

Beschreibung

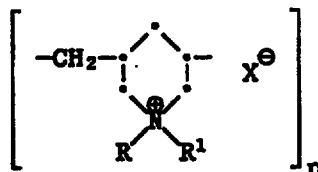
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial, insbesondere cellulosehaltigem Textilmaterial.

Färbungen und Drucke mit substantiven Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nassechtheiten, besonders Wasch- und Wasserechtheiten. Der Farbstoff welcher an der Oberfläche der Cellulose kovalent gebunden ist kann durch wiederholte Waschoperationen wieder entfernt werden und der ausgeblutete Farbstoff kann auf ungefärbtes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen.

Es wurden viele Versuche durchgeführt, um diesen Mangel zu beheben. So kann man zum Beispiel bei einer Nachbehandlung mit einem konventionellen kationischen Nachbehandlungsmittel z.B. vom Typ Tino-fix EWA die Wasserechtheit verbessern und auch bei der Waschechtheit tritt eine leichte Verbesserung ein. Letztere ist jedoch nicht permanent. Bei mehrmaligen Waschoperationen insbesondere unter alkalischen Bedingungen und erhöhten Temperaturen, z.B. über 50°C wird das konventionelle kationische Nachbehandlungsmittel wieder vom Textilmaterial entfernt und dies bedeutet, dass die Färbung ihre verbesserte Waschechtheit wieder verliert.

Mit der Verwendung von Reaktivfarbstoffen hoffte man das Problem der Nassechtheiten gelöst zu haben, weil diese Farbstoffe mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Faser/Farbstoffbindung gegen saure Hydrolyse nicht optimal beständig ist. Dies wiederum hat zur Folge, dass eine solche hydrolysierte Färbung gegenüber einem Waschvorgang, z.B. Kochwäsche, nicht beständig ist. Der nicht mehr chemisch fixierte Farbstoffanteil wird im Waschbad gelöst und kann somit z.B. ein im gleichen Waschgang mitgewaschenes ungefärbtes Textilgut anschnutzen. Ein weiterer Nachteil ist das ungenügende Verhalten der Faser/Farbstoffbindung gegen erhöhte Temperaturen in trockener Luft, Bedingungen, wie sie bei Thermofixieren auftreten von z.B. Baumwolle/ Polyester-Mischgeweben. Diese Faser/Farbstoffbindung wird bei Temperaturen von mehr als 180°C zum Teil wieder zerstört, was ebenfalls bei einem Waschprozess zu Farbstoffverlust führen kann. Ein grosser Nachteil beim Färben von Reaktivfarbstoffen ist zudem die ungenügende Auswaschbarkeit des nicht fixierten Farbstoffes. Man benötigt mehrere sehr aufwendige Wasch- und Spülvorgänge um den nichtfixierten Farbstoff von der Faser zu entfernen.

In Chemical Abstract, Band 103, Nr. 124944a wird eine Methode zur Verbesserung der Echtheiten von Textilfärbungen beschrieben, bei der Gewebe aus Baumwolle, die mit Reaktivfarbstoffen gefärbt sind, mit kationischen Polymerisaten der Formel I

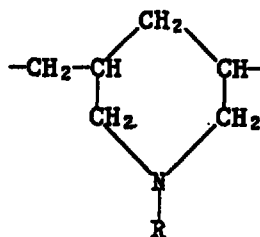


worin R, R¹ C₁–C₈-Alkyl, Alkenyl, Benzyl, C₂H₄OH, Hydroxylisopropyl, –CH₂CH(OH)CH₂OH oder –CH₂COOH und X Chlor, Brom, Methylsulfat oder Ethylsulfat und n ≥ 2 bedeuten und wobei R und R¹ nicht gleichzeitig Methyl sind, behandelt werden. Ferner sind aus der US-A 3 686 151 Reaktionsprodukte von Terpolymerisaten aus (1) einem gegebenenfalls N-alkylierten Diallylamin (2) Schwefeldioxid und (3) einem ungesättigten Amid mit einem Epihalogenhydrin oder einem Aldehyd bekannt, die auf gefärbte Gewebe aus Nylon, Polyester, Polypropylen, Baumwolle und Baumwoll-Polyestergemischen appliziert werden können um antistatische und schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen.

Es wurde nun ein neues Nachbehandlungsverfahren entwickelt, welches besonders die Nassechtheiten von Cellulosefärbungen, die mit substantiven Farbstoffen erzeugt worden sind, bedeutend verbessert. Beispielsweise können Waschechtheiten unter alkalischen Bedingungen bei Temperaturen von über 50°C und besonders bei heute üblichen 60°C-Waschen mit natriumperborathaltigen Waschmitteln (ISO 105/C06 C2S) verbessert werden. Ebenso kann durch das erfindungsgemässe Nachbehandlungsverfahren der negative Einfluss der sauren Hydrolyse und des Thermocraking bei Reaktivfärbungen weitgehend unterdrückt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbtem cellulosehaltigem Fasermaterial, durch Behandlung des Fasermaterials mit einer wässrigen Flotte einer polyquaternären Ammoniumverbindung eines N-Alkyldiallylaminpolymerisates, dadurch gekennzeichnet, dass man eine polyquaternäre Ammoniumverbindung verwendet, die durch Umsetzung eines linearen Homopolymerisates, das durch Polymerisation des Hydrohalogenidsalzes eines Diallylamins der Formel (1) R–N(CH₂–CH=CH₂)₂ und anschliessendes Neutralisieren des Salzes hergestellt worden ist und wiederkehrende Einheiten der Formel

(1)



worin R C₁-C₈-Alkyl bedeutet, aufweist, mit einem Epihalogenhydrin erhalten wird.

