

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 074 923****A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21)

Anmeldenummer: 82810370.5

(51)

 Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 1/62**  
**D 06 P 1/607**  
**//D06P3/24**

(22)

Anmeldetag: 06.09.82

(30)

Priorität: 07.09.81 CH 5752/81

(71)

 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Patentabteilung Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

(43)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 23.03.83 Patentblatt 83/12

(72)

 Erfinder: **Abel, Heinz**  
**Egertenstrasse 5**  
**CH-4153 Reinach(CH)**

(84)

 Benannte Vertragsstaaten:  
 BE CH DE FR GB IT LI

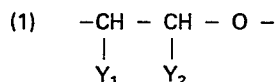
(54)

**Färbereihilfsmittel und seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien.**

(57)

Färbereihilfsmittel, enthaltend mindestens

- (A) ein Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat oder Alkyl-naphthalinsulfonat, dessen geradkettige oder verzweigte Alkylkette 3 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und
- (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykolätherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykolätherketter mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt,

und gegebenenfalls

- (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat  
und/oder

- (D) ein polares Lösungsmittel,  
welches insbesondere beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen verwendet wird.

**EP 0 074 923 A1**

CIBA-GEIGY AG

BASEL (SCHWEIZ)

1-13540/+

Färbereihilfsmittel und seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Färbereihilfsmittel sowie seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, vorzugsweise mit ausgeprägt dreidimensionalem Charakter (Pol- und Flormaterialien) und insbesondere Teppichen, mit anionischen Farbstoffen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Färbereihilfsmittels, welches beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien, insbesondere Teppichen, bei einer Temperatur von 50 bis 85°C gleichzeitig als Egalisiermittel wirkt und die Erschöpfung des Färbebades fördert.

Es wurde nun überraschenderweise ein neues Färbereihilfsmittel gefunden, welches nicht nur die angeführten Bedingungen erfüllt, sondern auch für ein gleichmässiges Eindringen des Farbstoffes in das Fasermaterial und für eine erhöhte Migration des Farbstoffes sorgt, so dass eine Verbesserung der Egalität der Färbungen samt der erwünschten Baderschöpfung erreicht wird.



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein neues Hilfsmittelgemisch, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens

- (A) ein Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat oder Alkylnaphthalinsulfonat, dessen geradkettige oder verzweigte Alkylkette 3 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und
- (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykolätherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykolätherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt,

enthält.

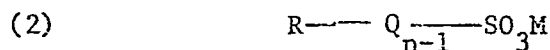
Neben den Komponenten (A) und (B) kann das erfindungsgemäße Hilfsmittelgemisch noch zusätzlich

- (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat und/oder
- (D) ein polares Lösungsmittel

enthalten.

Die Komponenten (A), (B), (C) und (D) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Bevorzugte Hilfsmittelgemische bestehen aus allen angegebenen Komponenten (A), (B), (C) und (D).

Die als Komponente (A) in Betracht kommenden anionaktiven Sulfonate sind an sich bekannt und entsprechen vorwiegend der Formel



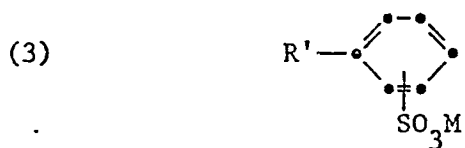
worin

- R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
 Q einen Phenylen- oder Naphthylenrest,  
 M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, und  
 n 1 oder 2  
 bedeuten.

Beispiele für den Alkylrest R sind Isopropyl, Butyl, Amyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Myristyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Arachidyl oder Behenyl. Q bedeutet vorzugsweise einen Phenylenrest, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Butyl weitersubstituiert sein kann.

Als salzbildendes Kation bedeutet M beispielsweise Alkalimetall, z.B. Natrium oder Kalium; Erdalkalimetall wie Calcium oder Magnesium, ferner Ammonium oder eine Ammoniumgruppe, die sich z.B. von aliphatischen Aminen wie Di- und Triäthylamin oder Mono-, Di- und Triäthanolamin oder heterocyclischen Aminen, wie Piperidin, Morpholin oder Pyridin ableitet.

Bevorzugte anionaktive Sulfonate sind Verbindungen der Formel



worin

- R' einen Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet und  
 M die oben angegebene Bedeutung hat, und insbesondere Natrium, Kalium oder Ammonium

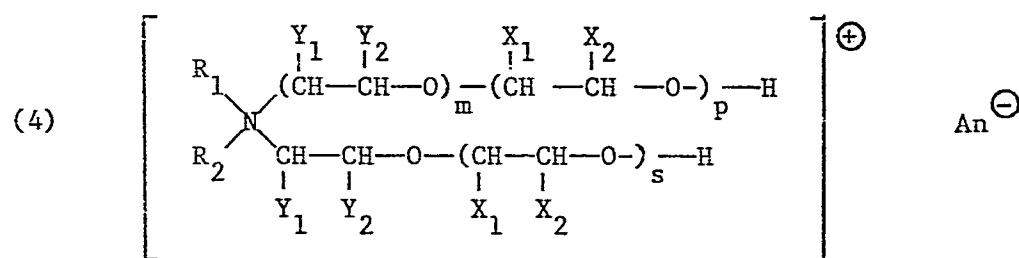
darstellt. Typische Vertreter der erfindungsgemäss als Komponenten (A) zur Anwendung gelangender Sulfonate sind

Docecylsulfonsäure, Tetradecylsulfonsäure, Octadecylsulfonsäure, Eicosylsulfonsäure, Paraffinsulfonsäure, Nonylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Diisopropylnaphthalinsulfonsäure und Di-n-butyl-naphthalinsulfonsäure, sowie die Salze der genannten Säuren mit Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammoniak, Ethylamin, Propylamin,

Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Monoäthanolamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin.

