

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 013 540
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79810185.3

(22) Anmeldetag: 21.12.79

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 1/52**
D 06 P 3/76, D 06 P 5/12
D 06 P 5/08, C 08 F 8/44
C 08 L 39/04

(30) Priorität: 29.12.78 CH 13278/78

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.80 Patentblatt 80/15(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)(72) Erfinder: Schäfer, Paul, Dr.
Kornfeldstrasse 11
CH-4125 Riehen(CH)(72) Erfinder: Berendt, Hans-Ulrich
Langgartenweg 25
CH-4123 Allschwil(CH)(72) Erfinder: Haase, Jaroslav
Helvetierstrasse 15
CH-4125 Riehen(CH)

(54) Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien unter Verwendung von quaternären polymerisierten Ammoniumsalzen als Hilfsmittel.

(57) Verfahren zum Färben oder Bedrucken von organischem Fasermaterial aus z.B. Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril, ferner auch aus Cellulose, unter Verwendung eines Färberei- oder Druckereihilfsmittels, das ein quaternäres Ammoniumsalz enthält. Als Salz wird ein Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen, Propylen oder Styrol mit einem N,N-disubstituierten n-Alkylendiamin, ein Homopolymerisat eines Vinylpyridins oder ein quaterniertes Copolymerisat aus einem Vinylpiperidin und Styrol eingesetzt, wobei das Umsetzungsprodukt das Homo- und Copolymerisat mit z.B. Benzylchlorid quaterniert sind. Ein mit einem tertiären Monoamin quaterniertes Homopolymerisat eines Vinylbenzylchlorides kann auch als Ammoniumsalz eingesetzt werden. Die mit z.B. Direkt- oder Dispersionsfarbstoffen oder kationischen Farbstoffen gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien weisen eine ausgezeichnete Egalität, eine gute Durchfärbung und eine gute Nassechtheit auf. Auch Mehrtoneffekte können beim stellenweisen Bedrucken mit einer Reserve-druckpaste und anschliessenden Färben erzielt werden.

EP 0 013 540 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

Case 1-12172/+

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien unter Verwendung von quaternären polymerisierten Ammoniumsalzen als Hilfsmittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von organischen Fasermaterialien unter Verwendung eines Färberei- oder Druckereihilfsmittels, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass das Hilfsmittel als quaternäres Ammoniumsalz

- (a) ein Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen, Propylen oder Styrol, mit einem N,N-disubstituierten 1,2-Äthylendiamin oder 1,3-Propylendiamin, worin die Substituenten je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden.
- (b) ein Homopolymerisat aus einem gegebenenfalls mit Methyl oder Äthyl an einem Ringkohlenstoffatom substituierten 4-Vinylpyridin,
- (c) ein Copolymerisat aus dem angegebenen Vinylpyridin und Styrol, wobei das Umsetzungsprodukt (a), das Homopolymerisat (b) und das Copolymerisat (c) jeweils mit Alkyl- oder Alkenylhalogeniden mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen allein oder jeweils mit mindestens einem Halogenmethylnaphthalin, Halogenmethyldiphenyl, Chloracetamid, Chloracetonitril, einer Halogenessigsäure oder Alkalimetallsalzen oder Alkylestern dieser Säure mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder einem gegebenenfalls mit Halogen, Methyl oder Äthyl substituierten Benzylhalogenid gegebenenfalls in Gemisch untereinander oder mit einem Alkyl- oder Alkenylhalogenid mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen quaterniert sind,

oder

(d) ein Homopolymerisat eines 2- oder 4-Vinylbenzylchlorids ist, das mit einem tertiären Monoamin mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen quaterniert ist, wobei zwei Substituenten des Monoamins je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden und der dritte Substituent des Monoamins Alkyl, Alkenyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkylen substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen ist, enthält.

Die Verwendung der Komponenten (a), (b), (c) oder (d) als Färberei- oder Druckereihilfsmittel, sowie die verfahrensgemäss gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien bilden weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte, im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Hilfsmittel enthalten als quaternäre Ammoniumsalze entweder

(a) ein Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen, Propylen oder Styrol, mit einem N,N-disubstituierten 1,2-Äthylendiamin oder 1,3-Propylendiamin, worin die Substituenten je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden
oder

(b) ein Homopolymerisat aus einem gegebenenfalls mit Methyl oder Äthyl an einem Ringkohlenstoffatom substituierten 4-Vinylpyridin, wobei das Umsetzungsprodukt (a) und das Homopolymerisat (b) jeweils mit mindestens einem Halogenmethylnaphthalin, Halogenmethyldiphenyl, Chloracetamid, Chloracetonitril oder einem gegebenenfalls mit Halogen, Methyl oder Äthyl substituierten Benzylhalogenid gegebenenfalls in Gemisch untereinander oder mit einem Alkyl- oder Alkenyl-

BAD ORIGINAL



halogenid mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen quaterniert sind.

Als Copolymerisate im Umsetzungsprodukt (a) kommen solche aus Maleinsäureanhydrid und Isopropylen, vorzugsweise aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen und insbesondere aus Maleinsäureanhydrid und Styrol in Betracht. In diesen Copolymerisaten werden Maleinsäureanhydrid einerseits und Propylen, Aethylen oder Styrol andererseits vorzugsweise in äquimolaren Mengenverhältnissen eingesetzt. Zur Umsetzung dieser Copolymerisate zum Produkt (a) wird N,N-disubstituiertes 1,2-Aethylendiamin oder vor allem 1,3-Propylendiamin eingesetzt, worin die Substituenten zusammen mit dem Stickstoffatom z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder vorzugsweise Morpholinring bilden, oder worin die Substituenten n-Propyl, vorzugsweise Aethyl oder insbesondere Methyl sind.

Im Homopolymerisat (b) und Copolymerisat (c) ist 4-Vinylpyridin vorzugsweise nicht substituiert. Das Homopolymerisat (b) ist dem Copolymerisat (c) gegenüber bevorzugt. Im Copolymerisat (c) werden die Ausgangskomponenten in einem molaren Mengenverhältnis Styrol: Vinylpyridin von 1:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:3 bis 1:6, und insbesondere 1:5 eingesetzt.

Zur Quaternierung der Umsetzungsprodukte (a), der Homopolymerisate (b) und der Copolymerisate (c) werden als Quaternierungsmittel entweder ein Alkenyl- oder vorzugsweise ein Alkylhalogenid mit mindestens 6, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. n-Dodecylchlorid für sich allein, oder ein Halogenmethyl-, z.B. Chlormethylnaphthalin oder -diphenyl, eine Halogenessigsäure oder deren Alkalimetallsalze oder deren Alkylester mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z.B. Chloressigsäure, deren Natriumsalz oder deren n-Dodecylester, vorzugsweise Chloracetamid oder Chloracetonitril, oder ein gegebenenfalls mit Halogen, z.B. Chlor, Aethyl oder vorzugsweise Methyl substituiertes und insbesondere unsubstituiertes Benzylhalogenid, z.B. Benzylchlorid eingesetzt, wobei die letztge-

nannten Quaternierungsmittel allein, im Gemisch untereinander, z.B. ein Gemisch aus Benzylchlorid und Chloracetamid, 1-Chlormethylnaphthalin, Chloressigsäure-n-dodecylester oder Natriumchloracetat, oder im Gemisch mit einem Alkenyl- oder vorzugsweise Alkylhalogenid mit höchstens 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, z.B. Methylchlorid, verwendet werden. So wird z.B. Methylchlorid nie für sich allein, sondern stets im Gemisch mit z.B. Benzylchlorid eingesetzt, während z.B. n-Dodecylchlorid stets für sich allein verwendet wird. Benzylchlorid insbesondere für sich allein aber auch im Gemisch mit Natriumchloracetat verwendet ist das im Vordergrund des Interesses stehende Quaternierungsmittel.

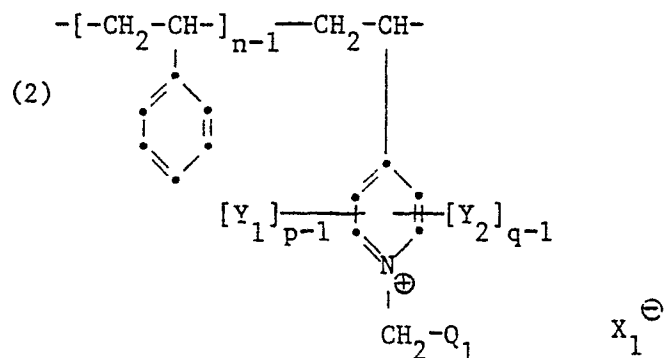
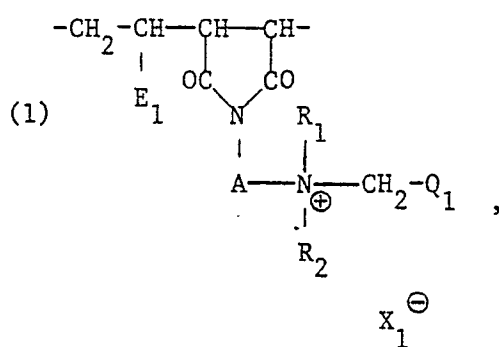
Zur Quaternierung des Homopolymerisates (d) wird vor allem ein tertiäres Monoamin oder Amingemisch eingesetzt, wovon zwei Substituenten zusammen mit dem Stickstoffatom z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin-, vorzugsweise Pyridin- oder Morpholinring bilden oder wovon zwei Substituenten vorzugsweise Aethyl- und insbesondere Methylgruppen sind, während der dritte Substituent Alkenyl, vorzugsweise Alkyl und insbesondere durch Alkyl oder Alkylen mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist, wobei dieser dritte Substituent insgesamt höchstens 18, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele von bevorzugten tertiären Monoaminen dieser Art sind N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthyl-naphthylamin, -benzylamin, -anilin, ferner N-Methyl- oder N-Aethylpyridin, -piperidin, oder -morpholin, wobei vor allem Dimethylbenzylamin in Betracht kommt.

Als besonders bevorzugte quaternäre Ammoniumsalze enthalten die erfindungsgemässen verwendeten Hilfsmittel (a) Umsetzungsprodukte eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen, insbesondere aus Maleinsäureanhydrid und Styrol, mit N,N-diäthyl- oder N,N-dimethyl-äthylendiamin, mit N-(3-Amino-n-propyl)-morpholin oder vorzugsweise mit N,N-Diäthyl- oder insbesondere N,N-Dimethyl-n-propylendiamin oder Homopolymerisate (b) aus unsubstituiertem 4-Vinyl-

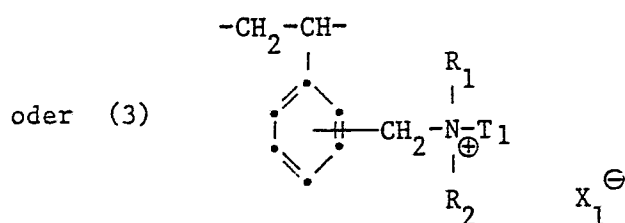
- 5 -

pyridin, wobei die Umsetzungsprodukte (a) vorzugsweise mit n-Dodecylchlorid, mit 1-Chlormethyl-2-methylbenzol, mit 1-Chlormethylnaphthalin, mit Gemischen aus Benzylchlorid und 1-Chlormethylnaphthalin, Chloracetamid, Natriumchloracetat oder Methylchlorid oder insbesondere mit Benzylchlorid und die Homopolymerisate (b) als spezifisches Beispiel eines bevorzugten quaternären Ammoniumsalzes mit Benzylchlorid quaterniert sind. Als weiteres spezifisches Beispiels eines quaternären Ammoniumsalzes steht das mit Benzylchlorid quaternierte Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Styrol mit N,N-Dimethyl-n-propylendiamin, welches im Vordergrund des Interesses steht.