Geeignete Alkylgruppen für R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, n-Amyl, Isoamyl, tert. Amyl, Hexyl, 2-Ethylbutyl. Bevorzugt sind Ethyl und besonders Methyl.

Die Polymerisation des Hydrohalogenidsalzes des Diallylamins der Formel (1) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Freiradikalkatalysators durchgeführt. Das anschließende Neutralisieren des Salzes zu der polymeren freien Base erfolgt z.B. mit wässriger Natriumhydroxidlösung.

Spezifische Hydrohalogenidsalze von Diallylaminen, die zu Polymerisaten mit Einheiten der Formel (2) polymerisiert werden können sind N-Methyldiallylamin-hydrochlorid, N-Methyldiallylamin-hydrobromid, N-Ethyldiallylamin-hydrochlorid, N-Ethyldiallylamin-hydrobromid, N-Isopropyldiallylamin-hydrochlorid, N-n-Butyldiallylamin-hydrobromid, N-tert. Butyldiallylamin-hydrochlorid, N-n-Hexyldiallylamin-hydrochlorid.

Geeignete freie radikale bildende Katalysatoren sind symmetrische Peroxiddicarbonate, Peroxiddicarbamate, Perbenzoate, Perborate, Persulfate oder Peroxidsulfate. Bevorzugter Katalysator ist Kaliumpersulfat sowie auch azobis-isobutyronitril oder vor allem Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid.

Diese Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.% vorteilhafterweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf das N-Alkyl-diallylamin, eingesetzt werden.

Das Epihalogenhydrin, das mit dem N-Alkyl-diallylaminpolymerisat umgesetzt wird, kann jedes beliebige Epihalogenhydrin, wie z.B. Epibromhydrin, Epifluorhydrin, Epiodhydrin, 8-Methylepichlorhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin sein.

Das Epihalogenhydrin wird in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,5 Mol pro Mol der Summe an tertiärem Amin in dem Polymerisat eingesetzt.

Die Umsetzungsbedingungen für die Herstellung der polyquaternären Polymerisate 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, wässrigem Medium unter möglichst schonender Temperatur und pH-Verhältnissen, zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 85°C und einem pH-Wert von 6 bis 8,5 vorzugsweise 7 bis 8, wobei zur Erzielung des erwünschten pH-Wertes und zur Bildung des Hydrohalogenidsalzes eine Halogenwasserstoffsäure, vorzugsweise Chlorwasserstoffsäure verwendet wird.

Die erfindungsgemässe Nachbehandlung des gefärbten cellulosehaltigen Fasermaterials wird in der Regel anschliessend einer Färbung jedoch vorzugsweise aus frischem Bad durchgeführt.

Als Fasermaterial kann regenerierte oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht kommen, wie z.B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie auch Fasermischungen mit synthetischen Fasern z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen vorgefärbt sein kann.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, wie z.B. Flocke, Garne, Kreuzspulen, Garnstränge, Gewebe, Gewirke oder Filze, die ganz oder teilweise aus nativer oder regenerierter Cellulose bestehen.

Die Färbungen des Cellulosefasermaterials erfolgen in der Regel mit Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise mit Substantivfarbstoffen. Sie können nach dem Ausziehverfahren oder durch zweistufige Prozesse, wie z.B. das Foulardierv Verfahren oder Bedrucken erzeugt werden, wobei als Foulardierv Verfahren, besonders das sogenannte Pad-Steam-Verfahren, Thermofix-Verfahren oder das Klotz-Kaltverweilverfahren in Frage kommen.

Die Menge der verwendeten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbtiefe. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% bezogen auf das eingesetzte Material, bewährt.

Als Substantivfarbstoffe sind die üblichen Direktfarbstoffe geeignet, beispielsweise die in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2005-2478 genannten "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".

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens kommen besonders bei der Nachbehandlung von Färbungen mit Substantivfarbstoffen zum Tragen. Besonders geeignet sind Azofarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe und vor allem Polyazofarbstoffe mit 2 bis 6 Sulfonsäuregruppen.

Die erfindungsgemässe Nachbehandlung erfolgt vorzugsweise nach dem Ausziehverfahren.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:5 bis 1:40.

Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können beispielsweise die üblichen Färbeapparate, wie z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger, Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate verwendet werden.

Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 70°C, vorzugsweise 30 bis 50°C. Die Behandlungszeit kann 20 bis 60 Minuten betragen, doch genügt in den meisten Fällen eine Behandlungszeit von 30 bis 40 Minuten. Sie umfasst zweckmässigerweise 15 bis 20 Minuten behandeln mit dem kationischen Nachbehandlungsmittel, dann Zugabe des Alkali und weitere 15 bis 20 Minuten behandeln zur Fixierung des Nachbehandlungsmittels.

Unabhängig vom Flottenverhältnis wird zum Erreichen des erwünschten Echtheitsstandard das Nachbehandlungsmittel vorteilhafterweise in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,8 bis 2 Gew.% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosematerials, eingesetzt.

Ausser dem kationischen Nachbehandlungsmittel enthalten die erfindungsgemäss verwendeten Flotten noch alkalisch reagierende Verbindungen, wie z.B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxyd. Vorzugsweise wird eine 30%ige wässrige Natriumhydroxidlösung in einer Menge von 2 bis 10 ml/l, vorzugsweise 4 bis 6 ml/l Flotte eingesetzt. Das Alkali kann am Anfang mit dem kationischen Nachbehandlungsmittel oder vorzugsweise erst nach 15 bis 20 Minuten behandeln mit dem Nachbehandlungsmittel der Flotte zugesetzt werden.

Der pH-Wert der Behandlungsflotten kann somit in der Regel 8 bis 13,5, vorzugsweise 10,5 bis 13 betragen.

Die Flotten können auch weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie auch Entschäumer und weitere kationische Fixiermittel enthalten, welche letztere auch faserreaktiv sein können.

Die Nachbehandlung des cellulosehaltigen Materials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Material, anschliessend an einer Färbung jedoch aus frischem Bad, mit einer wässrigen Flotte, die das Nachbehandlungsmittel, Alkali und gegebenenfalls ein Elektrolyt, vorzugsweise Natriumsulfat enthält, behandelt. Vorzugsweise geht man mit den gefärbten cellulosehaltigen Materialien in eine Flotte ein, die Nachbehandlungsmittel und Natriumsulfat enthält und eine Temperatur von 30°C aufweist und behandelt das gefärbte Material bei dieser Temperatur während 15 bis 20 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten. Man fügt ein Alkali hinzu und behandelt das Material weitere 15 bis 20 Minuten bei 30°C.

Im Anschluss an die erfindungsgemässe Nachbehandlung wird gegebenenfalls das Cellulosematerial noch mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit Essigsäure neutralisiert und danach auf übliche Weise getrocknet.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterial, welche mit Reaktiv- und besonders mit Substantivfarbstoffen erzeugt worden sind und eine erhebliche Verbesserung der Nassechtheiten, wie z.B. Wasch- und Wasserechtheiten zeigen.

Färbeausbeute, Nuance und Lichtechtheit der Färbungen werden nicht negativ beeinflusst. Ausserdem zeigen die nachbehandelten Färbungen und Drucke keine Versteifung.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentangaben, 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 Wirksubstanz.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Man lässt 101,4 g 30%ige Salzsäure im Verlauf von 30 Minuten bei 20°C zu 92,5 g N-Methyldiallylamin eintropfen und rührt die Mischung bis eine homogene Lösung entstanden ist. Hierauf steigert man die Temperatur auf 60°C und versetzt die Lösung mit 13,5 g einer 10%igen wässrigen Kaliumpersulfatlösung, worauf die Temperatur im Verlauf von 45 Minuten auf 80°C ansteigt. Anschliessend wird 5 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert und mit 696,75 g Wasser verdünnt, wobei die Viskosität, gemessen im Brookfield-Viskosimeter Typ LV, 25°C, vor der Verdünnung 850 mPas beträgt. Man kühlt auf 40°C ab und stellt durch Zugabe von 11 g einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 7,8 ein. Danach lässt man bei 50°C 77 g Epichlorhydrin in 20 Minuten zutropfen und rührt eine Stunde nach. Alsdann wird mit 20 g 37%iger Salzsäure versetzt und kalt gerührt.

Man erhält 1012 g einer klaren, dünnflüssigen Lösung, deren Wirkstoffgehalt 16,7 % beträgt.

Beispiel 2: Man lässt 98,64 g 37%ige Salzsäure im Verlauf von 30 Minuten bei maximal 20°C zu 125 g N-Ethyldiallylamin eintropfen und rührt die Mischung bis eine homogene Lösung entstanden ist. Hierauf steigert man die Temperatur auf 60°C und versetzt die Lösung mit 9,35 g einer 10%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan-)dihydrochlorid, worauf die Temperatur im Verlauf von 60 Minuten auf 85°C ansteigt. Daraufhin lässt man in 30 Minuten 21,8 g einer 10%igen wässrigen Lösung von 2,2'-azobis-(2-amidinopropan-)dihydrochlorid zutropfen, wobei die Temperatur auf 92°C ansteigt. Anschliessend wird 6 Stunden bei 80°C nachgerührt und auf 45°C abgekühlt. Die Viskosität, gemessen im Brookfield-Viskosimeter Typ LV, 25°C, beträgt 910 mPas. Anschliessend verdünnt man mit 830 g Wasser und stellt durch Zugabe von 10 g einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung einen pH-Wert von 6,5 ein. Danach lässt man bei 45°C 92,5 g Epichlorhydrin in 40 Minuten zutropfen, wobei die

Temperatur bei 50°C gehalten wird, und rührt 1 Stunde bei 50°C nach. Alsdann wird mit einer Lösung von 28 g 37%iger Salzsäure in 48 g Wasser versetzt und kalt gerührt.