Die im erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch als Komponente (B) verwendbaren, quaternären Ammoniumverbindungen sind ebenfalls an sich bekannt und können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, z.B. durch Umsetzung entsprechender aliphatischer Amine, deren Alkyl- oder Alkenylrest 10 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, wie Dodecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Talgfettamin, Arachidylamin, Behenylamin oder Oleylamin oder Di- oder Triamine, wie Dodecylpropylen-diamin, Octadecyläthylendiamin oder Octadecyldiäthylentriamin mit 1 bis 2 Äquivalenten Styroloxid und mit 1 bis 45, vorzugsweise 1 bis 35 Äquivalenten eines Alkylenoxides, z.B. Propylenoxid, vor allem aber Äthylenoxid oder ein Gemisch aus Propylenoxid und Äthylenoxid und durch anschliessende Umsetzung mit üblichen Quaternisierungsmitteln, wie z.B. Methyl-, Ethyl- oder Benzylhalogeniden, Diäthylsulfat oder vor allem Dimethylsulfat, Halogenhydrinen oder Halogencarbonsäureamiden, wie z.B. Chloracetamid.

Bevorzugt werden quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin

R<sub>1</sub> Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbamoylmethyl oder Benzyl, vorzugsweise Methyl,

von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> eines Wasserstoff und das andere Phenyl,

von X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> eines Wasserstoff oder Methyl und das andere Wasserstoff,

An<sup>⊖</sup> das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, insbesondere einer starken Mineralsäure oder einer organischen Sulfonsäure, wie

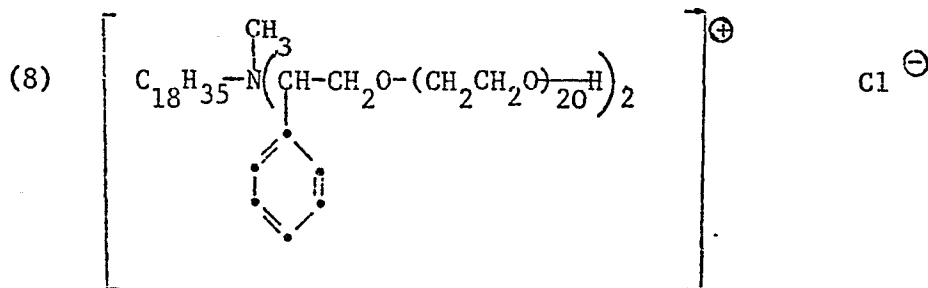
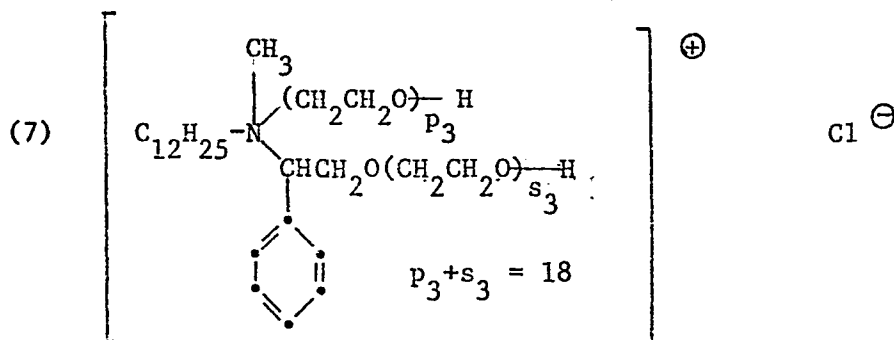
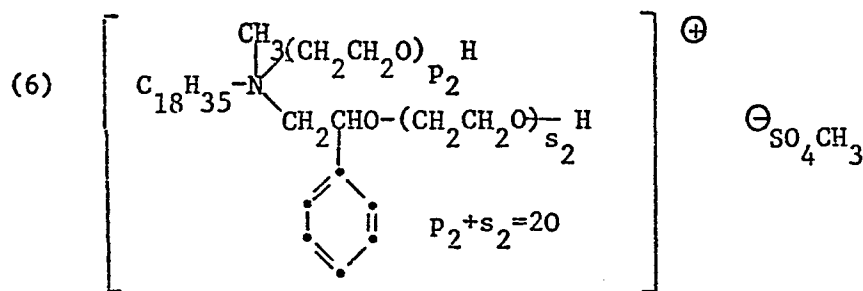


