

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83104004.3

51 Int. Cl.³: **C 07 C 93/04**
D 06 P 1/66

22 Anmeldetag: 23.04.83

30 Priorität: 29.04.82 IT 2100282

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 09.11.83 Patentblatt 83/45

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: Approvvigionamenti Industriali
 Chimici-A.I.C. S.p.A.
 Strada Pianezza 313
 I-10151 Turin(IT)

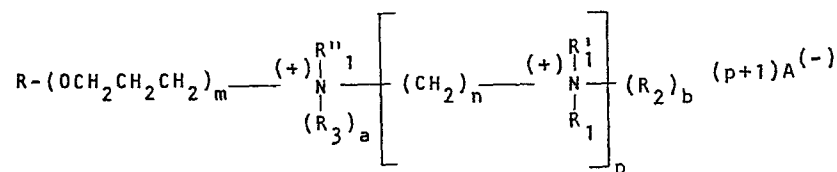
72 Erfinder: Cagnino, Francesco, Dr.
 Via Barbi Cinti, 4
 I-10151 Venaria (Torino)(IT)

72 Erfinder: Levis, Marco
 Via Duchessa Jolanda, 34
 I-10151 Torino(IT)

74 Vertreter: Reuter, Johann-Heinrich, Dr. et al,
 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Zentrale
 Patentabteilung Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

54 Quartäre Alkoxyalkylammoniumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

57 Neue quartäre Alkoxyalkylammoniumverbindungen der Formel 1



worin R C₈-C₂₀- vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₂₀,
 vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkenyl,

R₁, R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können,
 Methyl, Ethyl oder Benzyl und mindestens einer der Reste R₁,
 R₂ und R₃ eine Gruppe der Formel -(C₅H₂₅O)_xH,

R₂ und R₃ die gleich oder verschieden sein können,
 Methyl, Ethyl oder Benzyl,

a 0 oder 1, b 0 oder 1, wobei entweder a oder b = 1 sein
 muß, m 0 oder 1, n 2 oder 3, p 1, 2 oder 3, S 2 oder 3 x 1, 2, 3
 oder 4

und X ein Halogen-, Methosulfat-, Ethosulfat- oder Metho-
 phosphat-Ion bedeuten. Diese Verbindungen werden einge-
 setzt als Retarder und Egalisierungsmittel beim Färben von
 Fasern aus Polyacrylnitril und sauer modifiziertem Polyester.

APPROVVIGIONAMENTI INDUSTRIALI CHIMICI-A.I.C. S.p.A.

Quartäre Alkoxyalkylammoniumverbindungen, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung.

Man weiß, daß die Färbung von Polyacrylnitrilfasern und von anionisch modifizierten Polyesterfasern mit kationischen oder basischen Farbstoffen in starkem Maße von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Farbstoffe auf die Faser aufziehen.

5

Es ist außerdem bekannt, daß man in diesen Fällen für gewöhnlich nur dann gleichmäßige Färbungen erhält, wenn sie in Gegenwart von Egalisierungsmitteln durchgeführt werden, die unter dem Ausdruck "Retarder" bekannt sind. Tatsächlich ist es so, daß in Abwesenheit von Retardern das Aufziehen der Farbstoffe (oder die Färbegeschwindigkeit) sehr rasch und demzufolge unregelmäßig ist. Der Einsatz von Retardern erlaubt es, die Aufziehgeschwindigkeit der Farbstoffe herabzusetzen, was eine regelmäßigere und gleichmäßige Färbung bewirkt.

10

15

Für gewöhnlich unterscheidet man permanente und temporäre Retarder. Die permanenten Retarder sind normalerweise sehr wirksam. Sie verbinden sich in Konkurrenz zu den Farbstoffen fest mit den Fasern. Sie werden deshalb nur in niedrigen Konzentrationen eingesetzt und ihre Menge muß genau berechnet werden, indem man den Sättigungsfaktoren der Farbstoffe und der Faser Rechnung trägt (wahre technische Äquivalente). Dieser Typ von Retardern weist den Nachteil auf, daß er im Fall einer Überdosierung nicht eine vollständige Baderschöpfung der Farbstoffflotte erlaubt oder daß er die Überfärbung von bereits gefärbter Ware aus Polyacrylnitrilfasern oder anionisch modifizierten Polyesterfasern in den Fällen erschwert, in denen eine weitere, nachfolgende Färbung notwendig ist. Die vorgenannten permanenten Retarder bestehen im allgemeinen aus quaternären Ammoniumsalzen, von denen das bekannteste das Lauryldimethyl-Benzylammoniumchlorid ist.