Man erhält 1263 g einer klaren, dünnflüssigen Lösung, deren Wirkstoffgehalt 20 % beträgt.

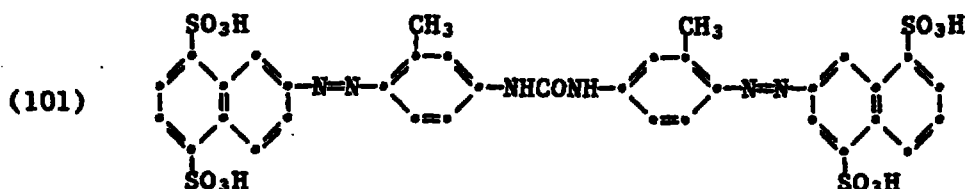
Beispiel 3: Man lässt 88,8 g 37%ige Salzsäure im Verlauf von 30 Minuten bei maximal 20°C zu 125 g N-Isopropylidiallylamin eintropfen und rührt die Mischung bis eine homogene Lösung entstanden ist. Hierauf steigert man die Temperatur auf 60°C und versetzt die Lösung mit 9,38 g einer 10%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan-)dihydrochlorid, worauf die Temperatur im Verlauf von 50 Minuten auf 71°C ansteigt. Daraufhin lässt man im Verlauf von 50 Minuten 21,9 g einer 10%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan-)dihydrochlorid zutropfen, wobei die Temperatur auf 95°C ansteigt. Anschliessend wird 7 Stunden bei 80°C nachgerührt und dann auf 45°C abgekühlt. Die Viskosität, gemessen im Brookfield-Viskosimeter Typ LV, 25°C, beträgt 750 mPas. Anschliessend verdünnt man mit 793 g Wasser und stellt durch Zugabe von 8,5 g einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung einen pH-Wert von 6,8 ein. Danach lässt man bei 45°C 83,25 g Epichlorhydrin in 30 Minuten zutropfen, wobei die Temperatur bei 50 °C gehalten wird; und rührt anschliessend 1 Stunde bei 50°C nach. Alsdann wird mit einer Lösung von 28 g 37%iger Salzsäure in 48 g Wasser versetzt und kaltgerührt.

Man erhält 1205,5 g einer klaren, dünnflüssigen Lösung, deren Wirkstoffgehalt 20 % beträgt.

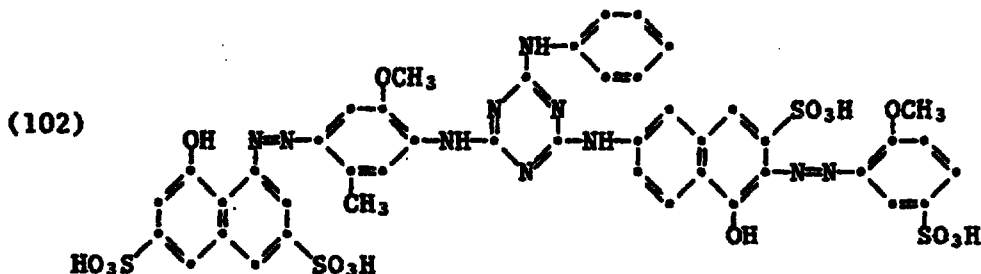
Anwendungsbeispiele

Beispiel 1: Jeweils 20 g Baumwoll-Tricot, gebleicht und mercerisiert, werden getrennt nach einem herkömmlichen Ausziehverfahren mit

1) 1,9 % eines Farbstoffes der Formel

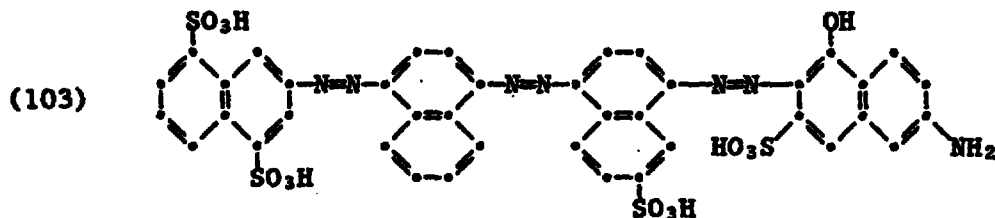


2) 1,5 % eines Farbstoffes der Formel



bzw.

3) 1,2 % eines Farbstoffes der Formel



gefärbt und anschliessend 5 Minuten in kaltem Wasser gespült, worauf eine gelbe, rote bzw. blaue Färbung erhalten wird.