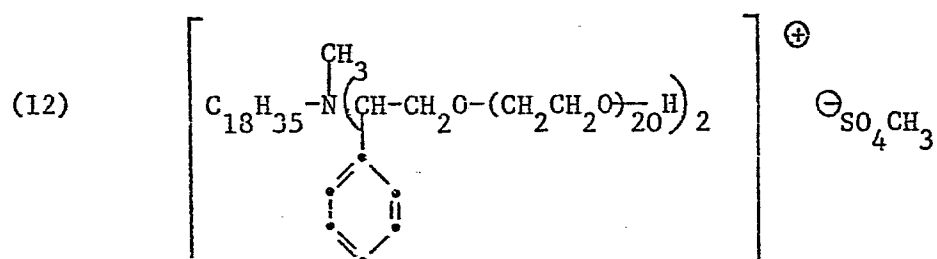
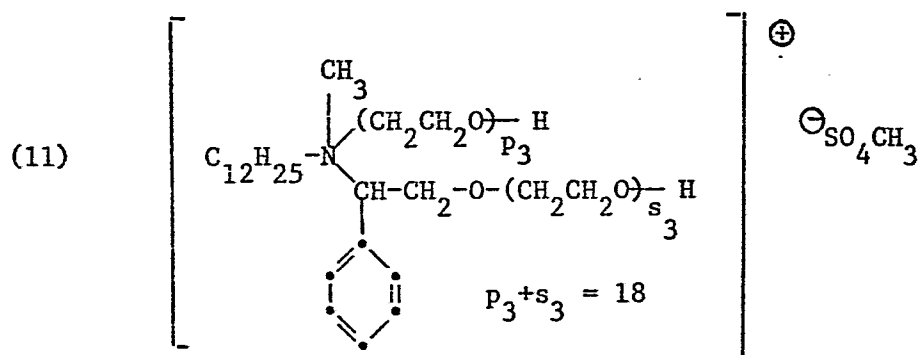
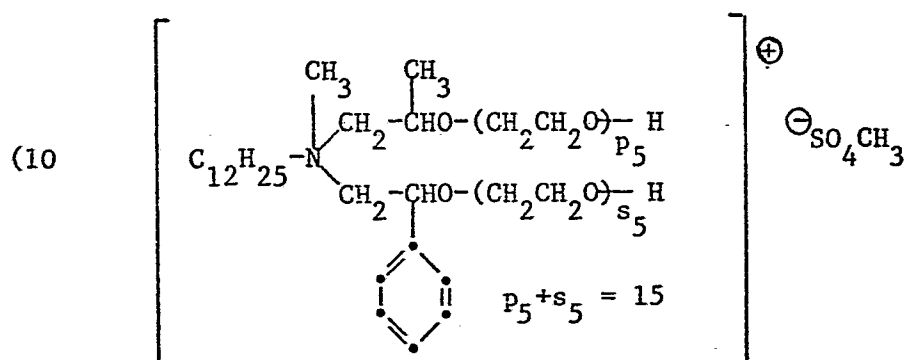
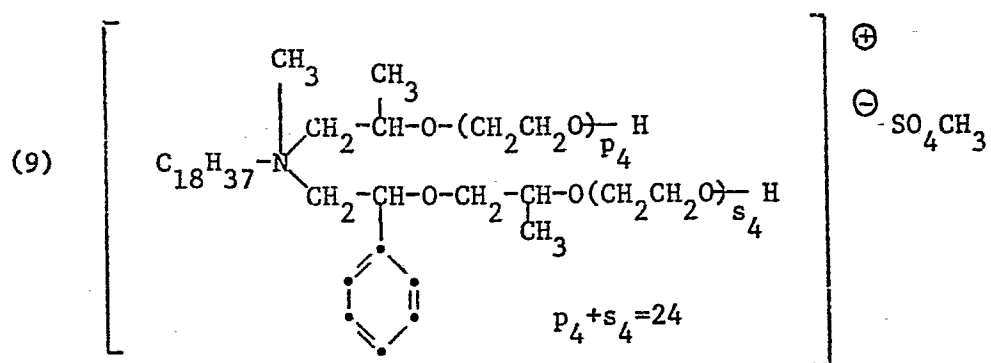
z.B. das Chlorid-, Bromid-, Sulfat-, Benzolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Methansulfonat- oder Aethansulfonation,

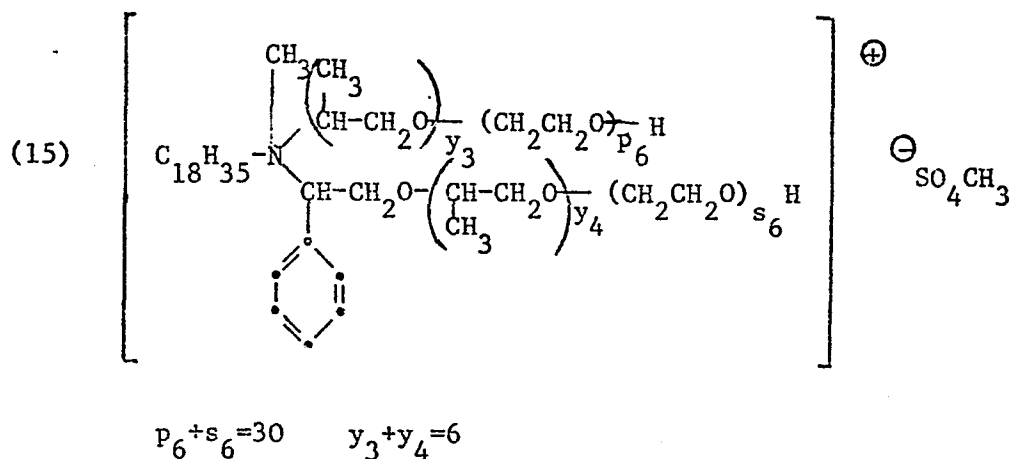
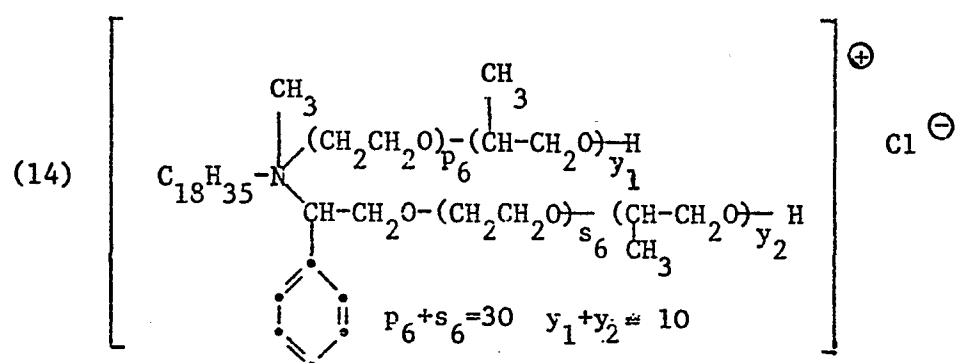
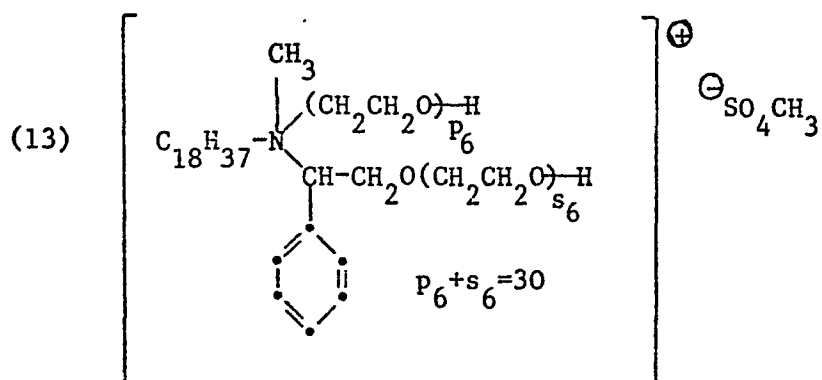
m 0 oder 1 und p und s ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $p + s$  2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 25 beträgt.