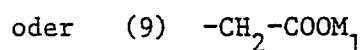
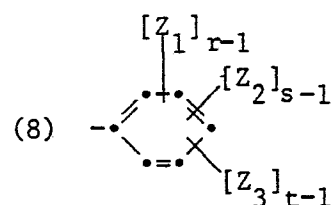
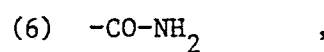
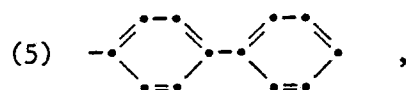
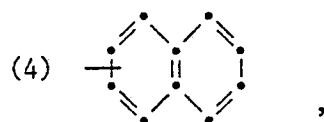
Die genaue chemische Konstitution der quaternären Ammoniumsalze in den erfindungsgemäss verwendeten Hilfsmittel ist nicht bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Salze wiederkehrende Einheiten aufweisen, die wahrscheinlich einer der Formeln



- 6 -



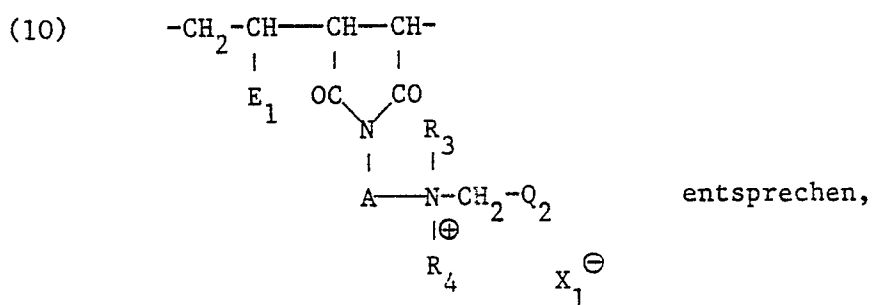
entsprechen, worin Q_1 Alkyl oder Alkenyl mit mindestens 6, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Substituenten einer der Formeln



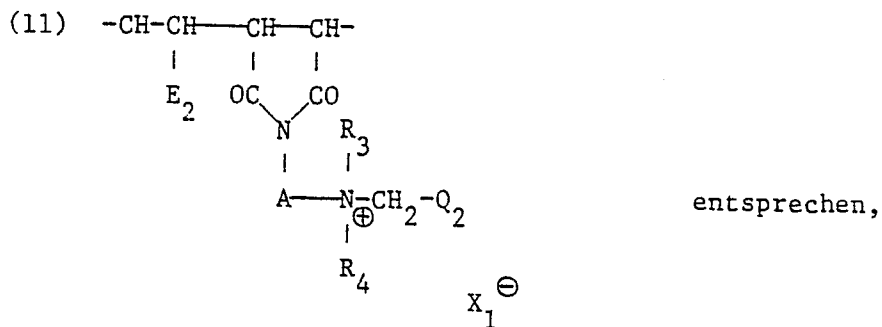
oder ein Gemisch mindestens eines Substituenten einer der Formeln (4) bis (9) mit Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt, A Äthylen oder n-Propylen, E_1 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, M_1 Wasserstoff oder ein Alkalimetall, z.B. Kalium oder Natrium oder Alkyl mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen, R_1 und R_2 je Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom,

mit welchem sie verbunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden, T_1 Alkyl, Alkenyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkylen substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen, X_1^\ominus Halogen, Y_1 und Y_2 je Methyl oder Aethyl, und Z_1 , Z_2 und Z_3 je Halogen, Aethyl oder vorzugsweise Methyl und n, p, r, s und t je 1 oder 2 bedeuten.

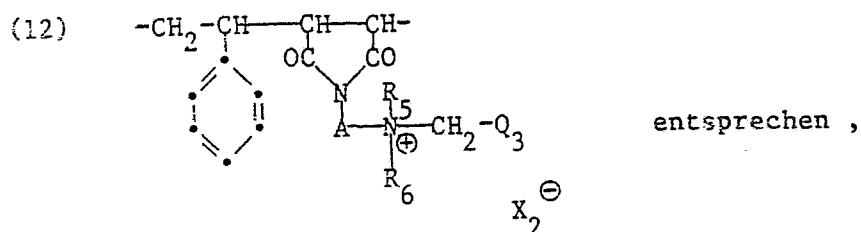
Bevorzugte quaternäre Ammoniumsalze weisen wiederkehrende Einheiten auf, die der Formel



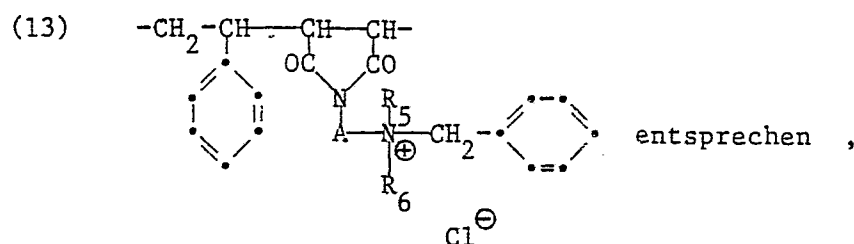
worin R_3 und R_4 je Methyl, Aethyl, n-Propyl oder n-Butyl bedeuten oder zusammen mit dem Stickstoffatom, mit welchen sie verbunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest bilden, Q_2 einen Substituenten einer der angegebenen Formeln (4) bis (8) oder ein Gemisch mindestens einer der Formeln (4) bis (8) mit Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit Aethyl oder Methyl darstellt, und A, E_1 und X_1^\ominus die angegebenen Bedeutungen haben, oder vor allem der Formel



worin E_2 Wasserstoff oder Phenyl bedeuten und A, R_3 , R_4 , Q_2 und X_1^\ominus die angegebenen Bedeutungen haben, oder insbesondere der Formel

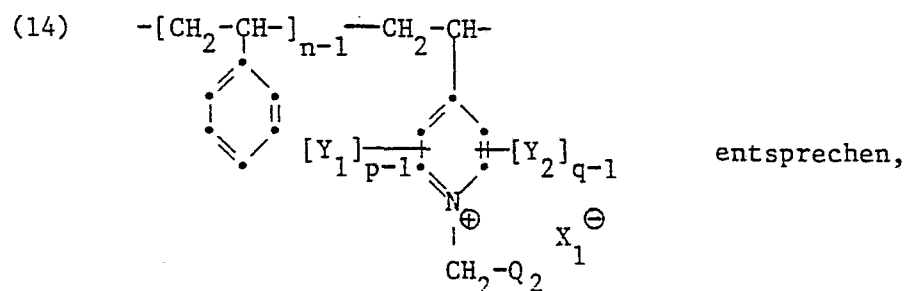


worin Q_3 -CN, $-CO-NH_2$ oder Phenyl, A Aethylen oder n-Propylen, X_2^\ominus Chlor oder Brom und R_5 und R_6 je Methyl, Aethyl oder n-Propyl bedeuten oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom mit welchem sie verbunden sind, einen Morphinrest bilden. Im Vordergrund des Interesses stehende quaternäre Ammoniumsalze weisen wiederkehrende Einheiten auf, welche der Formel

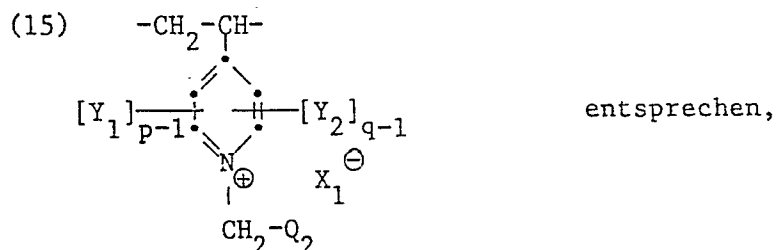


worin A Aethylen oder n-Propylen und R_5 und R_6 je Methyl oder Aethyl bedeuten.

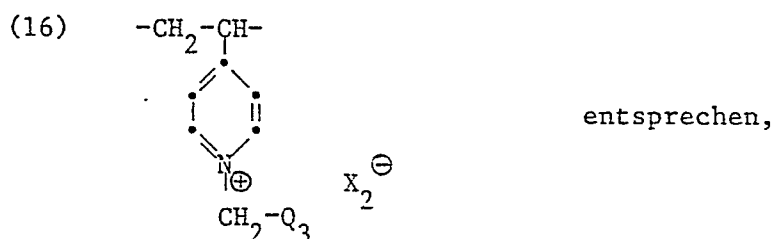
Andere bevorzugte quaternäre Ammoniumsalze weisen wiederkehrende Einheiten auf, die der Formel



worin Q_2 , X_1^\ominus , Y_1 , Y_2 , n , p und q die angegebenen Bedeutungen haben, oder vor allem der Formel

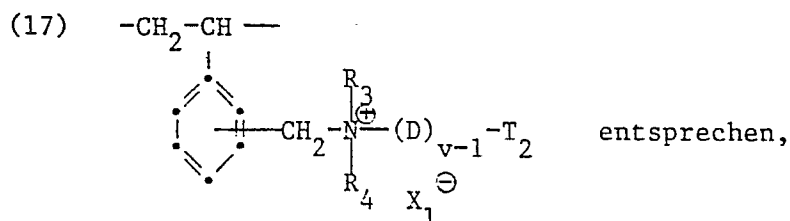


worin Q_2 , X_1^\ominus , Y_1 , Y_2 , p und q die angegebenen Bedeutungen haben oder insbesondere der Formel



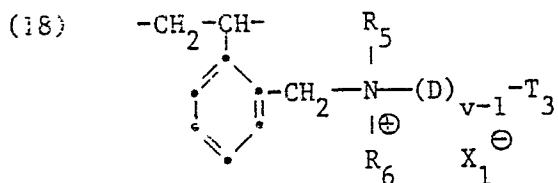
worin X_2^\ominus und Q_3 die angegebenen Bedeutungen haben.