Diese drei Färbungen (je 20 g) werden während 15 Minuten bei 30°C und einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer wässrigen Flotte behandelt, die

1,6 % des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 1 und 5 g/l Natriumsulfat calc. enthält. Alsdann werden 5 ml/l einer 30%igen Natriumhydroxidlösung hinzugefügt, worauf die Färbungen nochmals 15 Minuten bei 30°C behandelt werden.

Von diesen nachbehandelten Färbungen werden folgende Echtheiten geprüft

- Wäsche 3 (SN ISO 105/CO3)
- ISO C2S-Wäsche (ISO 105/CO6 C2S)
- Xenonlicht (SN ISO 105/B02)

wobei auch entsprechende Färbungen, die jeweils mit 3 % Tinofix EWA nachbehandelt werden, mitgeprüft werden.

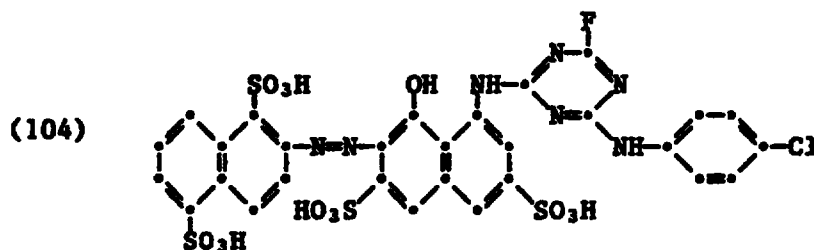
In der Tabelle 1 sind die Echtheitswertungen aufgeführt.

Tabelle 1

Tabelle 1													
15	Färbungen	Nachbehandlung	Wäsche 3 bluten auf			ISO C2S-Wäsche bluten auf						Xenonlicht	
			Ae	CO	CV	Ae	CT	CO	PA	PES	PAC		CV
	(1)	Tinofix EWA	4	2	5	4-5	5	2	5	5	5	2	5
	(1)	Beispiel 1	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	4-5	6
20	(2)	Tinofix EWA	4	2	5	4	5	2	4	5	5	2-3	3-4
	(2)	Beispiel 1	4-5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4
	(3)	Tinofix EWA	4	2	5	4	5	2	4-5	5	4-5	2	4
	(3)	Beispiel 1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
25	Ae = Ändern der Nuance; CT = Triacetat; CO = Baumwolle; PA = Polyamid; PES = Polyester; PAC = Polyacrylnitril; CV = Viskose												

Beispiel 2:

(A) 20 g Baumwoll-Cretonne gebleicht, nicht mercerisiert werden gemäss einem Kaltverweilverfahren mit einer wässrigen Färbeflotte, die 30 g/l eines Farbstoffes der Formel



10 g/l Natriumcarbonat calc.

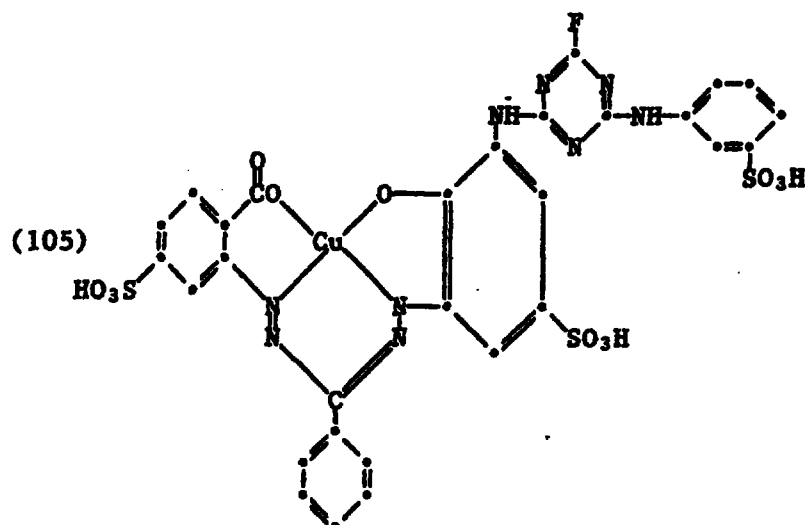
5 ml/l wässrige Natriumhydroxidlösung (30 %)

enthält, foulardiert (Flottenaufnahme 80 %), 6 Stunden gelagert und durch mehrfaches Spülen und Waschen vom nichtfixierten Farbstoff befreit.

(B) 20 g dieser gefärbten Baumwolle werden bei 30°C während 15 Minuten mit einer wässrigen Flotte behandelt, die 1,5 % des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 1 enthält. Alsdann fügt man 5 ml/l 30%ige Natriumhydroxidlösung hinzu und behandelt das Material weitere 15 Minuten bei 30°C.

Man erhält eine rote Färbung, die eine ausgezeichnete saure Hydrolyseechtheit aufweist.