In der Formel (4) bedeutet  $R_1$  vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders Octadecyl oder Octadecenyl,  $X_1$  und  $X_2$  sind vorzugsweise Wasserstoff. Die Summe von  $p + s$  ist vorzugsweise 5 bis 20. m ist vorzugsweise 0.

Als besonders interessante Komponenten (b) haben sich quaternäre Ammoniumverbindungen der Formeln







erwiesen.

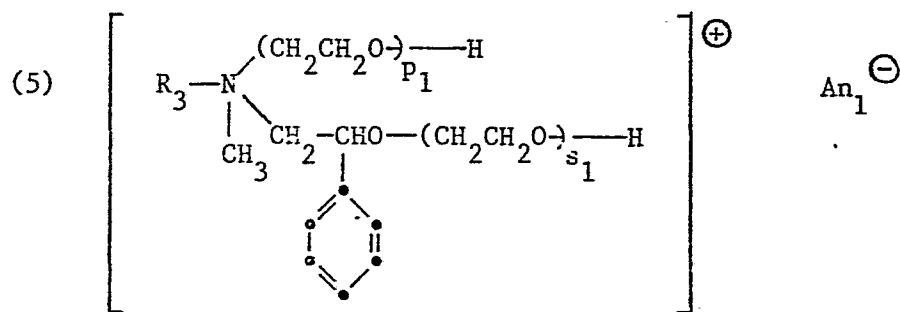
Die Mengen, in denen die Komponente B allein oder als Gemisch im Hilfsmittelgemisch vorhanden ist, bewegen sich vorteilhafterweise von 2 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 2 bis 20 und besonders von 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Hilfsmittelmischung.



Bevorzugte erfindungsgemässe Hilfsmittelgemische enthalten mindestens folgende Komponenten:

(Aa) Dodecylbenzolsulfonsäure und

(Bb) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



worin

$\text{R}_3$  Octadecyl oder Octadecenyl und

$\text{An}_1^{\ominus}$  das Chlorid-, Bromid-, Methansulfonat oder Ethansulfonation bedeuten und

die Summe von  $\text{p}_1 + \text{s}_1$  15 bis 25 beträgt.

Ausser den Komponenten (A) und (B) kann das neue Färbereihilfsmittel zusätzlich als Komponente (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat enthalten. Die Komponente (C) wirkt insbesondere als Schaumdämpfungsmittel.

Als fakultative Komponente (C) können handelsübliche, oberflächenaktive, hydrophile Addukte aus einem Organopolysiloxan und Ethylen- und/oder Propylenoxid in Betracht kommen.

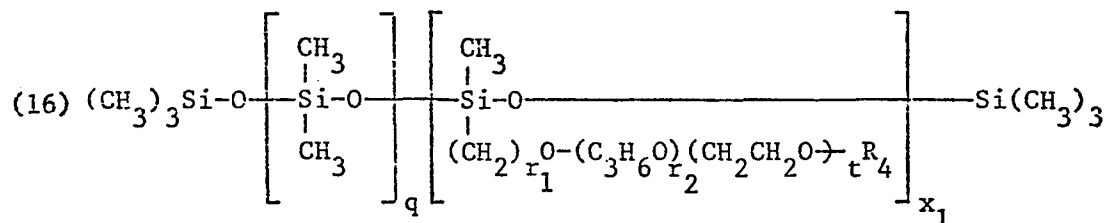
Die Organopolysiloxane, als Ausgangsprodukt für derartige Addukte, entsprechen grundsätzlich handelsüblichen Silikonölen, welche in der deutschen Auslegeschrift 20 31 827 beschrieben sind. Unter diesen Silikonölen stehen Polydimethylsiloxane im Vordergrund des Interesses. Die als fakultative Komponente (C) in Frage kommenden Siloxanoxyalkylen-Copolymere können beispielsweise aus halogensubstituierten Organopoly-



siloxanen, insbesondere Polydimethylsiloxanen und Alkalimetallsalzen von Polyoxyalkylen, z.B. Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolen hergestellt werden.

Bei diesen Siloxanoxyalkylen-Copolymeren handelt es sich um Polyäthersiloxane, welche zweckmässigerweise einen Trübungspunkt bei etwa 20 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C aufweisen. Der Glykolgehalt, bestehend aus Oxyäthylengruppen oder Oxyäthylen- und Oxypropylengruppen, ist vorteilhafterweise von 35 bis 85, vorzugsweise 40 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Gewicht des Polyäthersiloxans.

Eine bevorzugte Ausführungsform der fakultativen Komponente (C) ist demgemäss ein Blockpolymer aus einem Polydimethylsiloxan und Ethylenoxid oder einem Copolymer aus Ethylen- und Propylenoxid, das einen Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, insbesondere 25 bis 50°C, aufweist. Solche Blockpolymere bzw. Polyäthersiloxane können durch die wahrscheinliche Formel

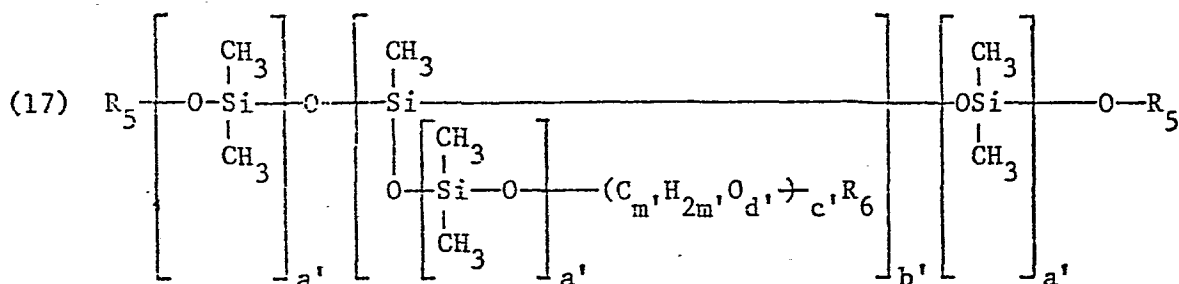


dargestellt werden, worin  $q$  3 bis 50, zweckmässigerweise 3 bis 25,  $r_1$  2 oder 3,  $r_2$  0 bis 15,  $t$  1 bis 25,  $x_1$  3 bis 10 und  $R_4$  Alkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, sind. Derartige Polyäthersiloxane sind z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 719 238 sowie in den US-Patentschriften 2 834 748, 3 389 160 und 3 505 377 beschrieben.