Weitere quaternäre Ammoniumsalze, die ebenfalls bevorzugt sind, weisen wiederkehrende Einheiten auf, die der Formel

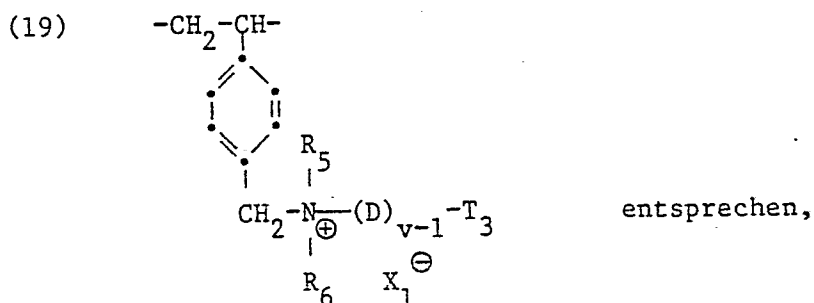


worin D Aethylen oder Methylen, T_2 Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Aethyl substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen und v 1 oder 2 bedeuten, und R_3 , R_4 und X_1^\ominus

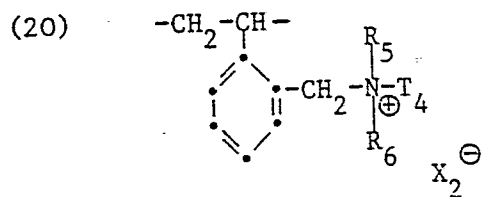
die angegebenen Bedeutungen haben oder vorzugsweise einer der Formel



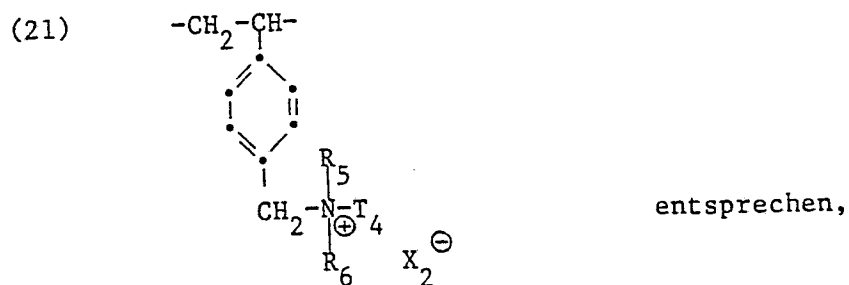
oder



worin T_3 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Aethyl oder vorzugsweise Methyl substituiertes Benzyl, Phenyl oder Naphthyl bedeuten und D, R_5 , R_6 , X_1^- und v die angegebene Bedeutungen haben oder insbesondere einer der Formeln

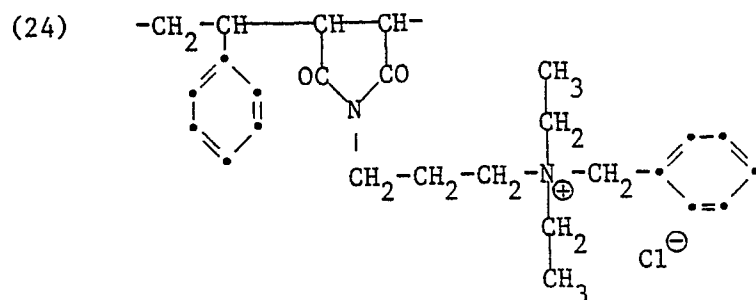
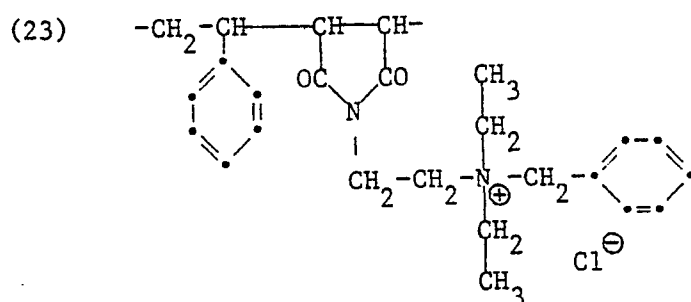
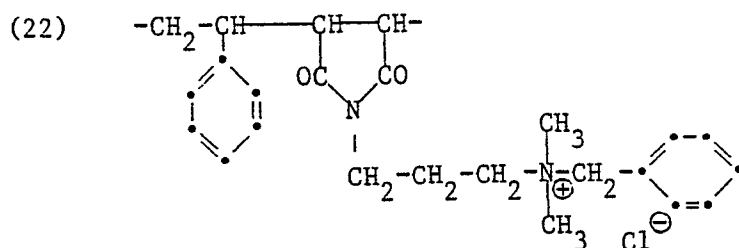


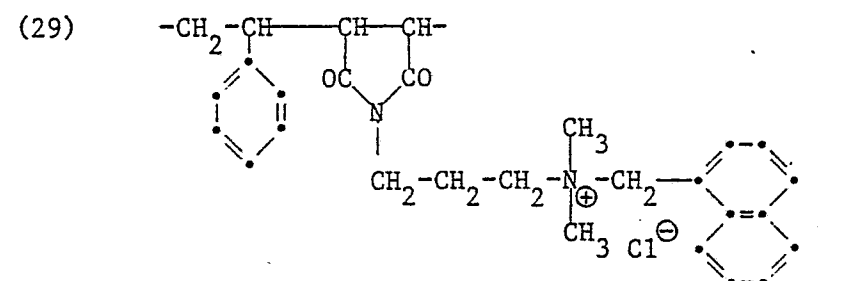
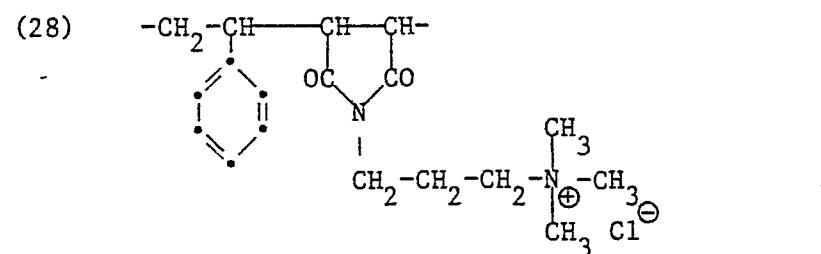
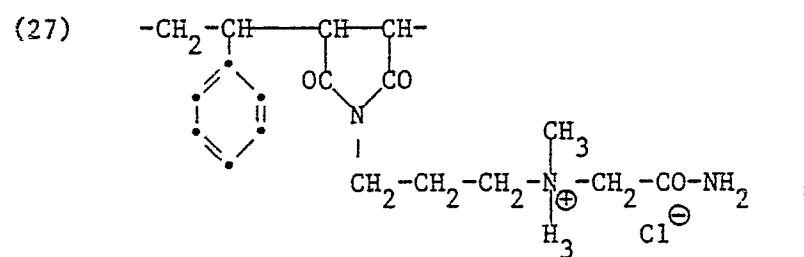
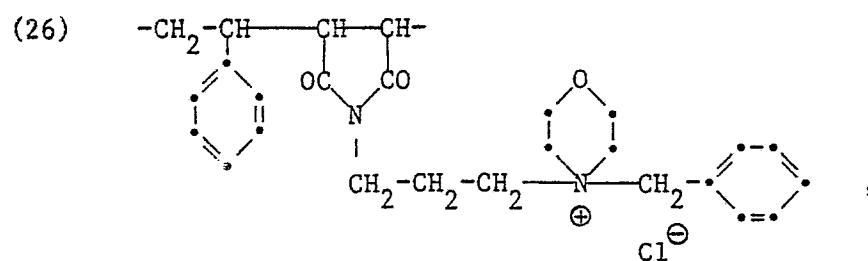
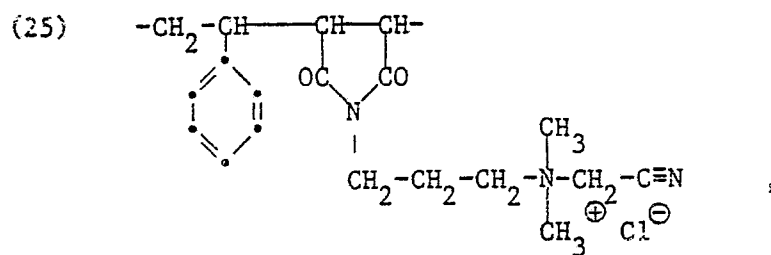
oder



worin T_4 Naphthyl, Benzyl oder Phenyl, R_5 und R_6 je Aethyl oder Methyl und X_2^\ominus Brom oder Chlor bedeuten.

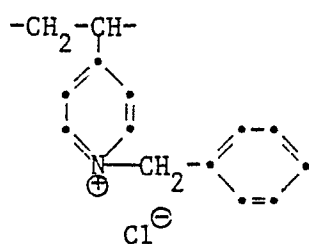
Weitere erfindungsgemäss verwendete Hilfsmittel, welche besonders bevorzugt sind, enthalten als Beispiele einzelner, spezifischer Ammoniumsalze solche, die wiederkehrende Einheiten aufweisen, welche den nachstehend aufgeführten Formeln entsprechen:



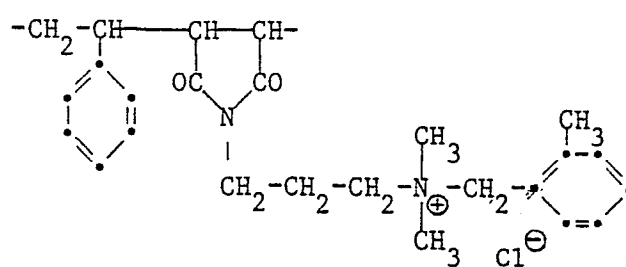


- 13 -

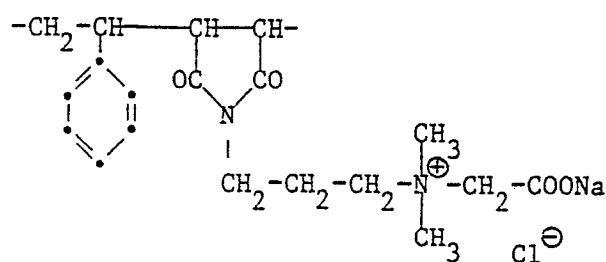
(30)



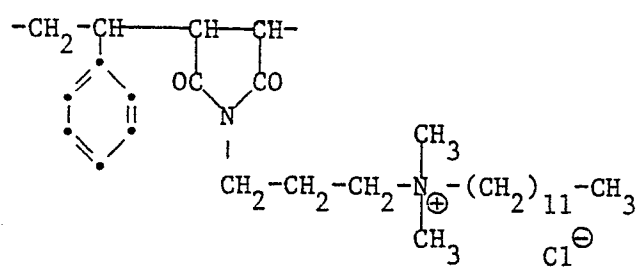
(31)



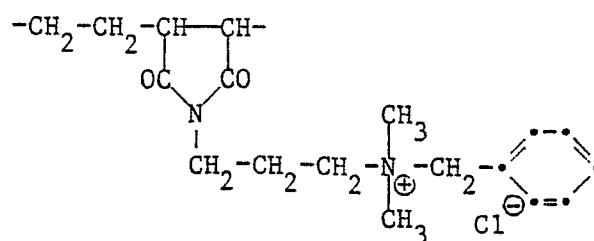
(32)