Verwendet man in (A) anstelle des Farbstoffes der Formel (104) 30 g/l eines Farbstoffes der Formel



und behandelt die resultierende Färbung gemäss (B), so erhält man ebenfalls eine gegen saure Hydrolyse echte Reaktivfärbung. Die Ergebnisse der Prüfungen auf die saure Hydrolyse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Farbstoff	Nachbehandlung	Ändern der Nuance	Bluten auf Baumwolle	Wolle
(104)	unbehandelt	4	4	2
(104)	Beispiel 2	5	5	5
(105)	unbehandelt	4-5	4-5	3
(105)	Beispiel 2	5	5	5

Beispiel 3: Die Färbungen gemäss Beispiel 2 (A) mit anschliessender Nachbehandlung (B) werden wiederholt, wobei nach dem Foulardieren die imprägnierte Ware auf einem Heissluftfixierer während 2 Minuten bei 210°C trockener Hitze ausgesetzt wird. Anschliessend an die Nachbehandlung wird die Prüfung auf Wasserechtheit streng (SN ISO 105/E01) mit Mehrfaserband als Begleitgewebe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Farbstoff	Nachbehandlung	Ändern der Nuance	Bluten auf					
			CT	CO	PA	PE	PAC	WO
(104)	unbehandelt	4	3-4	4	3	3-4	3-4	3
(104)	Beispiel 3	5	5	5	5	5	5	5
(105)	unbehandelt	4	4	2	3-4	4	4	3
(105)	Beispiel 3	5	5	5	5	5	5	5

Beispiel 4: Man verfährt wie unter Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch zur Nachbehandlung 2,4 % des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 2 anstelle des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 1.

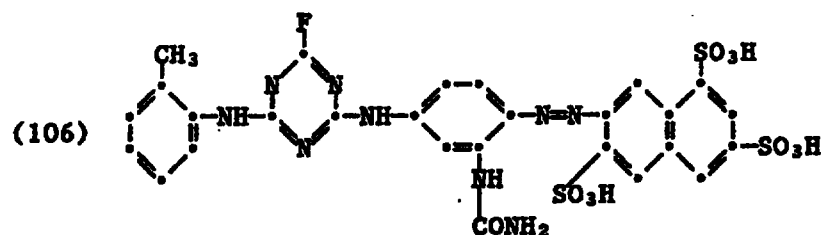
Von diesen nachbehandelten Färbungen wird die ISO C2S-Wäsche geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 veranschaulicht.

Tabelle 4

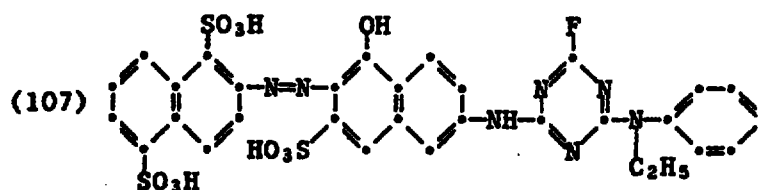
Färbungen	Ändern der Nuance	Bluten auf Baumwolle	Viskose
(1)	5	4-5	5
(2)	5	4-5	4-5
(3)	5	4-5	5

Beispiel 5:

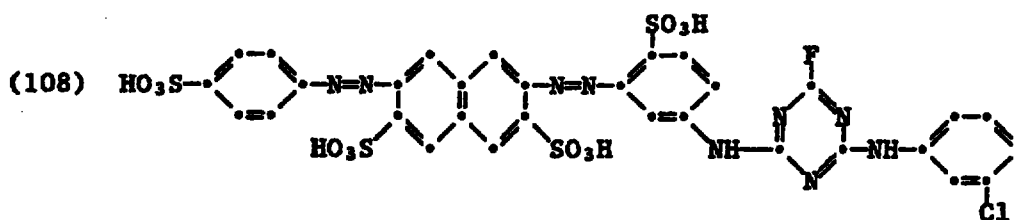
(A) Eine Kreuzspule von 500 g gebleichtem Baumwollgarn wird mit einer wässrigen Färbeflotte gefärbt, die bei einem Flottenverhältnis von 1:20 1,5 % eines Farbstoffes der Formel



1,5 % eines Farbstoffes der Formel



5 % eines Farbstoffes der Formel



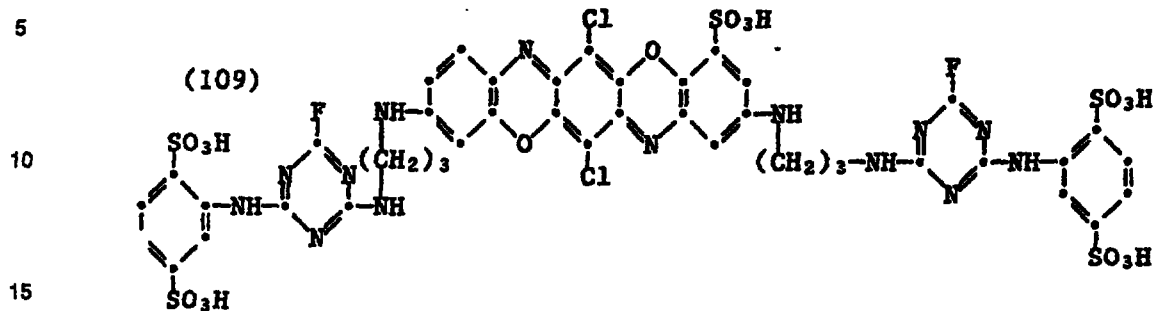
und 80 g/l Natriumsulfat enthält, wobei die Färbung 60 Minuten bei 50°C durchgeführt wird. Alsdann werden dem Färbegrad 5 g/l Natriumcarbonat calc. und 1 ml/l 30 % Natriumhydroxidlösung zugesetzt, worauf die Ware weitere 60 Minuten bei 50°C behandelt wird.