Weitere Polyäthersiloxane, welche als fakultative Komponente (C) verwendet werden können, entsprechen der wahrscheinlichen Formel





worin  $R_5$  und  $R_6$  je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl,  $a'$  1 bis 20,  $b'$  2 bis 20,  $c'$  2 bis 50,  $d'$  1 oder 2, vorzugsweise 1, und  $m'$  2 bis 5 bedeuten und wobei  $\text{C}_m \text{H}_{2m} \text{O}_d$  vorzugsweise Ethylenoxidgruppen oder Gemische aus Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen sind. Derartige Siloxanverbindungen sind in der deutschen Auslegeschrift 1 795 557 beschrieben.

Als handelsübliche fakultative Komponente (C), die wahrscheinlich der Formel (16) entspricht und einen Trübungspunkt von 32°C aufweist, eignet sich z.B. SILICONSURFACTANT L 546<sup>®</sup> (Handelsmarke, UNIONCARBIDE). Dieses Silikonprodukt wird vorzugsweise in Kombination mit Propylenglykol eingesetzt.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Hilfsmittel als polares Lösungsmittel (D) Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Ein solcher Zusatz dient dazu, die Löslichkeit der Präparation bei der Anwendung zu verbessern. Beispiele von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln sind aliphatische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkohole wie Methanol, Ethanol, die Propanole oder Isobutanol; Alkylenglykole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen wie Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Ether und Acetale wie Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril,  $\gamma$ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Tetramethylsulfon u.a.. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden. Bevorzugt sind Wasser oder Propylenglykol oder vor allem Gemische davon.



Die erfindungsgemässen Hilfsmittelzubereitungen können durch einfaches Verrühren der genannten Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) hergestellt werden. Unter Zugabe der Komponente (D), insbesondere Wasser, und gegebenenfalls auch einer Base, z.B. Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder niedere Alkanolamine, wie Monoäthanolamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin, werden sie als homogene, vorzugsweise klare Mischungen erhalten, die bei Raumtemperatur sehr gut lagerstabil sind.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittelgemische enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf das Gemisch,

15 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente (A)

2 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (B)

0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der Komponente (C)

0 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (D)

0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent einer Base.

Die neuen Formulierungen werden insbesondere als Egalisier- und Retardiermittel beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet. Sie erhöhen die Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in den Fasern und beschleunigen dadurch die Migration der Farbstoffe beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien. Sie erlauben somit, bei vollständiger Baderschöpfung eine einwandfreie Egalität und zudem eine Streifenfreiheit des Substrates zu erzielen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart des erfindungsgemässen Färbereihilfsmittels färbt bzw. bedruckt.

Die Einsatzmengen, in denen das erfindungsgemässe Färbereihilfsmittel den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 und 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes.



Als synthetische Polyamidfasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien und vor allem mit ausgeprägt dreidimensionalem Charakter (Pol- und Flormaterialien), wie Teppiche, die in Gegenwart des neuen Färbereihilfsmittelgemisches gefärbt werden können, sind z.B. solche aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 6,6), aus  $\epsilon$ -Caprolactam (Polyamid 6), aus  $\omega$ -Aminoundecansäure (Polyamid 11), aus  $\omega$ -Aminoönanthsäure (Polyamid 7), aus  $\omega$ -Aminopelargonsäure (Polyamid 8) oder aus Sebazinsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 6,10) zu erwähnen.

Die Polyamidfasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyamid/Wolle oder Polyamid/Polyester, verwendet werden.

Das Fasermaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsstadien vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe, Garn oder Stückware. Als Stückware seien insbesondere Bodenbeläge wie z.B. Teppiche, oder andere Heimtextilien wie Möbelbezugsstoffe, Vorhänge oder Wandverkleidungen, genannt. Die Färbung von Teppichmaterialien wie Velour- oder Schlingenflorteppichen aus synthetischem Polyamid ist bevorzugt.

Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit dem zu färbenden Material eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen. Bevorzugt sind die sogenannten sauren metallfreien Farbstoffe. Letztere enthalten vorzugsweise nur eine einzige Sulfonsäuregruppe.

Von Interesse sind auch die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom wie z.B. Kupfer, Nickel oder insbesondere Chrom.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Kobaltatom oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Disazofarbstoff und einen Monoazofarbstoff oder vorzugsweise zwei Monoazofarbstoffmoleküle enthalten. Die Azofarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder insgesamt eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisen.

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Farbstoffmischungen von mindestens 2 oder 3 anionischen Farbstoffen zur Herstellung egalier Dichromie- oder Trichromiefärbungen.

Die Menge der der Flotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbtiefe. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 g je Liter Flotte bewährt.

Die Färbebäder können Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate; Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure; organische Säuren, zweckmässig niedere, aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure und/oder Salze, wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat, Dinatriumphosphat, Dikaliumphosphat, Kaliumacetat oder Natriumacetat enthalten. Die Alkalien und Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel am Anfang 8 bis 8,5 und am Schluss 4,5 bis 6 beträgt.



Ferner können die Färbebäder noch die üblichen Elektrolyte, Dispergier-, Antischaum- und Netzmittel enthalten.

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:50. Man färbt zweckmässig bei einer Temperatur im Bereich von 40°C bis zum Siedepunkt. Ueberraschenderweise kann man die Färbung bei niedrigen Temperaturen in einem Bereich von 50 bis 85°C durchführen.