20

25

30

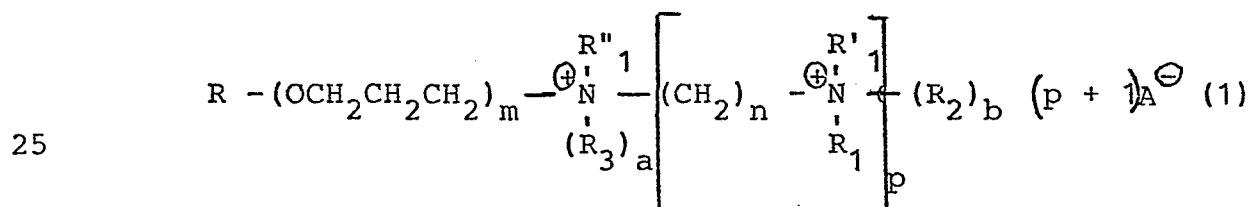
Die temporären Retarder bestehen dagegen aus verschiedenen Produkten, die eine weniger ausgeprägte ionische Ladung als die vorgenannten aufweisen. Deshalb verbinden sich die temporären Retarder mit der Faser auf mehr labile Art.

- 5 Ihre Verbindung mit den aktiven Gruppen der Faser ist derart, daß sie vom Farbstoff verdrängt werden können, da dieser stärker ausgeprägte ionische Eigenschaften besitzt. Mit anderen Worten, im Gegensatz zu den permanenten Retardern blockieren die temporären Retarder die aktiven
- 10 Zentren der Faser nur in geringerem Maße. Wie bekannt ist, werden die temporären Retarder in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt und können für sich allein nicht eine völlige Gleichmäßigkeit der Färbung unter allen Applikationsbedingungen garantieren.

15

Es stellte sich daher die Aufgabe, neue Produkte zu entwickeln, die in sich gleichzeitig die Vorteile der beiden Retardertypen vereinigen, ohne deren Nachteile aufzuweisen.

- 20 Gegenstand der Erfindung sind somit neue quartäre Alkoxyalkylammoniumverbindungen der Formel 1



worin R C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkenyl,

R₁, R'₁ und R''₁, die gleich oder verschieden sein können,

- 30 Methyl, Ethyl oder Benzyl und mindestens einer der Reste

R₁, R'₁ und R''₁ eine Gruppe der Formel -(C_SH₂O)_xH,

R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können, Methyl, Ethyl oder Benzyl,

a 0 oder 1, b 0 oder 1, wobei entweder a oder b = 1 sein

- 35 muß, m 0 oder 1, n 2 oder 3, p 1, 2 oder 3, s 2 oder

3, x 1, 2, 3 oder 4 und A ein Halogen-, Methosulfat-,

Ethosulfat- oder Methophosphat-Ion bedeuten.

Als Alkylgruppen unter der Bedeutung von R seien beispielsweise folgende genannt:

Decyl, Undecyl-(1), Undecyl-(4), Dodecyl-(1), Tridecyl-(1), Tetradecyl-(1), Tetradecyl-(6), Pentadecyl-(1), Hexadecyl-(8), Heptadecyl-(1), Heptadecyl-(9), Octadecyl-(1) oder Stearyl, Monodecyl-(1), 5-Propyl-decyl-(1), 3-Propyltridecyl-(1) und Eicosyl. Beispiele ungesättigter aliphatischer Gruppen (C_8-C_{20}), dargestellt durch R in der obigen Formel, sind die folgenden:

Decen(1)-yl, Decen-(9)-yl, Dodecen-(9)-yl(1), Hexadecen-(9)-yl(1), Octadecen-(6)-yl(1), Octadecen-(9)-yl(1) und Octadecen(11)-yl(1). Bevorzugte Reste R sind: Decyl, Dodecyl-(1), Tridecyl-(1), Tetradecyl-(1), Hexadecyl-(1), Stearyl und Decen-(1)-yl.

15

Bevorzugt sind auch solche Reste R, die sich von natürlich vorkommenden Fetten ableiten, wie etwa Talgfett-alkyl, Kokosfett-alkyl, Sojaöl-alkyl, Palmöl-alkyl oder ähnliche. Da diese natürlich vorkommenden Fette Gemische darstellen aus Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge, ist der Rest R in diesen Fällen dann entsprechend ein Gemisch von Alkyl- bzw. Alkenylgruppen mit unterschiedlicher Kettenlänge.

20

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung umfassen die Ausdrücke "Produkt der Formel (1)", "Retarder und/oder Egalisiermittel der Formel (1)", "Produkt der vorliegenden Erfindung", und "Retarder und/oder Egalisiermittel der vorliegenden Erfindung" sowohl eine einzelne unter die Formel (1) fallende Verbindung, als auch eine Mischung von zwei oder mehr Verbindungen der Formel (1), wie auch aus den Beispielen hervorgeht.