Die erhaltene Färbung wird anschliessend

10 Minuten in kaltem Wasser
10 Minuten in Wasser von 80°C
10 Minuten kochend geseift und
10 Minuten in Wasser von 40°C
gespült.

(B) Die gemäss (A) schwarz gefärbte Baumwolle wird bei 20°C mit einer wässrigen Zubereitung behandelt, die bei einem Flottenverhältnis von 1:20, 1,2 % des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 1 und 5 g/l Natriumsulfat enthält. Hierauf steigert man die Temperatur in 20 Minuten auf 50°C. Man setzt 4 ml/l 30 % Natriumhydroxidlösung zu und behandelt das Material weitere 30 Minuten bei 50°C. Die Ware wird dann 2 mal 10 Minuten in kaltem Wasser gespült und schliesslich getrocknet. Man erhält eine waschechte schwarze Färbung.

(C) Verwendet man in (A) anstelle der angegebenen Farbstoffmischung 5 % eines Farbstoffes der Formel (104), 0,5 % eines Farbstoffes der Formel



und behandelt die resultierende violette Färbung gemäss (B), so erhält man ebenfalls eine waschechte Reaktivfärbung.

Die Ergebnisse der Prüfungen auf die Kochwäsche (Wäsche 4, SNV 195814/1962) sind in Tabelle 5 aufgeführt. Dabei werden auch entsprechende Färbungen, die jeweils mit Tinofix EWA nachbehandelt worden sind, verglichen.

Tabelle 5

Nachbehandlung	Ändern der Nuance	Bluten auf Baumwolle	Viskose
Beispiel 5	5	4-5	5
Tinofix EWA	3-4	2-3	3-4
Nachsatz 5 (C)	5	4-5	5
Tinofix EWA	4-5	3	4

Beispiel 6:

(A) Eine Kreuzspule von 500 g gebleichtem Baumwollgarn wird bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer wässrigen Färbeflotte, die 2 % eines Farbstoffes der Formel (102) enthält, gefärbt. Man beginnt bei 40°C und steigert die Temperatur im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C. Alsdann werden in Abständen von jeweils 5 Minuten 3 Portionen von je 6,5 g/l Natriumsulfat zugegeben, worauf noch 45 Minuten bei 98°C weitergefärbt wird. Anschliessend wird die Färbung zuerst 10 Minuten mit Wasser von 40°C und 10 Minuten mit kaltem Wasser gespült, dann wie unter Beispiel 5 (B) beschrieben mit 1,2 % des Reaktionsproduktes gemäss Herstellungsbeispiel 1 behandelt. Von dieser nachbehandelten Färbung wird die ISO C2S-Wäsche geprüft, wobei auch eine entsprechende Färbung, die mit 3 % Tinofix EWA nachbehandelt wird, mitgeprüft wird.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Prüfungen aufgeführt.

Tabelle 6

Nachbehandlung	Ändern der Nuance	Bluten auf Baumwolle	Viskose
Tinofix EWA	3-4	2-3	2-3
Beispiel 6	4-5	4-5	4-5

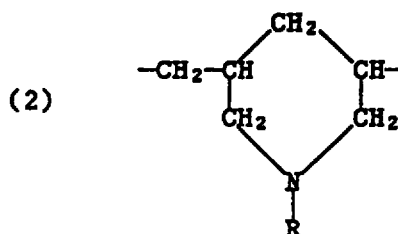
Patentansprüche

1. Verfahren zur von gefärbtem cellulosehaltigem Fasermaterial durch Behandlung des Fasermaterials mit einer wässrigen Flotte einer polyquaternären Ammoniumverbindung eines N-Alkyldiallylaminpolymerisates, dadurch gekennzeichnet, dass man eine polyquaternäre Ammoniumverbindung verwendet,

die durch Umsetzung eines linearen Homopolymerisates, das durch Polymerisation des Hydrohalogenid-salzes eines Diallylamins der Formel

(1) $R-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

und anschliessendes Neutralisieren des Salzes hergestellt worden ist und wiederkehrende Einheiten der Formel



worin R C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, aufweist, mit einem Epihalogenhydrin erhalten wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epihalogenhydrin Epichlorhydrin ist.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R Ethyl oder besonders Methyl bedeutet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 70°C, vorzugsweise 30 bis 50°C erfolgt.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung aus alkalischem Medium erfolgt.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Flotte zusätzlich 2 bis 10 ml/l einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung enthält.