Vorzugsweise geht man mit dem Textilmaterial in eine Flotte ein, die eine Temperatur von 15 bis 25°C und einen pH-Wert von 7,5 bis 8,5 aufweist. Danach gibt man die Farbstoffe und das erfindungsgemässe Hilfsmittelgemisch zu und behandelt das Material 5 bis 15 Minuten bei 15 bis 25°C. Alsdann steigert man die Temperatur langsam auf 60°C und färbt 30 bis 60 Minuten bei dieser Temperatur. Daraufhin senkt man den pH-Wert des Bades auf 5-6 und färbt weiter 10 bis 20 Minuten bei 60°C. Am Schluss wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet. Das erfindungsgemässe Färbeverfahren kann auch so durchgeführt werden, dass man das Färbegut zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch 10 bis 15 Minuten bei 20 bis 25°C behandelt und anschliessend färbt.

Das Färben des synthetischen Polyamidfasermaterials kann auch nach einem Druck- oder Klotzverfahren durchgeführt werden. Dabei wird die gegebenenfalls verdickte Druckpaste bzw. Flotte, welche Farbstoff, erfindungsgemässe Hilfsmittelzubereitung, Säure sowie eventuell weitere Zusätze enthält, auf die Faser gedruckt oder geklotzt, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C. Das geklotzte oder bedruckte Fasermaterial kann einer Hitzebehandlung unterworfen werden, wie z.B. Dämpfen. Vorzugsweise wird es jedoch mit einer Plastikfolie verpackt und bei 50 bis 60°C während 45 bis 120 Minuten gelagert.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man auf synthetischem Polyamidfasermaterial gleichmässige und farbkraftige Ausfärbungen, die sich auch durch gute Reibechtheiten und Farbausbeuten auszeichnen. Zudem werden die anderen Echtheiten der Färbungen z.B. Lichtechtheit durch den Einsatz der erfindungsgemässen Mischung nicht negativ beeinflusst.

Insbesondere stellt das erfindungsgemässe Verfahren ein stark energiesparendes Färbesystem dar, bei dem synthetisches Polyamidfasermaterial bei einer niedrigen Temperatur von 50 bis 85°C gefärbt werden kann und eine vollständige Erschöpfung des Färbebades erreicht wird.

Somit kann die Flotte für weiteres Färben eingesetzt werden, so dass in Bezug auf Wasser, Energie, Zeit und Chemikalien beträchtliche Einsparungen erzielt werden. Daneben wird ein bedeutender ökologischer Fortschritt erreicht. Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich nicht nur durch die ökonomischen und ökologischen Vorteile aus, sondern es wird zudem durch die schonende Färbeweise eine Qualitätsverbesserung des Färbematerials erzielt.

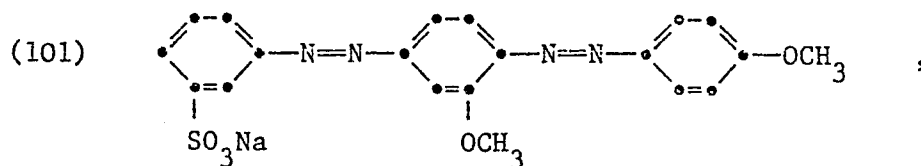
In den nachfolgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

10 g eines Polyamid-6,6-Teppiches mit Polypropylenrücken werden zu einer Flotte gegeben, welche

0,075 g Ameisensäure 85%ig,

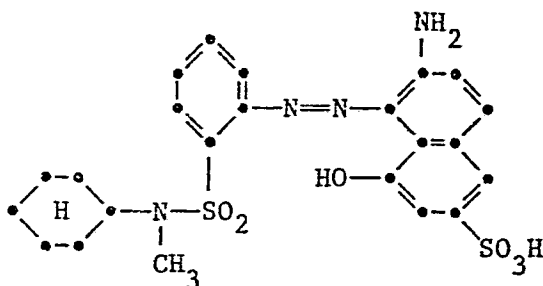
0,035 g eines gelben Farbstoffes der Formel



0,024 g eines roten Farbstoffes der Formel

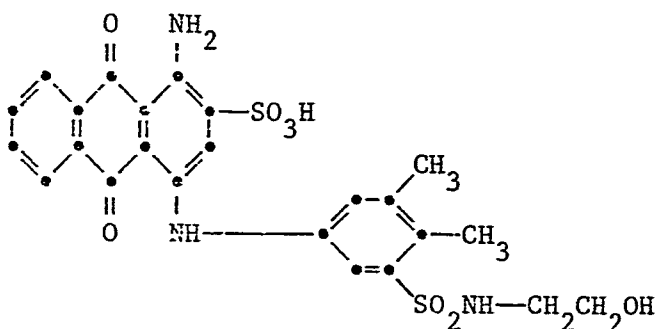


(102)



0,03 g eines blauen Farbstoffes der Formel

(103)



0,2 g einer Hilfsmittelzubereitung (1), bestehend aus  
 36% Dodecylbenzolsulfonsäure  
 2,8% der quaternären Ammoniumverbindung der Formel (6)  
 1% eines Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A) mit  
 einer Viskosität von 1200 mPas bei 20°C und einem  
 Trübungspunkt bei 32°C,  
 10% Propylenglykol  
 7% Monoethanolamin  
 43,2% Wasser

in 400 ml Wasser enthält. Danach heizt man das Bad auf 40°C und erhöht die Temperatur im Verlaufe von 60 Minuten auf 60°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Alsdann wird das Bad abgekühlt und der Teppich gespült und getrocknet.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte Färbung.

## Beispiel 2

Auf einer Teppichhaspelkufe mit Dosiereinrichtungen für Natronlauge und Schwefelsäure werden 100 kg Polyamid-6,6-Teppich in 3000 l Wasser bei 20°C auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Danach werden der Flotte folgende Zusätze zugegeben:

- 2500 g der Hilfsmittelzubereitung (1)
- 200 g eines gelben Farbstoffes der Formel (101)
- 300 g eines roten Farbstoffes der Formel (102) und
- 100 g eines blauen Farbstoffes der Formel (103).