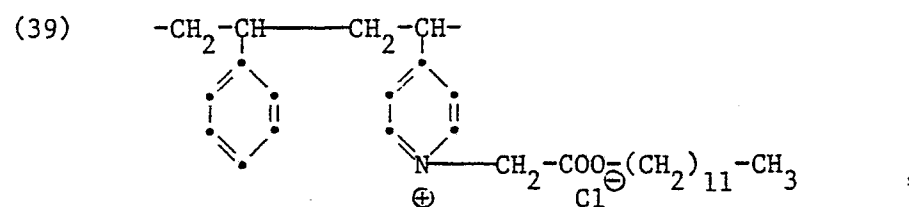
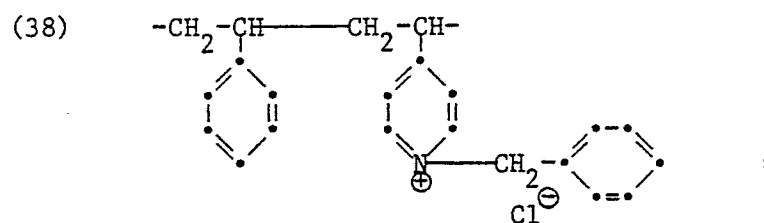
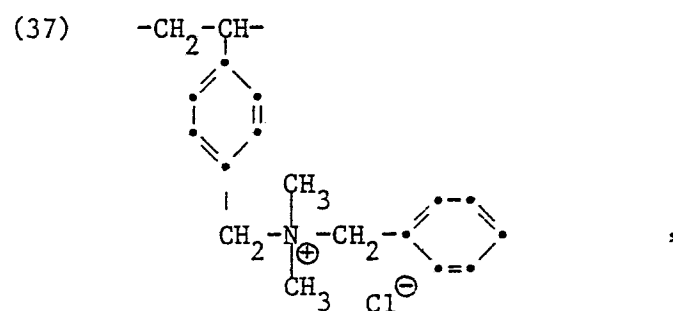
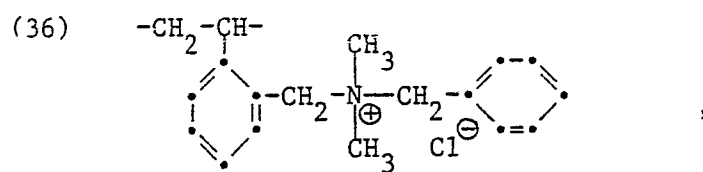
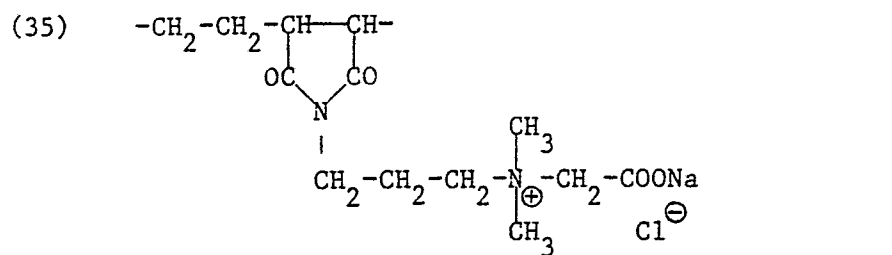


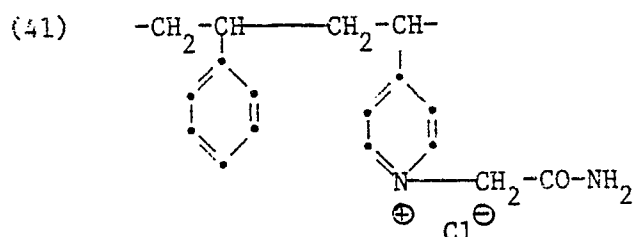
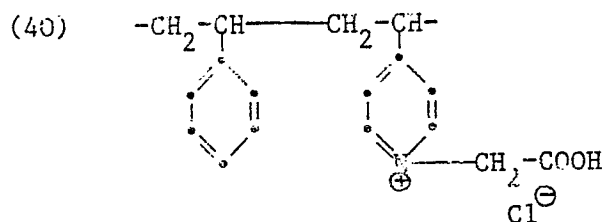
(33)



(34)







Hierbei stehen die quaternären Ammoniumsalze mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (30) und insbesondere (22) im Vordergrund des Interesses.

Das Molekulargewicht der quaternären Ammoniumsalze in den erfindungsgemäss verwendeten Hilfsmitteln, die wiederkehrende Einheiten der Formeln (1), (2) oder (3) aufweisen, beträgt in der Regel 1500 bis 1 000 000. Demgemäss weisen die quaternären Ammoniumsalze im allgemeinen 4 - 3000, vorzugsweise 8 bis 3000 wiederkehrende Einheiten der Formeln (1), (2) oder (3) und insbesondere 1800 bis 2200 wiederkehrende Einheiten der Formel (30) oder 7 bis 36 wiederkehrende Einheiten einer der Formeln (22) bis (29) oder (31) bis (35) auf.

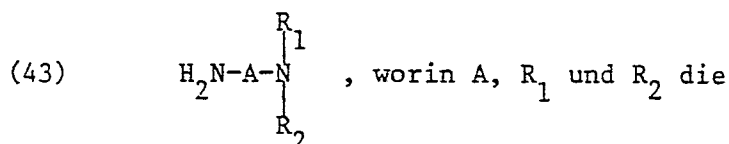
Diese quaternären Ammoniumsalze sind an sich bekannt und z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 604 910, der britischen Patentschrift 855 028, in J. Macromol. Sci.-Chem. A4(6), Seiten 1327 bis 1417 (Oktober 1970), in J. Polymer Science Bd IV, Seiten 97 bis 133 (1949) und Bd. XXV, Seiten 201 bis 215 (1957) beschrieben. Insbesondere offenbaren die deutsche Offenlegungsschrift 2 609 910,

bzw. die britische Patentschrift 855 028 und Seiten 1327 bis 1417 von J. Macromol. Sci.-Chem. A4(6), quaternäre Ammoniumsalze, deren Einheiten mit den Einheiten der Formeln (1), bzw. (2) worin n 1 ist, mindestens teilweise übereinstimmen, während Ed. IV, Seiten 97-133 bzw. Bd. XXV, Seiten 101 bis 215 of J. Polymer Science wiederkehrende Einheiten von quaternären Ammoniumsalzen offenbaren, die mindestens teilweise mit den Einheiten der Formel (2) worin n 2 ist, bzw. der Formel (3) übereinstimmen.

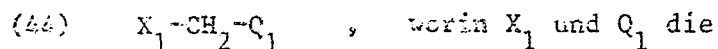
Die quaternären Ammoniumsalze, die wiederkehrende Einheiten der Formel (1) aufweisen, werden in der Regel so hergestellt, dass man die ungesättigte Verbindung der Formel



angegebene Bedeutung hat, mit Maleinsäureanhydrid vorzugsweise in äquimolaren Mengen bei erhöhten Temperaturen, z.B. 70 bis 100°C, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, vorzugsweise eines aromatischen Kohlenwasserstoffes wie Toluol oder Xylolgemisch und eines Katalysators wie eine Azoverbindung oder ein Peroxyd copolymerisiert, dann das Copolymerisat vorzugsweise ohne dessen Isolierung mit einer in der Regel äquimolaren Menge eines Diamins der Formel

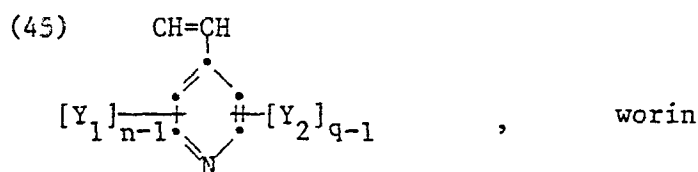


angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur, z.B. 110 bis 140°C, umsetzt und das Umsetzungsprodukt vorzugsweise isoliert und schliesslich mit in der Regel einer äquimolaren Menge eines Quaternierungsmittels der Formel



angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in einem inerten, polaren Lösungsmitteln, z.B. einem Alkanol wie Isopropanol oder einem Amid wie Dimethylformamid bei erhöhter Temperatur, z.B. 60 bis 100°C, quaterniert.

Die quaternären Ammoniumsalze, die wiederkehrende Einheiten der wahrscheinlichen Formel (2) aufweisen, worin $n \geq 1$ ist, werden in der Regel so hergestellt, dass man die ungesättigte Verbindung der Formel

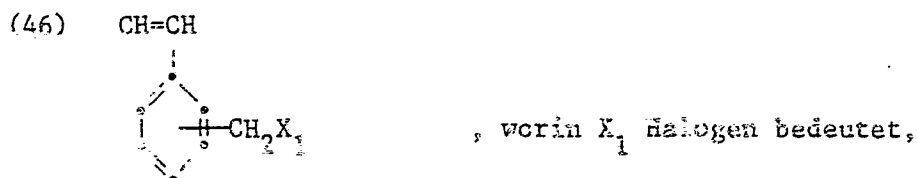


Y_1 , Y_2 , p und q die angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in Wasser in Gegenwart eines Dispergiermittels und eines Katalysators der vorstehend angegebenen Art bei erhöhter Temperatur, z.B. 40 bis 60°C homopolymerisiert, das Homopolymerisat vorzugsweise durch Umfällung in einem wasserlöslichen Lösungsmittel, z.B. einem Alkanol wie Aethanol reinigt und anschliessend wie vorstehend erwähnt mit einem Quaternierungsmittel der Formel (44) quaterniert.

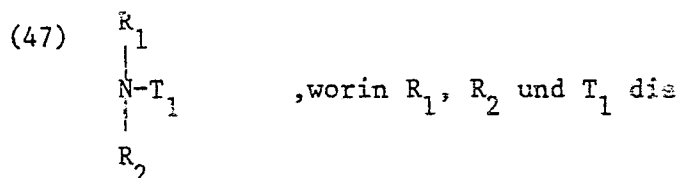
Falls n in Formel (2) 2 ist, wird analog verfahren mit jedoch dem Unterschied, dass als Ausgangsstoff neben der Verbindung der Formel (45) Styrol als Comonomer eingesetzt wird, wobei das molare Mengenverhältnis Styrol:Verbindung der Formel (45) 1:1 bis 1:10 beträgt.

Die quaternären Ammoniumsalze, die wiederkehrende Einheiten der Formel (3) aufweisen, werden in der Regel so

hergestellt, dass man die ungesättigte Verbindung der Formel



homopolymerisiert und das Homopolymerisat mit in der Regel einer äquimolaren Menge eines tertiären Amins der Formel



angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in einem inerten, polaren Lösungsmittel, z.B. einem gegebenenfalls veräthertem Alkanol wie Isopropanol oder 1-Methoxy-2-äthanol oder einem Amid wie Dimethylformamid bei erhöhter Temperatur, z.B. 60 bis 90°C, quaterniert.

Die Hilfsmittel, da sie quaternierte Verbindungen enthalten, sind im allgemeinen wasserlöslich und werden erfindungsgemäss vorzugsweise als verdünnte, wässrige Lösungen eingesetzt. Sie können aber auch Dispergatoren, wie sie in der Färberei und Druckerei üblicherweise eingesetzt werden, oder organische Lösungsmittel enthalten.

Zweckmässig setzt man als Hilfsmittel im erfindungsgemässen Verfahren 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2 und insbesondere 0,1 bis 1 Prozent der quaternären Ammoniumsalze, die wiederkehrende Einheiten der Formel (1), (2) oder (3) ein, berechnet als reines Ammoniumsalz, bezogen auf das Gewicht des zu färbenden oder zu bedruckenden Fasermaterials.

Als organische Fasermaterialien, die erfindungsgemäss gefärbt oder bedruckt werden, kommen vor allem textile synthetische

und natürliche Fasern, d.h. natürliche oder insbesondere synthetische Fasern für sich allein oder Mischungen aus synthetischen und natürlichen Fasern in Betracht. Auch Mischungen von verschiedenen synthetischen Fasern kommen in Frage. Diese textile Fasermaterialien liegen in den verschiedensten Verarbeitungszuständen, z.B. als Kabel, Kammzüge, Faden, Garne, Wickelkörper, Gewebe, Gewirke, Non-Woven-Artikel, oder fertige Kleidungsstücke vor.

Als Textilmaterialien aus natürlichen Fasern kommen u.a. solche aus cellulosischen Materialien, insbesondere aus Baumwolle, ferner aus Wolle und Seide in Betracht, während die Textilmaterialien aus synthetischen Fasern, z.B. solche aus hochmolekularen Polyestern, wie Polyäthylen-terephthalat oder Polycyclohexandimethylterephthalat, aus Polyamiden, wie Polyhexamethylendiaminadipat, Poly- ϵ -caprolactam oder Poly- γ -aminoundecansäure, aus Polyolefinen, Polyacrylnitrilen oder Acrylnitrilmischpolymerisaten, ausserdem aus Polyurethanen, Polyvinylchloriden, Polyvinylacetaten, sowie aus Cellulose- 2 1/2-acetat und Cellulose-triacetat sind.