30

Die Retarder und/oder Egalisiermittel der vorliegenden Erfindung sind imstande, die Faser ausreichend genug zu blockieren, um ein normales Aufziehen des Farbstoffes zu garantieren. Zur gleichen Zeit sind sie imstande, sich

35

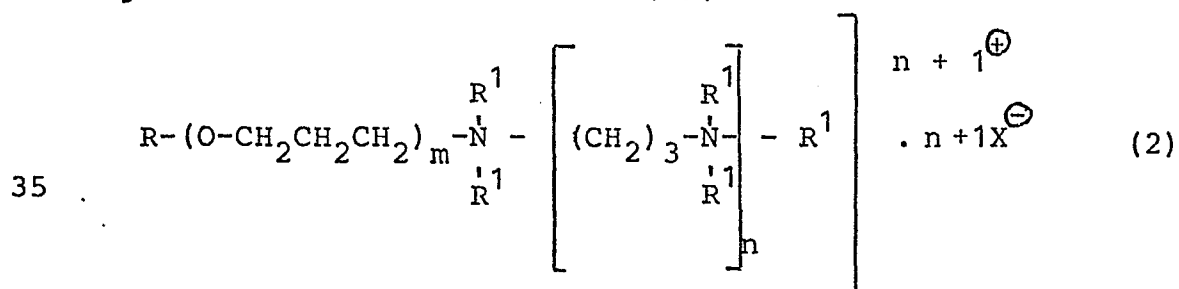
- langsam von der Faser zu lösen, wenn in der Färbeflotte ein Überschuß an Farbstoff auftritt oder bei einer zufälligen Überdosierung des Retarders und/oder Egalisierungsmittels. Die Anwendung des neuen Retarders und/oder
- 5 Egalisierungsmittels bei der Färbung von Polyacrylnitrilfasern und anionisch modifizierten Polyesterfasern geschieht nach den Methoden, wie sie allgemein bekannt sind bei permanenten Retardern.
- 10 Die optimale Menge der der Färbeflotte beizufügenden Retarder und/oder Egalisierungsmittel ist so zu berechnen, daß man die Sättigungsfaktoren der zu färbenden Faser und der eingesetzten Farbstoffe berücksichtigt, wie es dem Fachmann auf diesem Gebiet allgemein bekannt ist. Wenn dem
- 15 Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung außer den Retardern und/oder Egalisierungsmitteln der Formel 1 auch Retarder bekannten Typs zugesetzt werden, sollen diese letzteren immer in geringerer Menge den erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber vorhanden sein.
- 20 Das zu färbende Material, das aus Polyacrylnitril- oder anionisch modifizierten Polyesterfasern besteht, kann in unterschiedlichen Bearbeitungsstadien vorliegen, wie z.B. als Garn, Tops (spezielle Schnitte des Garns), Tows (spezielle Schnitte des Gewebes), Stoff oder Wirkgewebe. Die
- 25 wäßrige Färbeflotte enthält die notwendige Menge an Farbstoff, Elektrolyten, eventuellen Zusatzstoffen (Netzmittel, Schäumungshemmer und ähnliche) und eine Menge an Retardern und/oder Egalisierungsmitteln der Formel 1. Die jeweiligen Mengen hängen ab vom Sättigungsfaktor der Faser, des Farbstoffs oder der Farbstoffe, der Substantivität des Farbstoffs oder der Farbstoffe und der Charakteristik der benützten Färbeanlagen. Das Flottenverhältnis liegt für
- 30 gewöhnlich zwischen 1:1 und 1:200, vorzugsweise zwischen
- 35 1:2 und 1:40.

Dank ihrer guten Löslichkeit können die Retarder und/oder

Egalisiermittel der Erfindung direkt der Färbeflotte zugegeben werden. Die Färbeflotte wird unter Bewegung auf eine Temperatur zwischen 80 und 110°C erhitzt und zwar solange, daß eine vollkommene Erschöpfung des Farbstoffs
 5 garantiert ist. Dieser Zeitraum liegt für gewöhnlich zwischen 20 und 120 Minuten. Die Menge an Retardern und/oder Egalisiermitteln beträgt in der Regel zwischen 0,1 und 4 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Material. Der pH-Wert der Färbeflotte wird auf Werte zwischen 1 und 7,
 10 vorzugsweise zwischen 3 und 6 eingestellt.

Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhält man vollkommen gleichmäßige Färbungen bei optimaler Erschöpfung der Färbeflotte. Es ist außerdem möglich, Überfärbungen durchzuführen oder eine vollständige Erschöpfung der Färbeflotte zu erreichen, auch in Fällen von zufälligen Überdosierungen des Retarders und/oder Egalisiermittels. Diese Überdosierung darf jedoch nicht die zur vollkommenen Sättigung der Faser notwendige Menge
 15 um mehr als 30 - 50 % überschreiten. Es ist noch hervorzuheben, daß, wenn man Farbstoffe benützt, die nur in geringem Ausmaß substantiv sind, die Konzentration des Retarders und/oder Egalisiermittels in der Färbeflotte vermindert werden kann, um zu lange Färbezeiten zu vermeiden.
 25

Die DE-OS 2 633 138 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung gleicher Färbungen auf Polyacrylnitril- oder sauremodifizierten Polyesterfasern, indem man dieses Material
 30 mit basischen Farbstoffen behandelt unter Verwendung von Egalisiermitteln der Formel (2),



worin

R einen aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Rest mit 10 - 20 Kohlenstoffatomen,

R^1 im statistischen Mittel 0 - 20 % Wasserstoff und

5 100 - 80 % Methyl oder Äthyl,

$X^\ominus$ ein Äquivalent eines Anions,

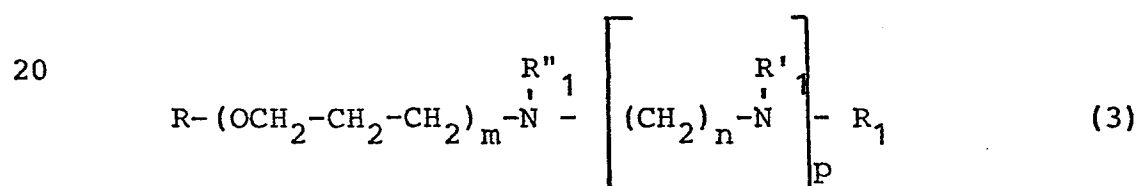
n die Zahlen 1 oder 2 und m die Zahlen 0 oder 1 darstellen.

Diese Produkte sind aber temporäre Retarder mit den dieser Klasse von Retardern eigenen Nachteilen. In den folgenden

10 Beispielen 9, 10 und 11 werden einige typische Vertreter dieser Retarder den Retardern und/oder Egalisierungsmitteln dieser Erfindung gegenübergestellt.

Die Retarder und/oder Egalisierungsmittel der vorliegenden

15 Erfindung können hergestellt werden wie in "Cationic Surfactants", edited by Eric Jungermann, Marcel Dekker Inc., New York (1970), S. 29 beschrieben. Zu diesem Zweck werden Verbindungen der Formel (3)



mit Alkylierungsmitteln umgesetzt. Die Umetzung erfolgt

25 in einem wäßrigen Mittel oder in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Alkali. Beispiele von zweckmäßigen organischen Lösungsmitteln sind niedere aliphatische Alkohole, Äther, vor allem zyklische Äther, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan und Benzolderivate, wie Benzol, 30 Toluol, Xylol und chlorierte Benzole. Als Alkalien kann man vor allem Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate nennen. Vorzugsweise arbeitet man in einem wäßrigen Medium in Gegenwart von Natriumhydroxyd.

35 Bevorzugte Alkylierungsmittel sind Methyl- bzw. Äthylhalogenide, vorzugsweise Chlorid, Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat oder Trimethyl- oder Triäthylphosphat. Die Alkylierungs-

reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 55 und 100°C durchgeführt, vorzugsweise zwischen 80 und 95°C. Wenn man eine vollständige Quaternierung wünscht, ist es zweckmäßig, einen Überschuß an Alkylierungsmitteln einzusetzen. Nach der Alkylierung kann man aus dem Reaktionsgemisch durch Abdampfen den Überschuß an Alkylierungsmitteln entfernen, z.B. wenn man Alkylhalogenide einsetzt. Es ist auch möglich, bei der Alkylierung, z.B. mit Alkylhalogeniden, unter Druck solange Alkylierungsmittel zuzusetzen, bis sich im Reaktionsgefäß bei der Reaktionstemperatur der Dampfdruck des Alkylierungsmittels einstellt. Wenn man dagegen keine vollständige Quaternierung wünscht, kann man auch mit einem Unterschluß an Alkylierungsmitteln arbeiten. In diesem Fall erhält man Verbindungen der Formel (1), wobei entweder a oder b = 0 ist. Die bei der Alkylierung eingesetzte Alkalimenge ist der Menge des verbrauchten Alkylierungsmittels zumindest äquivalent und im allgemeinen arbeitet man mit einem geringen Alkaliüberschuß. Nach Beendigung der Alkylierungsreaktion neutralisiert man den Alkaliüberschuß durch eine Säurezugabe. Die folgenden Beispiele dienen dazu, die Erfindung besser zu veranschaulichen. Wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, handelt es sich bei den Teilen um Gewichtsteile.

25 Beispiel 1

N'-Alkyl-N',N"-trihydroxyäthyl-N'-N"-dibenzylpropylen-diammoniumchlorid

30 448 Teile (Mole) N'-Alkyl-N'-N"-trihydroxyäthylpropylen-diamin ("Alkyl" ist eine vom hydrierten Talg abgeleitete lineare aliphatische Kette, die eine Mischung von Octadecyl-, Hexadecyl-, Tetradecylresten darstellt) werden bei 85°C mit 100 Teilen Wasser und 65 Teilen 30 %igem Natriumhydroxyd versetzt, um so eine homogene Paste zu bilden. Zwischen 60 - 95°C, vorzugsweise zwischen 80 - 85°C werden langsam 252 Teile Benzylchlorid zugegeben.