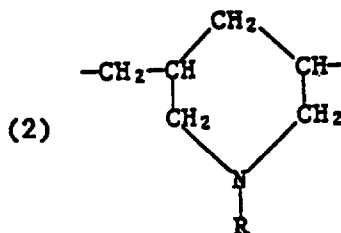
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise mit substantiven Farbstoffen gefärbtes Cellulosefasermaterial verwendet.

Claims

1. A process for the aftertreatment of dyed cellulose-containing fibre material by treating the fibre material with an aqueous liquor of a polyquaternary ammonium compound of an N-alkyldiallylamine polymer, which comprises using a polyquaternary ammonium compound which is obtained by reacting a linear homopolymer prepared by polymerization of the hydrohalide salt of a diallylamine of the formula

(1) $R-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

and subsequent neutralization of the salt, and containing repeating units of the formula



in which R is C_1-C_8 alkyl, with an epihalohydrin.

2. A process according to claim 1, wherein the epihalohydrin is epichlorohydrin.

3. A process according to either claim 1 or 2, wherein R in formula (1) is ethyl or particularly methyl.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the aftertreatment is carried out by the exhaust process.

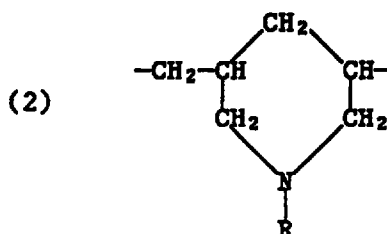
5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the aftertreatment is carried out at a temperature of from 20 to 70°C, preferably 30 to 50°C.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein the aftertreatment is carried out in alkaline medium.

die durch Umsetzung eines linearen Homopolymerisates, das durch Polymerisation des Hydrohalogenidsalzes eines Diallylamins der Formel

(1) $R-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

und anschliessendes Neutralisieren des Salzes hergestellt worden ist und wiederkehrende Einheiten der Formel



worin R C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, aufweist, mit einem Epihalogenhydrin erhalten wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epihalogenhydrin Epichlorhydrin ist.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R Ethyl oder besonders Methyl bedeutet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 70°C, vorzugsweise 30 bis 50°C erfolgt.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung aus alkalischem Medium erfolgt.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Flotte zusätzlich 2 bis 10 ml/l einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung enthält.

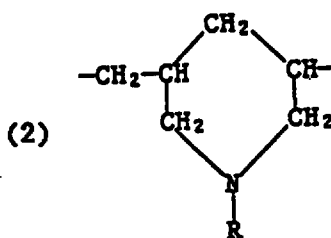
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise mit substantiven Farbstoffen gefärbtes Cellulosefasermaterial verwendet.

Claims

1. A process for the aftertreatment of dyed cellulose-containing fibre material by treating the fibre material with an aqueous liquor of a polyquaternary ammonium compound of an N-alkyldiallylamine polymer, which comprises using a polyquaternary ammonium compound which is obtained by reacting a linear homopolymer prepared by polymerization of the hydrohalide salt of a diallylamine of the formula

(1) $R-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

and subsequent neutralization of the salt, and containing repeating units of the formula



in which R is C_1-C_8 alkyl, with an epihalohydrin.

2. A process according to claim 1, wherein the epihalohydrin is epichlorohydrin.

3. A process according to either claim 1 or 2, wherein R in formula (1) is ethyl or particularly methyl.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the aftertreatment is carried out by the exhaust process.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the aftertreatment is carried out at a temperature of from 20 to 70°C, preferably 30 to 50°C.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein the aftertreatment is carried out in alkaline medium.



7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the aqueous liquor additionally contains 2 to 10 ml/l of a 30% aqueous sodium hydroxide solution.

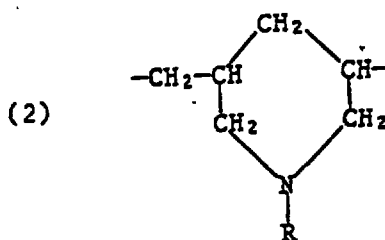
8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein cellulose fibre material dyed with reactive dyes or preferably with substantive dyes is used.

Revendications

1. Procédé pour le post-traitement de matériau fibreux cellulosique teint, par traitement du matériau fibreux par un bain aqueux contenant un composé d'ammonium polyquaternaire d'un polymère de N-alkyl-diallylamine, caractérisé en ce que l'on utilise un composé d'ammonium polyquaternaire qui est obtenu par réaction d'un homopolymère linéaire, qui a été préparé par polymérisation de l'halogénhydrate d'une diallylamine de formule

(1) $R-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

et neutralisation subséquente du sel et comporte des motifs répétitifs de formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C_1-C_6 , avec une épihalohydrine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épihalohydrine est l'épichlorhydrine.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans la formule (1), R représente le groupe éthyle ou en particulier le groupe méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le post-traitement est effectué selon le procédé par épuisement.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le post-traitement est effectué à une température de 20 à 70°C, de préférence de 30 à 50°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le post-traitement est effectué en milieu alcalin.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le bain aqueux contient en outre de 2 à 10 ml/l d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30%.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise un matériau fibreux cellulosique teint avec des colorants réactifs ou, de préférence, avec des colorants substantifs.