Vor allem Fasern aus Polyacrylnitril oder aus modifizierten, kationisch färbbaren Polyester oder Polyamid sind besonders geeignet, erfindungsgemäss gefärbt oder bedruckt zu werden, wobei den schnellziehenden Fasern eine besondere Bedeutung zukommt. Modifizierte Polyester- und Polyamidfasern sind z.B. in Teintures et Apprêts 144, Seiten 163 bis 167 (1974) beschrieben. Schnellziehende Polyacrylnitrilfasern stehen im Vordergrund des Interesses und sind z.B. in Melliand Textilberichte 12 1968, Seiten 1436 bis 1443, in J.Soc. Dyers and Colourists, May 1971, Seiten 149 bis 155 und Febr. 1978, Seiten 49 bis 52, in Teintex 5 1973, Seiten 281 bis 296, in Chemiefasern/Textilind. Mai 1974, Seiten 391 bis 396 und Jan. 1974, Seiten 52 bis 60 beschrieben.

Unter Polyacrylnitrilfasermaterialien sind hier auch Fasern aus Acrylnitrilmischpolymerisaten, auch Modacrylfasern genannt, zu verstehen, für deren Herstellung ausser Acrylnitril auch noch andere

Vinylverbindungen, z.B. Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylidencyanid und Acrylsäurealkylester, verwendet worden sind, sofern der Anteil dieser anderen Vinylverbindungen nicht höher als 20 Prozent, bezogen auf das Gewicht der Materialien, beträgt.

Die färberischen Zubereitungen liegen als wässrige und/oder organische Lösungen oder Dispersionen oder als Druckpasten oder -tinten vor, die neben einem Farbstoff noch weitere Zusätze z.B. Säuren, Salze, Harnstoff und weitere Hilfsmittel wie Oxalkylierungsprodukte von Fettaminen, Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren und Fettsäureamiden enthalten.

Insbesondere zum Färben von Polyacrylnitrilfasern gelangen in den färberischen Zubereitungen vor allem kationische Farbstoffe zur Anwendung. Dieser Farbstoffe gehören den verschiedenartigsten Gruppen an. Geeignete Farbstoffe sind z.B. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, Rhodaminfarbstoffe und Oniumgruppen enthaltende Azo- oder Anthrachinonfarbstoffe, ferner Thiazin-, Oxazin-, Methin- und Azomethinfarbstoffe. Die kationischen Farbstoffe sind z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971), Band 1, unter der Rubrik "Basic dyes" beschrieben. Beim Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermischungen kommen aber auch in einer weiteren Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens z.B. Direktfarbstoffe in Betracht. Diese Farbstoffe gehören ebenfalls den verschiedenartigsten Gruppen an und sind z.B. auch in Colour-Index, Band 2, unter der Rubrik "Direct dyes" beschrieben.

Erfindungsgemäss werden die Fasermaterialien vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken mit dem Hilfsmittel behandelt. Vorzugsweise wird jedoch das Fasermaterial in Gegenwart des Hilfsmittels gefärbt, wobei das Hilfsmittel vor allem als Retardier- und Egalisierungsmittel für die eingesetzten kationischen Farbstoffe verwendet und das Fasermaterial mit dem Hilfsmittel mit einer Zubereitung behandelt wird, die gleichzeitig den Farbstoff und das Hilfsmittel

im sogenannten "All-in Verfahren" enthält. Somit bildet die wässrige Zubereitung als Mittel zur Durchführung des erfindungsgemässen Farbeverfahrens, die einen kationischen Farbstoff und das Hilfsmittel enthält, einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In einer weiteren Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens werden die schon gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien mit dem Hilfsmittel nachbehandelt, wobei eine Verbesserung der Nassechtheit der Färbung oder des Druckes erzielt wird. Somit wird das Hilfsmittel auch als Nassechtheitsverbesserungsmittel verwendet. Diese Anwendung ist besonders geeignet für die Nachbehandlung von mit Direkt-Farbstoffen gefärbten oder bedruckten cellulosischen Fasermaterialien.

In der Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens, die im Vordergrund des Interesses steht, wird das Färben der Polyacrylnitril-Textilmaterialien in üblicher Weise, z.B. nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt, indem man das Färbegut in eine auf etwa 50 bis 60°C erwärmte wässrige Flotte, welche vor allem im sogenannten "All-in Verfahren" einen kationischen Farbstoff, das Hilfsmittel, Zusätze von Salzen, wie Natriumacetat und Natriumsulfat, sowie Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure, enthält, einbringt, anschliessend die Temperatur des Färbebades im Verlauf von etwa 30 Minuten auf annähernd 100°C erhöht, und dann das Färbebad so lange bei dieser Temperatur hält, bis es erschöpft ist. Man kann den basischen Farbstoff aber auch erst nachträglich dem Färbebad zusetzen, z.B. dann, wenn die Temperatur des Bades auf etwa 60°C angestiegen ist. Ferner kann man das Färbegut auch bei einer Temperatur von 40 bis 100°C mit einer Flotte, welche die üblichen Salze und Säuren sowie das erfindungsgemäss verwendete Hilfsmittel, jedoch noch keinen Farbstoff, enthält vorbehandeln, dann erst den Farbstoff zusetzen und das Färben bei 100°C durchführen.

BAD ORIGINAL



Die Hilfsmittel können auch in handelsübliche Reservendruckpasten verwendet werden. In diesem Fall wird eine Vorbehandlung des Fasermaterials vorzugsweise stellenweise mit einer Druckpaste, die keinen Farbstoff und das Druckereihilfsmittel als Reservemittel enthält, und die nachfolgende Färbung z.B. nach dem Ausziehverfahren durchgeführt. Beim stellenweisen Auftrag der Druckpaste bei der Vorbehandlung können in dieser Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens, bei welchem das Druckereihilfsmittel als Reservemittel verwendet wird, vorteilhafte Mehrtoneffekte erzielt werden.

Beim Einsetzen des Hilfsmittels im Verlauf des Färbens, z.B. zwischen den Zugaben verschiedener Farbstoffe, kann eine besonders günstige Nuancierung erzielt werden. Die mit dem erfindungsgemäss verwendeten Hilfsmittel hergestellten Färbungen insbesondere auf Polyacrylnitrilfasern zeichnen sich durch eine sehr gute Egalität ohne wesentliche Einbusse der Farbstoffausbeute auf den Fasern auf. Eine erhöhte Nassechtheit der Färbungen oder Drucke von cellulosehaltigen Fasermischungen mit dem Hilfsmittel ist auch möglich. Schliesslich bildet die Anwesenheit der Hilfsmittel auf mehr als eine Farbstoffklasse und auf entsprechende Faserarten d.h. auf Fasermischungen, sowie die gute Verträglichkeit des Hilfsmittels mit den meisten üblichen nicht-ionogenen, kationischen Textilhilfsmitteln, z.B. auch Textilveredelungsmitteln, weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung.

Teile und Prozente in den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen sind Gewichtseinheiten.



HerstellungsverfahrenA. Herstellung von Homo- und CopolymerisatenCopolymerisat A 1

Es werden 261 Teile einer Monomerlösung aus 52 Teilen Styrol (0,5 Mol) und 49 Teilen Maleinsäureanhydrid (0,5 Mol) in 160 Teilen Xylolgemisch und 20 Teilen einer Katalysatorlösung aus 1 Teil Azo-bis(isobuttersäurenitril) in 15 Teilen Xylolgemisch und 4 Teilen Dimethylformamid zubereitet. 87 Teile der Monomerlösung werden in inerter Stickstoffatmosphäre auf 70°C geheizt. Bei dieser Temperatur werden den 87 Teilen der Monomerlösung 5 Teile der Katalysatorlösung zugegeben. Bei einsetzender Trübung des Reaktionsgemisches werden gleichzeitig im Verlauf einer Stunde die restlichen 174 Teile der Monomerlösung und die restlichen 15 Teile der Katalysatorlösung getrennt zugegeben. Anschließend wird die erhaltene Suspension während 2 Stunden bei 70°C und einer weiteren Stunde bei 80°C gehalten.

Die spezifische Viskosität einer 1%igen Lösung des erhaltenen Copolymerisats in Dimethylformamid bei 20°C beträgt 0,35, was einem durchschnittlichen Molekulargewicht des Copolymerisates von 3400 entspricht.

Copolymerisate A 2 bis A 6

Analog zum Copolymerisat A 1 werden die Copolymerisate A 2 bis A 6 gemäss nachfolgender Tabelle I hergestellt:

Tabelle I

Copoly- merisat- Zusammenset- zung	Tem- pera- tur °C	Mono- mer- lös- ung	Kataly- sator- lösung	Reak- tions- führ- ung	Viskosität der klaren Lösung in DMF bei 20°C	durchschnitt- liches Mole- kulargewicht
A 1	70	X ₁	Y ₁	Z ₁	0,35	3400
A 2	80	X ₂	Y ₂	Z ₂	0,70	5400
A 3	70	X ₃	Y ₃	Z ₃	0,91	7200
A 4	80	X ₄	Y ₁	Z ₄	0,28	2600
A 5	100	X ₄	Y ₁	Z ₅	0,18	1600
A 6	80	X ₅	Y ₄	Z ₆	0,60	4600

X₁ 52 Teile Styrol, 49 Teile Maleinsäureanhydrid und 160 Teile Xylolgemisch

X₂ 52 Teile Styrol, 49 Teile Maleinsäureanhydrid und 160 Teile Toluol

X₃ 52 Teile Styrol, 49 Teile Maleinsäureanhydrid und 100 Teile Toluol

X₄ 52 Teile Styrol, 49 Teile Maleinsäureanhydrid und 200 Teile Xylolgemisch

X₅ 52 Teile Styrol, 49 Teile Maleinsäureanhydrid und 200 Teile Xylolgemisch

Y₁ 1 Teil Azo-bis(isobuttersäurenitril), 15 Teile Xylolgemisch und 4 Teile Dimethylformamid

Y₂ 1 Teil Azo-bis(isobuttersäurenitril), 15 Teile Xylolgemisch und 4 Teile Dimethylformamid

Y₃ 1 Teil Benzoylperoxyd und 25 Teile Toluol

Y₄ 1 Teil Lauroylperoxyd und 25 Teile Xylolgemisch

BAD ORIGINAL

- Z_1 $1/3$ von X_1 vorlegen, $1/4$ von Y_1 zugeben, $2/3$ von X_1 und $3/4$ von Y_1 getrennt innerhalb von 1 Std. zugeben.
- Z_2 $1/5$ von X_2 und $1/5$ von Y_2 vorlegen, $4/5$ von X_2 und Y_2 getrennt innerhalb von 90 Minuten zugeben.
- Z_3 100 Teile Toluol und $1/5$ von X_3 vorlegen, $1/5$ von Y_3 zugeben, $4/5$ von X_3 und $4/5$ von Y_3 getrennt innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Std. zugeben.
- Z_4 50 Teile Xylolgemisch vorlegen, X_4 und Y_1 getrennt innerhalb von 1 Std. zugeben.
- Z_5 50 Teile Xylolgemisch vorlegen, X_4 und Y_1 getrennt innerhalb von 2 Std. zugeben.
- Z_6 100 Teile Xylolgemisch und $1/2$ von X_5 vorlegen, $1/2$ von Y_4 zugeben, $1/2$ von X_5 und $1/2$ von Y_4 getrennt innerhalb von $1\frac{1}{4}$ Stunde zugeben.