Die Reaktion ist exothermisch und die Zugabe des Benzylchlorids muß daher so eingestellt werden, daß die Temperatur nicht 95 - 98°C übersteigt, um eine durch das Kochen des Wassers bei 100°C verursachte Schaumbildung zu vermeiden. Man arbeitet am besten in einem Reaktionsgefäß mit einem Rückflußkühler. Es ist auch möglich, in einer geschlossenen Apparatur unter leichtem Druck zu arbeiten. Der pH-Wert muß zwischen 2 und 7, vorzugsweise zwischen 4 und 7 gehalten werden. Die Reaktion wird beendet durch Erhitzen auf 80 - 100°C, besser zwischen 90 - 98°C, bis zum gänzlichen Verschwinden des Benzylchlorids. Man erhält so 680 - 690 Teile des gewünschten Produkts bei einer Konzentration von 100 Gew.-%, das Produkt weist einen Schmelzpunkt von 80 - 95°C auf.

15

Beispiel 2

N'-Dodecyl-N'-N"-trihydroxyäthyl-N'-N"-di-benzylpropylen-diammoniumchlorid

20

Wie in Beispiel 1 beschrieben werden zu 374 Teilen (1 Mol) N'-Dodecyl-N'-N"-trihydroxyäthylpropylendiamin bei 80°C 1200 Teile Wasser und 65 Teile 30 %iges Natriumhydroxyd zugegeben, um eine homogene Paste zu bilden. 252 Teile Benzylchlorid (2 Mole) werden zwischen 60 - 95°C, vorzugsweise zwischen 80 - 90°C zugegeben und bei einer Temperatur von 95 - 98°C (exotherm) wird der pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen 1 und 7, vorzugsweise zwischen 4 und 7 gehalten. Zur Vervollständigung der Reaktion destilliert man 250 Teile Wasser ab, wodurch ca. 10 Teile von Benzylalkohol, das sich im Verlauf der Reaktion gebildet hatte, entfernt werden.

30

Man erhält ca. 1640 Teile flüssiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 38 %.

35

Beispiel 3

Gemisch aus N'-Octadecenyl-N'-N"-trihydroxyäthyl-N'-N"-di-
benzylpropylendiammoniumchlorid, N'-Octadecenyl-N'-N"-
5 trihydroxyäthyl-N'-monobenzylpropylenammoniumchlorid
und N'-Octadecenyl-N'-N"-trihydroxyäthyl-N"-monobenzyl-
propylenammoniumchlorid.

Wie in Beispiel 2 beschrieben werden zu 456 Teilen (1 Mol)
10 N'-Octadecenyl-N'-N"-trihydroxyäthyl-propylendiamin bei
60 - 90°C, vorzugsweise bei 70 - 80°C 1200 Teile Wasser
und 60 Teile 30 %iges Natriumhydroxyd zugegeben, um so
eine homogene Paste zu bilden. Zwischen 50 - 95°C, vor-
zugsweise zwischen 80 - 90°C werden dann 189 Teile (1,5
15 Mole) Benzylchlorid zugegeben (exothermische Reaktion).
Zur Vervollständigung der Reaktion werden 200 Teile Was-
ser abdestilliert, die 8 - 10 Teile Benzylalkohol ent-
halten, der sich im Verlauf der Reaktion gebildet hat.
Man erhält ca. 1697 Teile einer wässrigen Lösung mit
20 einem Gehalt des Reaktionsproduktes von 38 %.

Beispiel 4

10 g Polyacrylnitrilgarn werden für 60 Minuten in 400 cc
25 Wasser gekocht, das in Lösung 0,25 g/l des Handelsfarb-
stoffes Basic Red 18 C.J. Nr. 11085, 0,25 g/l des Re-
tarders aus Beispiel 1 und 1 g/l Essigsäure enthält.

Man erhält eine vollkommen gleichmäßige Färbung und die
30 Erschöpfung des im Bad vorhandenen Farbstoffes ist langsam
und graduell, während die gleiche Behandlung in Abwesen-
heit des Retarders zu einer ungleichmäßigen Färbung und
zu einer schnellen Erschöpfung des Färbebades führt.

35 Beispiel 5

Man wiederholt das in Beispiel 4 beschriebene Verfahren,

indem man die Kochzeit auf 90 Minuten verlängert und die Konzentration des Retarders auf 0,35 g/l erhöht.