Man lässt die Teppichware 15 Minuten bei 20°C zirkulieren und steigert die Temperatur im Verlaufe von 40 Minuten auf 60°C. Alsdann färbt man 30 Minuten bei dieser Temperatur und senkt während 40 Minuten durch Zudosierung von Schwefelsäure den pH-Wert des Bades auf 5. Hierauf färbt man noch 15 Minuten bei 60°C und bei einem pH-Wert von 5. Anschliessend wird die Färbeflotte abgekühlt und der Teppich gespült und fertiggestellt.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte Färbung. Die Baderschöpfung ist praktisch vollständig, so dass im gleichen Färbebad der nächste Teppich gefärbt werden kann.

Egale und farbstarke Färbungen erhält man auch, wenn in den Beispielen 1 und 2 anstelle der angegebenen Hilfsmittelzubereitung (1) jeweils die gleiche Menge folgender weiterer Zubereitungen (2) und (3) eingesetzt wird.

(2) Zubereitung, bestehend aus

- 25% Dodecylbenzolsulfonsäure
- 10% der quaternären Ammoniumverbindung der Formel (6)
- 1% des Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A)
- 5% Propylenglykol
- 7% Natriumhydroxidlösung 30% und
- 52% Wasser;

- (3) Zubereitung, bestehend aus
- 36% Dodecylbenzolsulfonsäure
  - 2,8% der quaternären Ammoniumverbindung der Formel (6)
  - 1% des Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A)
  - 10% Diethanolamin und
  - 50,2% Wasser.

### Beispiel 3

Auf einer Teppichhaspelkufe mit Dosiereinrichtungen für Natronlauge und Schwefelsäure werden 100 kg Polyamid-6,6-Teppich in 3000 l Wasser bei 20°C auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Hierauf werden der Flotte folgende Zusätze zugegeben:

2500 g einer Hilfsmittelzubereitung (4), bestehend aus

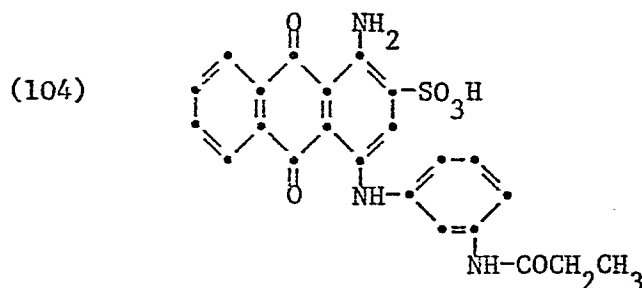
- 36 % Dodecylbenzolsulfonsäure,
- 3 % der quaternären Ammoniumverbindung der Formel (7)
- 10 % Propylenglykol und
- 51 % Wasser

300 g eines gelben Farbstoffes der Formel (101)

400 g eines roten Farbstoffes der Formel (102)

und

150 g eines blauen Farbstoffgemisches (1:1) bestehend aus einem Farbstoff der Formel (103) und einem Farbstoff der Formel



Man lässt die Teppichware 15 Minuten bei 20°C zirkulieren und steigert die Temperatur im Verlaufe von 40 Minuten auf 60°C, alsdann färbt man 30 Minuten bei dieser Temperatur und senkt während 40 Minuten durch Zudosierung von Schwefelsäure den pH-Wert des Bades auf 5. Danach

färbt man nach 15 Minuten bei 60°C und bei einem pH-Wert von 5. Anschliessend wird die Färbeflotte abgekühlt und der Teppich gespült und fertiggestellt.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte Färbung. Die Baderschöpfung ist praktisch vollständig, so dass im gleichen Färbebad der nächste Teppich gefärbt werden kann.

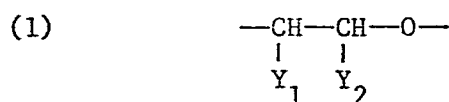
Eine egale und farbstarke Färbung erhält man, wenn im Beispiel 3 anstelle der Hilfsmittelzubereitung (4) die gleiche Menge einer Zubereitung (5), bestehend aus

36 % Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure, Natriumsalz  
18 % der quaternären Ammoniumverbindung der Formel (8)  
10 % Propylenglykol und  
36 % Wasser  
eingesetzt wird.

"
   
PATENTANSPRÜCHE

---

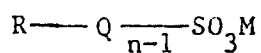
1. Färbereihilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens
  - (A) ein Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat oder Alkyl-naphthalinsulfonat, dessen geradkettige oder verzweigte Alkylkette 3 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und
  - (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykolätherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykolätherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt, enthält.

2. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat enthält.
3. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (D) ein polares Lösungsmittel enthält.
4. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusammen enthält.
5. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine anionaktive Verbindung der

Formel



ist, worin

R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 22, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,

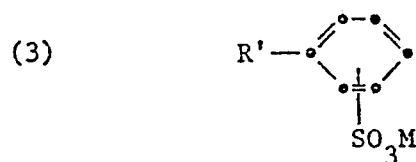
Q einen Phenyl- oder Naphthylrest,

M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation und

n 1 oder 2

bedeuten.

6. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine anionaktive Verbindung der Formel



ist, worin

R' einen Alkylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet und

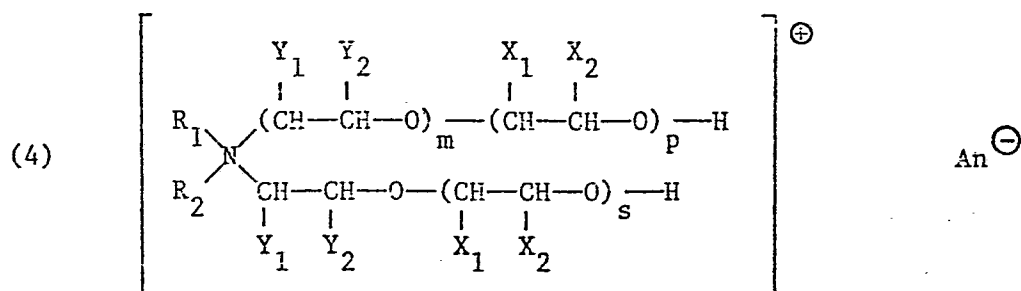
M die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat, und insbesondere Natrium, Kalium oder Ammonium

darstellt.

7. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung ist, welche durch Umsetzung eines aliphatischen Mono-, Di- oder Triamins, dessen aliphatischer Rest 10 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, mit 1 bis 2 Äquivalenten Styroloxid und 1 bis 45 Äquivalenten eines Alkylenoxides und anschliessende Quaternisierung mit einem Quaternisierungsmittel hergestellt wird.

8. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel





ist, worin

- $\text{R}_1$  Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{R}_2$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbamoylmethyl oder Benzyl, vorzugsweise Methyl,  
 von  $\text{Y}_1$  und  $\text{Y}_2$  eines Wasserstoff und das andere Phenyl,  
 von  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  eines Wasserstoff oder Methyl und das andere Wasserstoff,  
 $\text{An}^{\ominus}$  das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, insbesondere einer Mineralsäure oder einer starken organischen Sulfonsäure,  
 $m$  0 oder 1 und  
 $p$  und  $s$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $p + s$  2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 25 beträgt.

9. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (4)

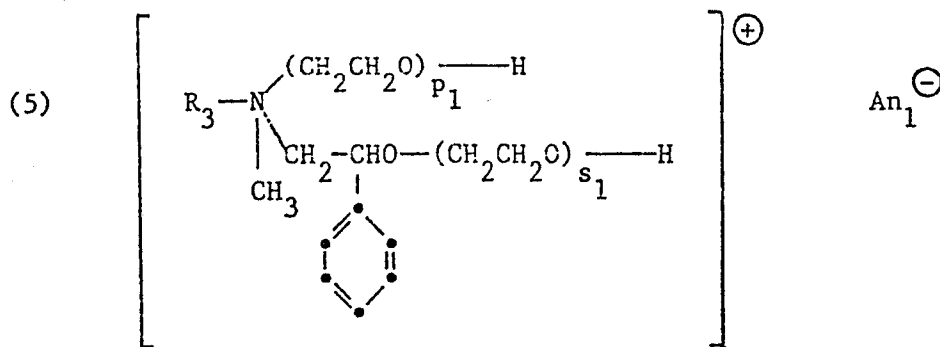
- $\text{R}_1$  Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  
 $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  Wasserstoff und  
 $m$  0

sind und die Summe von  $p + s$  5 bis 20 beträgt.

10. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

(Aa) Dodecylbenzolsulfonsäure und

(Bb) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



ist, worin

$\text{R}_3$  Octadecyl oder Octadecenyl und  
 $\text{An}_1^-$  das Chlorid-, Bromid-, Methansulfonat- oder Ethansulfonation  
 bedeuten und

die Summe von  $\text{p}_1 + \text{s}_1$  15 bis 25 beträgt.

11. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) ein Polyethersiloxan mit einem Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C, vorhanden ist.

12. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) Wasser, Propylenglykol oder ein Gemisch davon vorhanden ist.

13. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das gesamte Gemisch,

15 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente (A),

2 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (B),

2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der Komponente (C),

0 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (D)

und

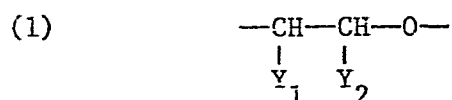
0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent einer Base  
 enthält.

14. Verwendung des Färbereihilfsmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfaser-materialien mit anionischen Farbstoffen.



15. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamidfasermaterial mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart eines Hilfsmittels, das mindestens

- (A) ein Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat oder Alkyl-naphthalinsulfonat, dessen geradkettige oder verzweigte Alkylkette 3 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, und
- (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykolätherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykolätherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt, enthält, färbt bzw. bedruckt.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbebad am Anfang einen pH-Wert von 8 bis 8,5 und am Schluss von 4,5 bis 6 aufweist.

17. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Färbevorgang die Färbeflotte unter Zugabe eines weiteren anionischen Farbstoffes und der übrigen Zusätze beliebig erneut eingesetzt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0074923

Nummer der Anmeldung

EP 82 81 0370

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                |                                           |                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                            | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>DE-A-2 633 615 (BAYER)<br><br>* Ansprüche 1-3,7,8; Seiten 4-6; Seiten 8-11; Beispiele 1-3 *                                                                                                             | 1,3,5<br>6,12,<br>14,15                   | D 06 P 1/62<br>D 06 P 1/607//<br>D 06 P 3/24 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>DE-A-1 919 120 (GEIGY)<br><br>* Ansprüche 1-4,6-8; Seite 1, Absatz 2 - Seite 2, Absatz 1; Seite 2, letzter Absatz - Seite 5; Beispiele 1-5,13,14 *                                                      | 1,3,5<br>7-9,12<br>,14,15                 |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>EP-A-0 030 919 (CIBA-GEIGY)<br>* Ansprüche 1,2,4,8,16,19,20; Seite 2, letzter Absatz - Seite 3; Seite 7, 2. Hälfte; Seite 9, 1. Hälfte; Seite 13, letzter Absatz - Seite 17, Absatz 3; Beispiele 1-10 * | 1-15                                      |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>DE-A-1 920 357 (SANDOZ)<br><br>* Ansprüche 4,6; Seite 2, Absatz 2 - Seite 6; Seite 7, 2. Hälfte; Beispiel 1 *                                                                                           | 1,3,5<br>6,12,<br>14,15                   | D 06 P                                       |
| --- -/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                |                                           |                                              |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                |                                           |                                              |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                | Abschlußdatum der Recherche<br>02-12-1982 | Prüfer<br>DEKEIREL M.J.                      |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |                                                                                                                                                                                                                |                                           |                                              |



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |                                           | Seite 2                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                              | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> ) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | DE-A-2 360 632 (SOPROSOIE)<br><br>* Ansprüche 1,4-7,10-13; Seite 5, Absätze 2,3; Seite 7, Absatz 1; Beispiele 1,2 *<br><br>----- | 1,3,5,6,12,14-16                          |                                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                  |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                  |                                           |                                                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                  |                                           |                                                       |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                  | Abschlußdatum der Recherche<br>02-12-1982 | Prüfer<br>DEKEIREL M.J.                               |
| <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/><br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> |                                                                                                                                  |                                           |                                                       |