Homopolymerisat A 7

105 Teile (1 Mol) 4-Vinylpyridin, 1 Teil Kaliumpersulfat und 0,52 Teile des Natriumsalzes der Di(n-butyl)-Naphthalinsulfonsäure als Dispersator, das vorgängig in 150 Teilen Wasser gelöst worden ist, werden innerhalb von 30 Minuten auf 50°C geheizt, wobei sich aus dem ursprünglich als homogene Emulsion vorliegenden Reaktionsgemisch allmählich eine feste Polymerisatmasse bildet. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend bei 50°C während 4 Stunden stehen gelassen. Die Polymerisatmasse wird hierauf abfiltriert, mit 750 Teilen Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck bei 25°C getrocknet. Das getrocknete rohe Polymerisat wird in 1100 Teilen Aethanol gelöst. Die erhaltene Lösung wird innerhalb von 30 Minuten zu 11000 Teilen Wasser gegeben, wobei ein harziges Polymerisat entsteht. Das umgefällte Polymerisat wird abfiltriert und unter vermindertem Druck bei 25°C getrocknet.

Man erhält 53,5 Teile des getrockneten, umgefällten, gelblichen Homopolymerisates (51% d.Th.), dessen durchschnittliches, durch Lichtstreuung ermitteltes Molekulargewicht 230 000 beträgt.

Copolymerisat A 8

Handelsübliches Copolymerisat aus Aethylen und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1:1, dessen spezifische Viskosität als 1%ige Lösung in Dimethylformamid bei 25°C 0,1 beträgt, was einem durchschnittlichen Molekulargewicht des Copolymerisates von 1000 entspricht.

Homopolymerisat A 9

Handelsübliches Homopolymerisat aus 2-Vinyl- und 4-Vinyl-benzylchlorid, wobei das Isomerenverhältnis in 2-:4-Stellung 6:4 beträgt. Der Chlorgehalt des Homopolymerisates beträgt 23,2%. Das Molekulargewicht lässt sich weder durch Viskositätsmessungen noch durch Lichtstreuung mit hinreichender Genauigkeit ermitteln und dürfte zwischen 1000 und 500'000 liegen.

Copolymerisat A 10

Handelsübliches Copolymerisat aus Styrol und 4-Vinylpyridin im Molverhältnis Styrol:4-Vinylpyridin 1:5, dessen Stickstoffgehalt 11,02% beträgt. Das Molekulargewicht lässt sich weder durch Viskositätsmessungen noch durch Lichtstreuung mit hinreichender Genauigkeit ermitteln und dürfte zwischen 800 und 350'000 liegen.

B. Umsetzung von Copolymerisaten mit einem DiaminUmsetzungsprodukt B 1

Das Copolymerisat A 1 aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, das als Suspension vorliegt, wird mit 295 Teilen Xylolgemisch verdünnt und auf 130°C geheizt. Bei dieser Temperatur werden der Suspension 53 Teile 3-Dimethylamino-1-propylamin (0,517 Mol) innerhalb einer Stunde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend zur Rückflusstemperatur von ca. 140°C geheizt, und das durch die Reaktion gebildete Wasser wird azeotrop abdestilliert. Es werden ca. 9 Teile (0,5 Mol) Wasser erhalten. Das nun als klare Lösung vorliegende Reaktionsgemisch wird auf 70°C abgekühlt und durch Destillation des Xylolgemisches

unter vermindertem Druck bei dieser Temperatur aufkonzentriert. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute eine viskose, konzentrierte xylolische Lösung des Umsetzungsproduktes.

Umsetzungsprodukte B 2 bis B 10

Analog zum Umsetzungsprodukt B 1 werden die Umsetzungsprodukte B 2 bis B 10 gemäss nachfolgender Tabelle II hergestellt, wobei jeweils 0,5 Mol des entsprechenden Copolymerisates eingesetzt werden:

Tabelle II

Umsetzungs- produkt- Bezeichnung	eingesetztes Copolymerisat	Lösungs- mittel	Temperatur °C	eingesetztes Diamin		
				Art	Teile	Mol
B 1	A 1	Xylol- gemisch	140	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 2	A 3	Toluol	111	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 3	A 4	Xylol- gemisch	140	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 4	A 2	Xylol- gemisch	140	2-Diäthylamino- 1-äthylamin	60,2	0,577
B 5	A 2	Xylol- gemisch	140	3-Diäthylamino- 1-propylamin	67,6	0,519
B 6	A 5	Xylol- gemisch	140	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 7	A 2	Xylol- gemisch	140	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 8	A 2	Xylol- gemisch	140	N-(3-Amino-n-pro- pyl)-morpholin	72	0,500
B 9	A 6	Xylol- gemisch	140	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517
B 10	A 8	Xylol- gemisch (a)	130	3-Dimethylamino- 1-propylamin	53	0,517

(a) 562 Teile Xylolgemisch

C. Quaternierung von Umsetzungsprodukten und von Homo- und Copolymerisaten

Quaternierungsprodukt C 1

Das Umsetzungsprodukt B 1 wird in 300 Teilen Isopropanol gelöst. Dieser Lösung werden 63 Teile Benzylchlorid (0,5 Mol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird zur Rückflusstemperatur von ca. 80°C geheizt und so lange gehalten, bis eine Probe der Reaktionslösung in Wasser löslich ist und einen pH-Wert von weniger als 7 ausweist, was in der Regel 4 Stunden beansprucht. Aus der Reaktionslösung werden unter Zugabe von Wasser die Lösungsmittel (Isopropanol und Xylolgemisch) durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält eine 10 bis 30%ige, zur weiteren Handhabung geeignete wässrige Lösung des quaternierten Copolymerisates, welches durchschnittlich 17 wiederkehrende Einheiten der Formel (12) aufweist.

Quaternierungsprodukte C 2 bis C 18

Analog zum Quaternierungsprodukt C 1 werden die Quaternierungsprodukte C 2 bis C 18 gemäss nachfolgender Tabelle III hergestellt:

Tabelle III

Quaternierungs- produktbe- zeichnung	einge- setztes Umsetz- ungs- produkt	eingesetztes Quaternie- rungsmittel			erhaltenes Quaternie- rungsprodukt	
		Art	Teile	Mol	Formel	n (b)
C 1	B 1	Benzyl- chlorid	63	0,5	(22)	17
C 2	B 2	Benzyl- chlorid	63	0,5	(22)	35
C 3	B 3	Benzyl- chlorid	63	0,5	(22)	13
C 4	B 4	Benzyl- chlorid	63	0,5	(23)	27
C 5	B 5	Benzyl- chlorid	63	0,5	(24)	27
C 6	B 6	Benzyl- chlorid	63	0,5	(22)	8
C 7	B 7	Chlor- aceto- nitril	38	0,5	(25)	27
C 8	B 8	Benzyl- chlorid	63	0,5	(26)	27
C 9	B 9	Benzyl- chlorid	63	0,5	(22)	24
C 10	B 9	Benzyl- chlorid	31,5	0,25	50% (22)	24
		Chlor- acetamid	23,2	0,25	50% (27)	
C 11	B 9	Benzyl- chlorid	41,6	0,66	66,6% (22)	24
		Methyl- chlorid	(c)	(c)	33,3% (28)	
C 12	B 9	Benzyl- chlorid	20,8	0,33	33,3% (22)	27
		1-chlor- methyl- naphtha- lin	58,3	0,66	66,6% (29)	

Quaternierungs- produktbe- zeichnung	einge- setztes Umsetz- ungs- produkt	eingesetztes Quaternie- rungsmittel			erhaltenes Quaternie- rungsprodukt	
		Art	Teile	Mol	Formel	n (b)
C 13	A 7 (d)	Benzyl- chlorid (e)	15,2	0,12	(30)	2200 (f)
C 14	B 6	1-Chlor- methyl- 2-methyl- benzol	70,3	0,5	(31)	8
C 15	B 1	Benzyl- chlorid	56,7	0,45	90% (22)	17
		Natrium- chlor- acetat	5,8	0,05	10% (32)	
C 16	B 1	n-Dode- cylchlor- id	102,4	0,5	(33)	17
C 17	B 10	Benzyl- chlorid	50,7	0,45	90% (34)	8
		Natrium- chlor- acetat	5,8	0,05	10% (35)	
C 18	B 6	1-Chlor- methyl- naphtha- lin	88,3	0,5	(29)	8

(b) n gibt die durchschnittliche Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (12) bis (35) an.

(c) Gasförmiges Methylchlorid wird im Ueberschuss eingeleitet.

(d) Homopolymerisat, Ansatz: 10,5 Teile (0,1 Mol).

(e) Homopolymerisat in 200 Teilen Dimethylformamid gelöst, Reaktionstemperatur 90 bis 95°C.

(f) Berechnet aufgrund des Gehaltes an ionogenem Chlor.

Quaternierungsprodukt C 19

15,26 Teile des Homopolymerisates A 9, 100 Teile 1-Methoxy-2-Äthanol, 50 Teile Dimethylformamid und 15 Teile Benzyldimethylamin, (1,11 Mol/Mol angewandtes Vinylbenzylchlorid) werden auf 80°C geheizt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck bei 80°C zur Trockne eingedampft. Man erhält als dunkelbraunes, in Wasser klar lösliches Pulver, 27 Teile eines Quaternierungsproduktes, das 8 bis 3000 wiederkehrende Einheiten der Formeln (36) und (37) aufweist, wobei 60% der Einheiten der Formel (36) und 40% der Einheiten der Formel (37) entsprechen. Aufgrund der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff und an ionogen gebundenes Chlor wird der Quaternierungsgrad berechnet. Er beträgt für das Quaternierungsprodukt C 19 99%.

Quaternierungsprodukt C 20

Einer Lösung aus 25 Teilen des Copolymerisates A 10 in 300 Teilen Dimethylformamid werden bei 60°C 38 Teile Benzylchlorid (1,50 Mol/Mol angewandtes Vinylpyridin) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C geheizt und während 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt als amorpher Niederschlag allmählich ab. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 50°C gekühlt und mit 150 Teilen Methanol versetzt. Das nun homogene Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Man erhält als dunkelbraunes, in Wasser klar lösliches Pulver 47,3 Teile eines Quaternierungsproduktes, das 8 bis 3000 wiederkehrende Einheiten der Formel (38) und einen Quaternierungsgrad von 98% aufweist.

Quaternierungsprodukt C 21

Man verfährt wie beim Quaternierungsprodukt C 20 angegeben, setzt jedoch ein Gemisch aus 100 Teilen Dimethylformamid und 200 Teilen 1-Methoxy-2-Äthanol an Stelle von 300 Teilen Dimethylformamid ein. Man erhält als dunkelbraunes, in Wasser klar lösliches Pulver 54,9 Teile eines Quaternierungsproduktes, das 8 bis 3000 wiederkehrende Einheiten der Formel (38) und einen Quaternierungsgrad von 100% aufweist.

Quaternierungsprodukt C 22

12,7 Teile des Copolymerisates A 10 werden in 250 Teilen Methylcellosolve bei 60°C gelöst. Diese Lösung wird auf 20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 1,3 Teilen Chloressigsäure-n-dodecylester 0,05 Mol/Mol angewandtes Vinylpyridin) versetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 80°C geheizt und bei dieser Temperatur während 24 Stunden gehalten. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch wieder auf 20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 14,1 Teilen Benzylchlorid (1,11 Mol/Mol angewandtes Vinylpyridin) versetzt. Nach dem Benzylchloridzusatz wird das Reaktionsgemisch erneut auf 80°C geheizt und bei dieser Temperatur während 12 Stunden gehalten. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck bei 80°C zur Trockene eingedampft. Man erhält als braunes, wasserlösliches Pulver 28 Teile eines Quaternierungsproduktes, das einen Quaternierungsgrad von 86% und 8 bis 3000 Einheiten der Formeln (38) und (39) aufweist, wobei 95% der Einheiten der Formel (38) und 5% der Einheiten der Formel (39) entsprechen.