5 Man erhält eine vollkommen gleichmäßige Färbung von gleicher Intensität wie die in Beispiel 4 erzielte.

10 Wenn man anstelle des erfindungsgemäßen Retarders und/oder Egalisierungsmittels äquivalente Mengen eines kationischen Retarders vom bekannten Typ, bestehend aus Dodecyl-N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, einsetzt, führt dies zu einer Färbung in helleren Tönen und zu einer ungenügenden Erschöpfung des in der Färbeflotte vorhandenen Farbstoffs.

Beispiel 6

15

100 kg Polyacrylnitrilfasern mit einem Sättigungsfaktor von 2,1 werden in einer kastenförmigen Anlage in 2000 Liter Färbeflotte gefärbt, die 2 kg Essigsäure, 1 kg Farbstoff C.I. Basic Blue 69 von sehr hoher Substantivität und 3,27 kg des Retarders der vorliegenden Erfindung in 20 38 %iger Lösung, zubereitet nach Beispiel 2, gemäß der folgenden Kalkulation enthält:

25	- Faktor des Farbstoffs	=	0,3	
	- Faktor der Faser	=	2,1	
	- Freier zu sättigender Faktor	=	$2,1 - 0,3$	= 1,8
	- Faktor des Retarders	=	0,55	
	- einzusetzende Quantität des Retarders	=	$1,8 : 0,55$	= 3,27 kg

30

Die bei einer Kochzeit von 45 Minuten durchgeführte Färbung führt zu einer graduellen und vollständigen Erschöpfung der Färbeflotte und zu einer vollkommen gleichmäßigen Blaufärbung der Faser.

Beispiel 7

10 g Polyacrylnitrilfasern werden für 30 Minuten in 400 cc kochendem Wasser behandelt, die in Lösung 0,5 g/l des
5 Farbstoffes C.I. Basic Yellow 11, Nr. 48055, 0,25 g/l des Retarders der vorliegenden Erfindung, zubereitet gemäß Beispiel 1 und 1 g/l Essigsäure enthalten.

Auf analoge Weise, aber mit dem äquivalenten Gewicht an
10 Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid behandelt man 10 g der gleichen Faser.

Nach Trocknung und Konditionierung sind die Fasern gleich gefärbt, wie die mit dem Retarder und/oder Egalisier-
15 mittel der vorliegenden Erfindung gefärbten Fasern, zeigen jedoch einen höheren Antistatikwert als jene, die mit den konventionellen Retardern gefärbt wurden.

Beispiel 8

20

10 g Polyacrylnitrilfasern mit dem Sättigungsfaktor 2,1 werden für 4 - 5 Minuten in einer Färbeflotte gekocht, die aus 400 cc Wasser, 0,1 g des Farbstoffs C.I. Basic Red 18
Nr. 11085, 0,25 g Retarder, hergestellt nach Beispiel 2,
25 und 0,5 g Essigsäure besteht.

Andere 10 g dieser Faser werden auf die gleiche Weise in Gegenwart der gleichen Menge des gemäß Beispiel 3 zubereiteten Retarders gefärbt.

30

Bei dem Verfahren erhält man eine gleichmäßige Färbung der Faser, aber die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs ist in beiden Fällen unterschiedlich, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

		Produkt des Beispiels 2	Produkt des Beispiels 3
	Färbebeginn	100	100
5	bei 90°C	93	95
	bei 98°C	82	87
	nach 5 Minuten bei 98°C	68	76
	nach 10 Min. bei 98°C	51	63
	nach 15 Min. bei 98°C	41	54
10	nach 25 Min. bei 98°C	23	37
	nach 35 Min. bei 98°C	7	18
	nach 45 Min. bei 98°C	1	1

- 15 Die Zahlen der Tabelle stellen den Farbstoffgehalt in der Färbeflotte dar zu den verschiedenen Zeiten, in Prozenten ausgedrückt, bezogen auf die Anfangsmenge (100 %).

- 20 Aus der Tabelle geht hervor, daß die Quaternierung von allen beiden Stickstoffatomen im Molekül des Retarders und/oder Egalisierungsmittels der Formel (1) eine stärkere Verzögerungswirkung mit sich bringt.

Beispiel 9

25

100 kg Polyacrylnitrilfasern werden in einer Färbeflotte gefärbt, die folgendermaßen zusammengesetzt ist:

	Wasser	2 000 Liter
30	Basic Yellow 28 Nr. 48054	0,7 % (auf das Gew. der Faser)
	Basic Red 81	0,18 % (auf das Gew. der Faser)
	Basic Blue 41 Nr. 11154	0,12 % (auf das Gew. der Faser)
	Retarder gemäß Beispiel 2	2,6 % (auf das Gew. der Faser)
	Essigsäure bis zu pH 5	

35

Das Verfahren wird durchgeführt durch Erwärmung der Färbeflotte auf 98°C, wobei man die Temperatur um 1°C/Minute

steigen läßt und die Färbeflotte für eine Stunde bei Kochtemperatur hält. (Kurve 1 in Figur 1)

5 Auf die gleiche Weise werden ebenfalls 100 kg Polyacrylnitril-fasern mit Hilfe der gleichen Menge eines herkömmlichen Retarders (Dimethyl-Kokos-benzylammoniumchlorid) gefärbt. (Kurve 2 in Figur 2)

10 In beiden Fällen erhält man vollkommen egale Färbungen. Die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs erweist sich dagegen sehr verschieden, wie aus der graphischen Darstellung der Figur 1 hervorgeht.

