルイミダゾール16.9g及び水187.6gを反応器に入れて、80℃に加熱した。次に水10g

50

中のアゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩 1.2 g の溶液を 90 分かけて滴下により添加した。4 時間の後重合の後、ポリマーをアセトン中で沈殿させて乾燥した。次にポリマーの 20% 水溶液を調製したが、これは、実質的に下記式：

【0113】

【化28】



10

【0114】

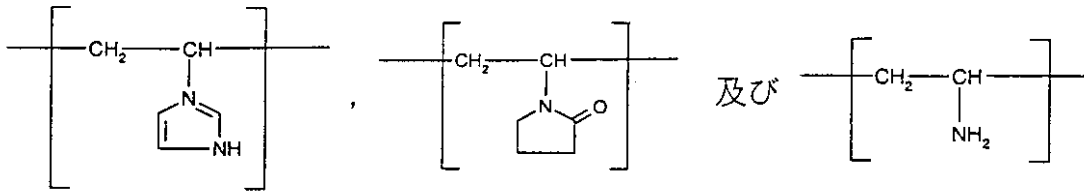
で示される単位を含有していた。

【0115】

実施例 31：実施例 30 により得られたポリマー 1.47 g 及び 3.7% HCl 2.1 g を反応器に入れて、次に 95 で 5 時間加水分解した。ポリマーをエタノール中で沈殿させて乾燥した。次にポリマーの 20% 水溶液を調製したが、これは、実質的に下記式：

【0116】

【化29】



20

【0117】

で示される単位を含有しており、塩酸塩として得た。

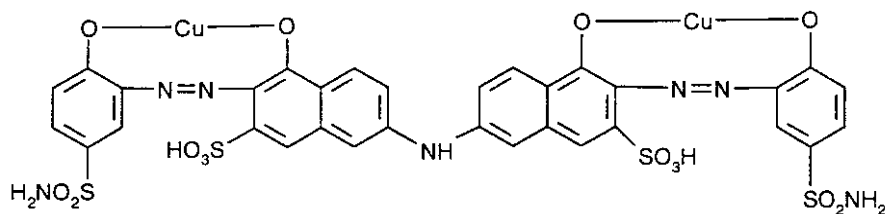
【0118】

使用例

実施例 32：漂白した綿トリコット 20 g 片 2 枚を、最初に綿トリコットを水で湿らせて、次にこれを下記式：

【0119】

【化30】



40

【0120】

で示される染料 0.3 g 及びグラウバー塩約 20 g/l を含む 40 の液に入れて、液比 1 : 30 で吸尽法により染色した。液を 1 / 分で 98 に加熱後、この温度で 60 分間染色を行い、次に温度を 70 に冷却した。染色した材料を液から取り出し、冷たい流水下で 5 分間濯いだ。

【0121】

次に 2 枚の染色した綿トリコットの内の 1 枚を 40 で液比 1 : 30 で、紡織繊維材料の

50

重量に基づき、1重量%の実施例1のポリマー(100%の活性物質に基づく)を含み、酢酸によりpH6に調整した、新鮮な水溶液により30分間処理した。この方法で後処理した染色物を濯ぎなしに脱水し、次いで乾燥した。

【0122】

後処理した綿トリコットと、後処理していない綿トリコットとの比較により、後処理したトリコットは、洗濯に対する堅牢度が実質的に改善されたことが示された。

【0123】

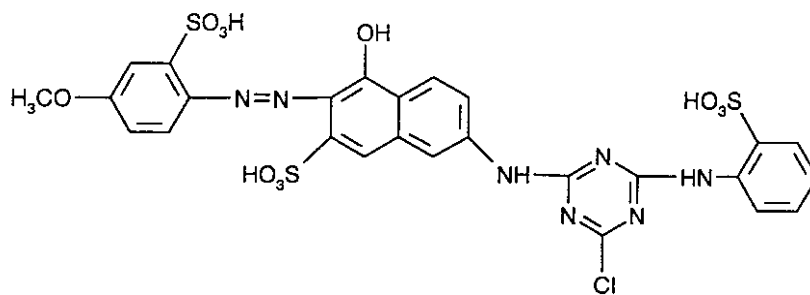
実施例1のポリマーを、紡織繊維材料に基づき、1重量%の実施例2~31のポリマーの1つに置き換えたこと以外は、上記方法を繰り返して、また、洗濯に対する堅牢度の改善された綿トリコットを得た。

【0124】

実施例33：シルケット加工していない綿クレトン20gを、下記式：

【0125】

【化31】



【0126】

で示される染料30g/l、炭酸ナトリウム約10g/l及び30%水酸化ナトリウム溶液5ml/lを含む水性染色液によって、冷パッド-バッチ法(cold pad-batch process)によりパジング(80%液付着)した。この材料を室温で6時間保存後、濯ぎと洗浄を繰り返して固着しなかった染料を除去した。

【0127】

次にこの染色した綿織物を40で1:30の液比で、紡織繊維材料の重量に基づき、1重量%の実施例1のポリマー(活性物質の100%に基づく)を含み、酢酸によりpH6に調整した、新鮮な水溶液により30分間処理した。この方法で後処理した染色物を濯ぎなしで脱水して乾燥した。後処理していない綿織物に比較すると、この後処理した綿織物は、洗濯に対する堅牢度を実質的に改善した。

【0128】

実施例1のポリマーを、紡織繊維材料に基づき、1重量%の実施例2~31のポリマーの1つに置き換えたこと以外は、上記方法を繰り返して、また、洗濯に対する堅牢度が改善された綿トリコットを得た。

【0129】

1重量%の代わりに、それぞれの場合に紡織繊維材料に基づき、2重量%の実施例1~31のポリマーの1つを使用したこと以外は、上記方法を繰り返して、洗濯に対する堅牢度が更に改善された綿トリコットを得た。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
D 0 6 P 5/08 (2006.01) D 0 6 P 5/00 1 0 4  
D 0 6 P 5/08 A

(72) 発明者 フィリップ ウズィエル  
フランス国 6 8 1 3 0 アルキルヒ リュ デ アルプ 2 4

審査官 櫛引 智子

(56) 参考文献 特開昭 5 7 - 2 1 0 0 8 3 ( J P , A )  
英国特許第 0 1 0 6 7 1 0 2 ( G B , B )  
英国特許第 0 0 7 3 5 5 5 7 ( G B , B )  
独国特許発明第 0 0 9 7 5 1 1 1 ( D E , C 2 )  
独国特許発明第 0 0 9 6 3 0 5 7 ( D E , C 2 )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D06P 1/44

D06P 1/52

D06P 5/00

D06P 5/06

D06P 5/08