Quaternierungsprodukt C 23 bis C 27

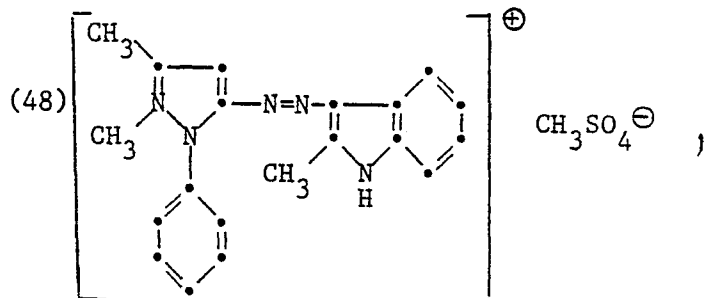
Analog zum Quaternierungsprodukt C 22 werden die Quaternierungsprodukte C 23 bis C 27 aus jeweils 12,7 Teilen des Copolymerisates A 10 mit den in der nachfolgenden Tabelle IV angegebenen Mengen an Quaternierungsmitteln hergestellt:

Tabelle IV

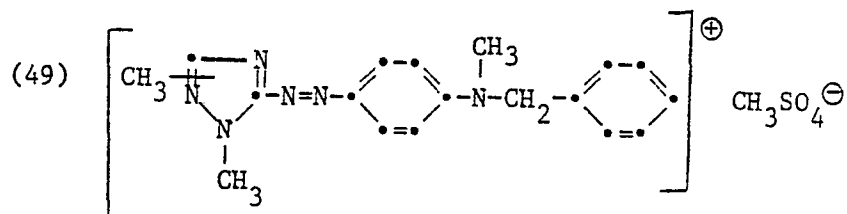
Quaternierungs- produkt- bezeichnung	Quaternierungsmittel	erhaltenes Quaternierungsprodukt (braunes, wasserlösliches Pulver)			
		Teile	Quaternie- rungsgrad %	Anzahl Einheiten	Formel Einheiten
C 22	1,3 Teile Chloressigsäure-n-dodecylester (0,05 Mol/Mol*) 14,1 Teile Benzylchlorid (1,11 Mol/Mol*)	28,0	86	8 bis 3000	95% (38) 5% (39)
C 23	3,9 Teile Chloressigsäure-n-dodecylester (0,15 Mol/Mol*) 12,4 Teile Benzylchlorid (0,98 Mol/Mol*)	28,8	80	8 bis 3000	85% (38) 15% (39)
C 24	0,95 Teile Chloressigsäure (0,10 Mol/Mol*) 11,4 Teile Benzylchlorid (0,90 Mol/Mol*)	30,0	91	8 bis 3000	90% (38) 10% (40)
C 25	0,47 Teile Chloressigsäure (0,05 Mol/Mol*) 12,0 Teile Benzylchlorid (0,95 Mol/Mol*)	28,0	100	8 bis 3000	95% (38) 5% (40)
C 26	0,94 Teile Chloracetamid (0,10 Mol/Mol*) 11,4 Teile Benzylchlorid (0,90 Mol/Mol*)	28,2	91	8 bis 3000	90% (38) 10% (41)
C 27	0,47 Teile Chloracetamid (0,05 Mol/Mol*) 12,0 Teile Benzylchlorid (0,95 Mol/Mol*)	27,7	92	8 bis 3000	95% (38) 5% (41)

* Mol/Mol angewandtes Vinylpyridin

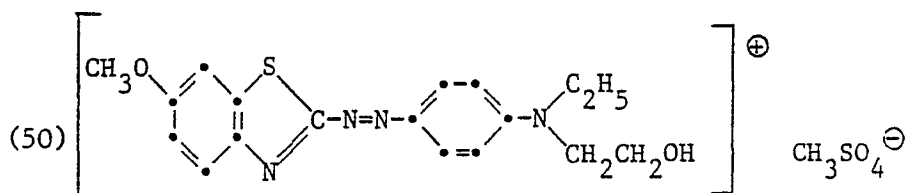
Beispiel 1: 5 g eines Polyacrylnitrilgewebes (ORLON 42, registrierte Marke der DUPONT) mit einem Flächengewicht von 138 g/m^2 werden in einem Färbeapparat während 10 Minuten bei 98°C nach dem Ausziehverfahren mit 200 ml einer wässrigen Flotte behandelt, deren pH-Wert mit 80%iger Essigsäure auf 4,0 gestellt wurde und die 0,017 g einer 30%igen wässrigen Lösung des Quaternierungsproduktes C 2 (0,1% Reinsubstanz bezogen auf das Gewebegewicht) enthält. Im Färbeapparat wird hierbei das Gewebe in der Flotte ständig bewegt. Anschliessend wird der Flotte bei 98°C eine Farbstoffmischung aus 0,007 g des gelben Farbstoffes der Formel



0,006 g des roten Farbstoffes der Formel



und 0,010 g des blauen Farbstoffes der Formel



zugesetzt. Das Gewebe wird hierauf während 60 Minuten bei 98°C gefärbt. Die Flotte wird langsam auf 60°C abgekühlt und das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Durch Zusatz des Quaternierungsproduktes C_2 als Retardiermittel in einer Vorbehandlung vor dem Färben erzielt man

einen langsamen, nuancengleichen Farbtonaufbau auf der Faser, sodass das übliche Abkühlen nach dem Vorschumpfen vor der Farbstoffzugabe nicht mehr notwendig ist. Die erhaltene Graufärbung zeichnet sich durch eine hervorragende Egalität und eine gute Durchfärbung ohne Einbusse der guten Nassechtheit aus.

Aehnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man an Stelle von 0,1%, bezogen auf das Gewebegewicht, des Quaternierungsproduktes C 2, jeweils 0,1% eines der Quaternierungsprodukte C 1 oder C 3 bis C 18 oder jeweils 0,2% eines der Quaternierungsprodukte C 19 bis C 27 einsetzt.

Beispiel 2: Ein 1 kg schwerer Muff (Wickelkörper ohne Metallspule) eines vorgeschrumpften, zweifachem Hochbausch-Garnes (Tex 38x2) aus Polyacrylnitril (EUROACRYL, registrierte Marke der ANIC) wird in einem Färbeapparat während 10 Minuten bei 70°C nach dem Ausziehverfahren mit 30 l einer wässrigen Flotte behandelt, deren pH-Wert mit 80%iger Essigsäure auf 4,0 gestellt wurde, die 6,66 g einer 30%igen wässrigen Lösung des Quaternierungsproduktes C 15 (0,2% Reinsubstanz bezogen auf das Garngewicht) und 2 g des blauen Farbstoffes der Formel (50) enthält. Im Färbeapparat wird hierbei die Flotte durch den Muff ständig umgewälzt. Hierauf wird die Flottentemperatur innerhalb 30 Minuten auf 98°C erhitzt. Der Muff wird bei dieser Temperatur während 60 Minuten gefärbt. Nach dieser Zeit wird die Flottentemperatur langsam auf 60°C abgekühlt und der Muff wird gespült und getrocknet.

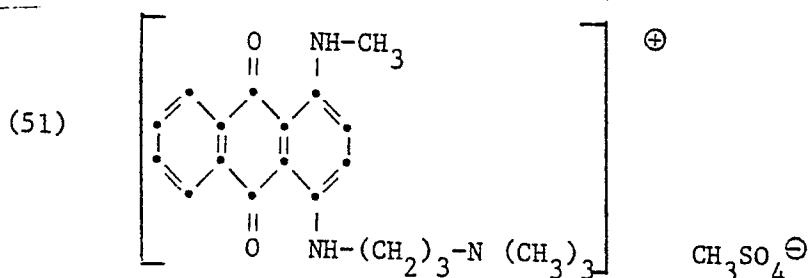
Durch den gleichzeitigen Einsatz des Quaternierungsproduktes C 15 als Retardiermittel zusammen mit dem Farbstoff im sogenannten "All-in Verfahren" wird eine hellblaue Färbung des Garnes erzielt, die sich durch eine hervorragende Egalität, eine gute Durchfärbung und gute Echtheiten auszeichnet.

Aehnliche Ergebnisse werden mit den Quaternierungsprodukten C 1 bis C 14 und C 16 bis C 27 erzielt.

Beispiel 3: 10 g des in Beispiel 1 angegebenen Polyacrylnitrilgewebes werden mit einer Druckpaste stellenweise bedruckt, welche die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 31 g Kartoffelstärke
- 39 g Johannisbrotkernmehl
- 5 g Weinsäure
- 3,3 g des Quaternierungsproduktes C 15 (als 30%ige wässrige Lösung, d.h. 10% Reinsubstanz bezogen auf das Gewebegewicht).
- 921,7 g Wasser.

Das so bedruckte Gewebe wird getrocknet und während 24 Minuten bei 102°C gedämpft. Nun wird das bedruckte und gedämpfte Gewebe in einem Färbeapparat während 10 Minuten bei 70°C nach dem Ausziehverfahren mit 200 ml einer wässrigen Flotte behandelt, deren pH-Wert mit 80%iger Essigsäure auf 4,0 gestellt wurde, die 0,002 g des blauen Farbstoffes der Formel

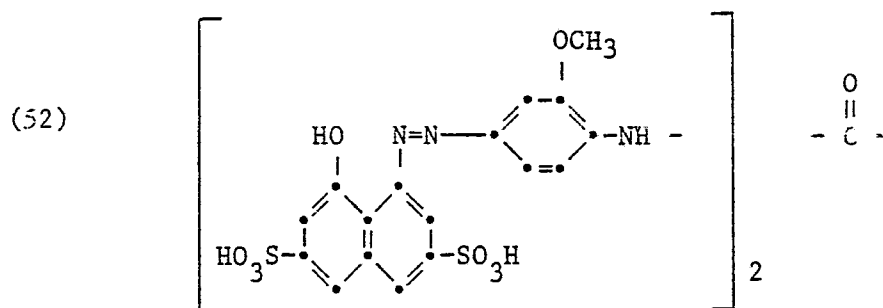


enthält. Im Färbeapparat wird hierbei das Gewebe in der Flotte ständig bewegt. Hierauf wird die Flottentemperatur innerhalb 30 Minuten auf 98°C erhöht. Das Gewebe wird bei dieser Temperatur während 60 Minuten gefärbt. Nach dieser Zeit wird die Flottentemperatur langsam auf 60°C abgekühlt und das Gewebe wird gespült und getrocknet.

Man erhält auf das Gewebe ausgeprägte Zweiton-Effekte, indem die mit dem Quaternierungsprodukt C 15 bedruckten Stellen hellblau, während die nicht bedruckten Stellen dunkelblau gefärbt sind.

Ähnliche Ergebnisse werden mit den Quaternierungsprodukten C 1 bis C 14 und C 16 bis C 27 erzielt.