15 Aus dieser graphischen Darstellung kann man sehen, daß die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs bei Kochtemperatur um sehr vieles niedriger ist, wenn man den Retarder gemäß der vorliegenden Erfindung benützt. Dies ist gegenüber den konventionellen permanenten Retardern ein Vorteil, da man die vollständige Erschöpfung des
20 Farbstoffes mit größerer Konstanz in der Aufziehgeschwindigkeit erhält.

Beispiel 10

25 10 g Polyacrylnitrilfasern werden für 75 Minuten unter Kochen in 400 cc Wasser behandelt, die 0,2 Farbstoff Basic Red 46 enthalten, 0,4 g Retarder gemäß Beispiel 2 und 0,4 cc Essigsäure.

30 Andere 10 g der gleichen Faser werden parallel in einer Färbeflotte behandelt, die wie die erste zubereitet ist, aber als Retarder 0,4 g eines mit Dimethylsulfat quaternierten Talgfettpropylendimains enthält.

35 Weitere Muster derselben Faser werden auf gleiche Weise behandelt, indem man die Menge der beiden Retarder auf 0,6 g bringt.

Die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffes ist in der graphischen Darstellung der Figur 2 wiedergegeben. (Kurven 1a und 1b erfindungsgemäß, Kurven 2a und 2b mit Produkt gemäß Stand der Technik)

Die Unterschiede in der Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs zeigen für das erfindungsgemäße Produkt eine größere Retarderwirksamkeit im Vergleich zu einem analogen Produkt, jedoch mit anderen R_1 -Resten und mit Quaternierung durch Dimethylsulfat anstelle von Benzylchlorid.

10 Beispiel 11

Man arbeitet wie in Beispiel 10 angegeben unter Verwendung eines Umsetzungsprodukts aus 2,5 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Stearylamin als Retarder. Dieses Produkt ist ein handelsüblicher temporärer Retarder.

Die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs auf die Faser ist in der graphischen Darstellung der Figur 3 wiedergegeben. (Kurven 1a und 1b mit dem erfindungsgemäßen Produkt, Kurven 2a und 2b mit dem Produkt nach dem Stand der Technik)

Die Unterschiede in der Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs auf der Faser zeigen, daß der Retarder und/oder das Egalisiermittel der vorliegenden Erfindung dem Verlauf der Färbung eine größere Regelmäßigkeit verleiht.

Bei höherer Konzentration beweist der Retarder und/oder das Egalisiermittel der vorliegenden Erfindung, daß er beachtliche temporäre Charakteristiken besitzt.

30 Beispiel 12

10 g Polyacrylnitrilfasern werden in einer Färbeflotte von 400 cc Wasser, die 0,50 g Retarder - gemäß Beispiel 2 - enthalten, für 30 Minuten gekocht. Nach dieser Behandlung werden die Fasern in Wasser von 40°C für 10 Minuten gewaschen und anschließend 45 Minuten lang in einer Färbeflotte gekocht, die 0,25 g Basic Red 18 und 0,5 cc Essigsäure enthält.

Parallel dazu behandelt man andere 10 g Faser ebenfalls für 45 Minuten bei Kochtemperatur in einer Färbeflotte von 400 cc Wasser, die 0,50 g Retarder gemäß Beispiel 2, 0,25 g Basic Red 18 und 0,5 cc Essigsäure enthält.

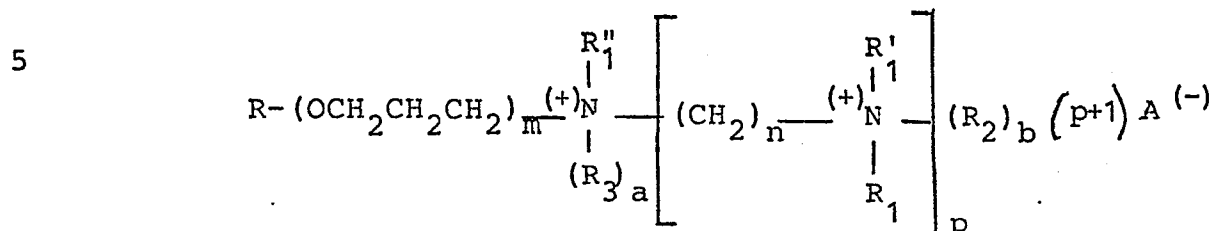
5

Die Aufziehgeschwindigkeit des Farbstoffs auf der Faser ist bei beiden Behandlungsarten praktisch die gleiche. Das beweist die Permanenz der erfindungsgemäßen Verbindungen, da ein temporärer Retarder während der Zwischen-

10 waschung eliminiert würde, während aus den parallelen Aufziehgeschwindigkeiten klar hervorgeht, daß der Retarder sich fest und vollkommen auf der Faser festsetzt.