Beispiel 4: 100 g eines mercerisierten, gebleichten Baumwollgewebes mit einem Flächengewicht von 125 g/m^2 werden in einem Färbeapparat in 2 l einer wässrigen Flotte von 50°C eingebracht, die 3 g des roten Farbstoffes der Formel



enthält. Die Flottentemperatur wird innerhalb 30 Minuten auf 98°C erhöht. Das Gewebe wird bei dieser Temperatur unter portionenweisen Zugabe von insgesamt 20 g Glaubersalz kalz. gefärbt, wobei das Gewebe im Färbeapparat in der Flotte ständig bewegt wird. Nach dieser Zeit wird die Flotte langsam auf 40°C abgekühlt und das Gewebe wird gespült und getrocknet. Nun wird das gefärbte Gewebe während 20 Minuten bei 40°C im Ausziehverfahren mit 2 l einer wässrigen Flotte nachbehandelt, die 13,3 g des Quaternierungsproduktes C 17 als 30%ige wässrige Lösung (4% Reinsubstanz bezogen auf das Gewebegewicht) enthält. Anschliessend wird das Gewebe entwässert und getrocknet.

Die erhaltene Rotfärbung des mit dem Quaternierungsprodukt C 17 nachbehandelten Gewebes weist im DIN-Test Nr. 54006 eine hervorragende Wasserstreng-Echtheit (Wasserechtheit unter schwerer Beanspruchung) auf, während die Rotfärbung des Gewebes vor der Nachbehandlung eine ungenügende Wasserstreng-Echtheit aufweist.

Ähnliche Ergebnisse werden mit den Quaternierungsprodukten C 1 bis C 16 und C 18 bis C 27 erzielt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von organischem Fasermaterial unter Verwendung eines Färberei- oder Druckereihilfsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel als quaternäres Ammoniumsalz

(a) ein Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen, Propylen oder Styrol, mit einem N,N-disubstituierten 1,2-Aethylendiamin oder 1,3-Propylendiamin, worin die Substituenten je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden.

(b) ein Homopolymerisat aus einem gegebenenfalls mit Methyl oder Aethyl an einem Ringkohlenstoffatom substituierten 4-Vinylpyridin,

(c) ein Copolymerisat aus dem angegebenen Vinylpyridin und Styrol, wobei das Umsetzungsprodukt (a), das Homopolymerisat (b) und das Copolymerisat (c) jeweils mit Alkyl- oder Alkenylhalogeniden mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen allein oder jeweils mit mindestens einem Halogenmethylnaphthalin, Halogenmethyldiphenyl, Chloracetamid, Chloracetonitril, einer Halogenessigsäure oder Alkalimetallsalzen oder Alkylestern dieser Säure mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder einem gegebenenfalls mit Halogen, Methyl oder Aethyl substituierten Benzylhalogenid gegebenenfalls in Gemisch untereinander oder mit einem Alkyl- oder Alkenylhalogenid mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen quaterniert sind,

oder

(d) ein Homopolymerisat eines 2- oder 4-Vinylbenzylchlorids ist, das mit einem tertiären Monoamin mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen quaterniert ist, wobei zwei Substituenten des Monoamins je Alkyl

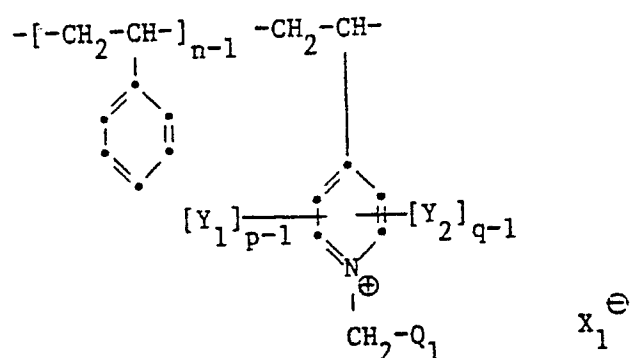
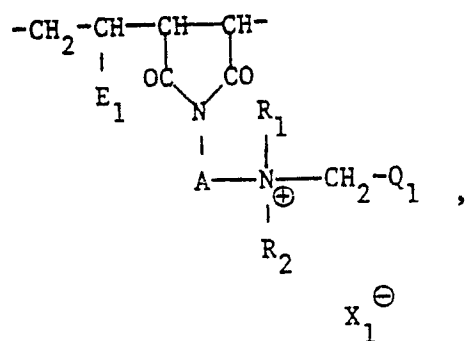
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden und der dritte Substituent des Monoamins Alkyl, Alkenyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkylen substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen ist, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel

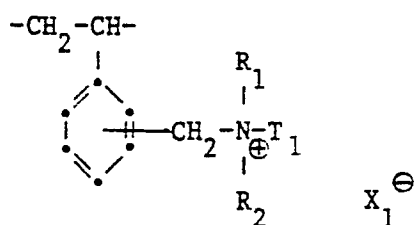
(a) ein Umsetzungsprodukt eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen, Propylen oder Styrol, mit einem N,N-disubstituierten 1,2-Äthylendiamin oder 1,3-Propylendiamin, worin die Substituenten je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden oder

(b) ein Homopolymerisat aus einem gegebenenfalls mit Methyl oder Äthyl an einem Ringkohlenstoffatom substituierten 4-Vinylpyridin, wobei das Umsetzungsprodukt (a) und das Homopolymerisat (b) jeweils mit mindestens einem Halogenmethylnaphthalin, Halogenmethyldiphenyl, Chloracetamid, Chloracetonitril oder einem gegebenenfalls mit Halogen, Methyl oder Äthyl substituierten Benzylhalogenid gegebenenfalls in Gemisch untereinander oder mit einem Alkyl- oder Alkenylhalogenid mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen quaterniert sind, enthält.

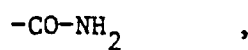
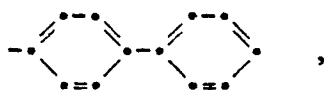
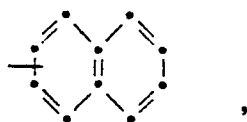
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, dessen wiederkehrende Einheiten einer der Formeln

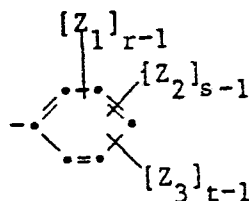


oder

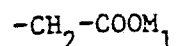


entsprechen, worin Q_1 Alkyl oder Alkenyl mit mindestens 6, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Substituenten einer der Formeln



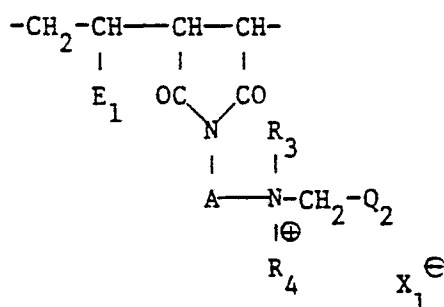


oder



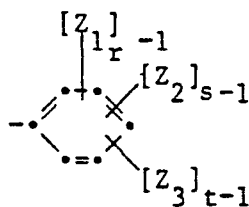
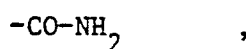
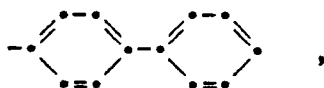
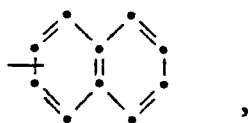
oder ein Gemisch mindestens eines Substituenten einer der für Q_1 angegebenen Formeln mit Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt, A Aethylen oder n-Propylen, E_1 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, M_1 Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Alkyl mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen, R_1 und R_2 je Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom, mit welchem sie verbunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls noch ein Sauerstoffatom enthaltenden Ring bilden, T_1 Alkyl, Alkenyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkylen substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen, X_1^\ominus Halogen, Y_1 und Y_2 je Methyl oder Aethyl, und Z_1 , Z_2 und Z_3 je Halogen, Aethyl oder vorzugsweise Methyl und n, p, q, r, s und t je 1 oder 2 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, dessen wiederkehrende Einheiten der Formel



entsprechen,

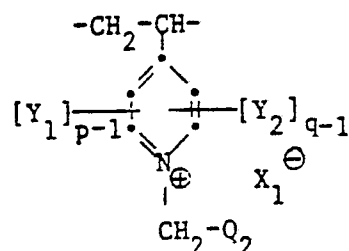
worin Q_2 einen Substituenten einer der Formeln



oder ein Gemisch mindestens eines Substituenten einer der für Q_2 angegebenen Formeln mit Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt, und A Äthylen oder n-Propylen, E_1 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl, R_3 und R_4 je Methyl, Äthyl, n-Propyl oder n-Butyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom, mit welchem sie verbunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest bilden, X_1^\ominus Halogen, Y_1 und Y_2 je Methyl oder Äthyl, Z_1 , Z_2 und Z_3 je Halogen, Methyl oder Äthyl und r, s und t je 1 oder 2 bedeuten.

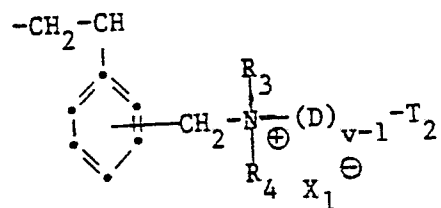
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, dessen wiederkehrende Einheiten der Formel

- 44 -



worin X_1^\ominus , Y_1 , Y_2 , p und q die in Anspruch 3 und Q_2 die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittel ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, dessen wiederkehrende Einheiten der Formel



entsprechen, worin D Aethylen oder Methylen, T_2 Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Aethyl substituiertes Aryl mit insgesamt höchstens 18 Kohlenstoffatomen und v 1 oder 2 bedeuten, und R_3 , R_4 und X_1^\ominus die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit dem Hilfsmittel vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken behandelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels der in einem der Ansprüche 1 bis 6 angegebenen Zusammensetzung färbt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor dem Färben mit einer wässrigen Druckpaste gegebenenfalls stellenweise bedruckt, die ein Druckereihilfsmittel der in einem der Ansprüche 1 bis 6 angegebenen Zusammensetzung enthält.

10. Wässrige Zubereitung zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen kationischen Farbstoff und ein Hilfsmittel der in einem der Ansprüche 1 bis 9 angegebenen Zusammensetzung enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013540

Nummer der Anmeldung

EP 79 81 0185

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Seite	betrifft Anspruch	
A	US - A - 2 361 863 (SCHUSTER et al.) * Ansprüche 4,6,13,15,17,18; Beispiel 3; Spalte 1, Zeilen 18-43 *	1,7,8,10	D 06 P 1/52 3/76 5/12 5/08 C 08 F 8/44 C 08 L 39/04
	--		
	US - A - 4 131 422 (THOMAS UND COGAN) * Ansprüche 1,2,17,18; Spalte 4, Zeilen 1-10; Spalte 7, Zeilen 37-48 *	1,7,9,10	
A	CH - A - 459 950 (BAYER) * Insgesamt *	1	REC-EMPFOHENE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	US - A - 2 740 687 (HAM) * Ansprüche 1,3,6,8,9; Beispiele 4,5; Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 9 *	1	D 06 P 1/52 3/76 3/52 3/24 3/62 5/08 5/12 1/66
D,A	DE - A - 2 604 910 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-3; Seite 2, ganz; Seite 3, 1. Hälfte; Beispiele 1-3 *	1-4	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
D,A	GB - A - 855 028 (KODAK) * Insgesamt *	1-3,5	X. von besonderer Bedeutung A technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument S Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
D,A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Band 25, 1957, Seiten 201-215 New York, U.S.A. JONES et al.: "p-Vinylbenzyltrial-	1,3,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort: Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1980	Prüfer DEKEIREL



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013540

Nummer der Anmeldung

EP 79 81 0185

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	kyl Ammonium Salts in Vinyl Polymerization" * Insgesamt *	1	
	TEXTILE RESEARCH JOURNAL, Band 43, Nr. 1, Januar 1973, Seiten 10-18 Princeton, U.S.A. DULLAGHAN et al.: "Polymeric Dye Retarders for Acrylic Fibers" * Insgesamt *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)