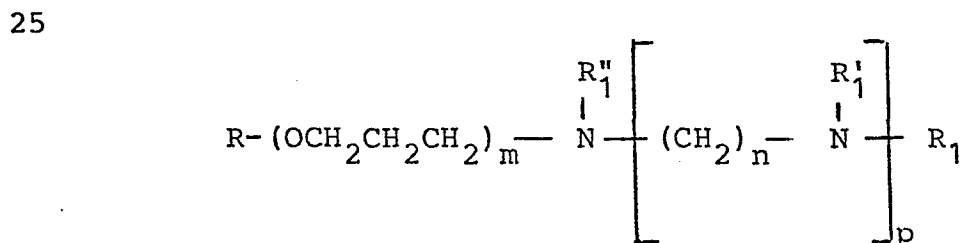
PATENTANSPRÜCHE:

1. Neue quartäre Alkoxyalkylammoniumverbindungen der Formel 1



- 10 worin R C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkenyl, R₁, R'₁ und R''₁, die gleich oder verschieden sein können, Methyl, Ethyl oder Benzyl und mindestens einer der Reste R₁, R'₁ und R''₁ eine Gruppe der Formel -(C₂H₅O)_xH, R₂ und R₃ die gleich oder verschieden sein können, Methyl, Ethyl oder Benzyl, a 0 oder 1, b 0 oder 1, wobei entweder a oder b = 1 sein muß, m 0 oder 1, n 2 oder 3* und A ein Halogen-, Methosulfat-, Ethosulfat- oder Methophosphat-Ion
15
20 bedeuten. *p 1,2 oder 3, S 2 oder 3, X 1,2,3 oder 4

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



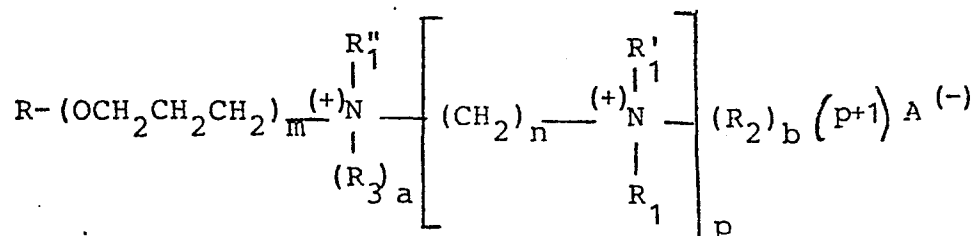
- 30 mit einem Alkylierungsmittel quaterniert.

3. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Retarder und Egalisierungsmittel beim Färben von Fasern aus Polyacrylnitril und anionisch modifiziertem Polyester.
35

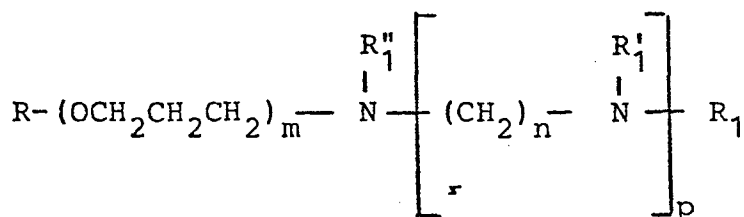
PATENTANSPRÜCHE ÖSTERREICH:

HOE 82/S 009

1. Verfahren zur Herstellung von quartären Alkoxyalkylammoniumverbindungen der Formel 1



worin R C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₂₀-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkenyl, R₁, R'₁ und R''₁, die gleich oder verschieden sein können, Methyl, Ethyl oder Benzyl und mindestens einer der Reste R₁, R'₁ und R''₁ eine Gruppe der Formel -(C₂H₅O)_xH, R₂ und R₃ die gleich oder verschieden sein können, Methyl, Ethyl oder Benzyl, a 0 oder 1, b 0 oder 1, wobei entweder a oder b = 1 sein muß, m 0 oder 1, n 2 oder 3, p 1, 2 oder 3, s 3 oder 3, X 1, 2, 3 oder 4 und A ein Halogen-, Methosulfat-, Ethosulfat- oder Methophosphat-Ion bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



mit einem Alkylierungsmittel quaterniert.

2. Verwendung der Verbindungen hergestellt nach Anspruch 1 als Retarder und Egalisierungsmittel beim Färben von Fasern aus Polyacrylnitril und anionisch modifiziertem Polyester.

