

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **83810418.0**

51 Int. Cl.³: **D 06 P 1/66**
D 06 P 1/642
//D06P3/76

22 Anmeldetag: **21.09.83**

30 Priorität: **27.09.82 CH 5681/82**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.84 Patentblatt 84/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

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

72 Erfinder: **Töpfl, Rosemarie**
Dorneckstrasse 68
CH-4143 Dornach(CH)

72 Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich**
Langgartenweg 25
CH-4123 Allschwil(CH)

54 **Färbemittel und seine Verwendung beim Färben von Polyacrylnitrilfasern.**

57 Für das Färben von Polyacrylnitrilfasermaterialien mit kationischen Farbstoffen geeignete Färbemittel, welche mindestens

(A) ein quaternäres Ammoniumsalz, welches mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens ein aliphatischer Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatom gebunden ist, und

(B) ein einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisendes Aminoxid

enthalten.

Diese Hilfsmittel zeichnen sich insbesondere durch hohes Netz-, Entlüftungs- und Egalisiervermögen aus.

EP 0 105 034 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14103/+

Färbereihilfsmittel und seine Verwendung beim Färben von
Polyacrylnitrilfasern

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

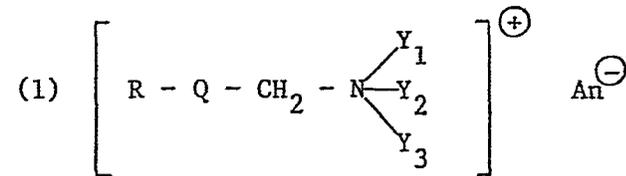
- (A) ein quaternäres Ammoniumsalz, welches mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens ein aliphatischer Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden ist, und
 - (B) ein einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisendes Aminoxid
- enthält.

Vorliegendes Hilfsmittelgemisch eignet sich als Netz-, Entlüftungs-, Retardier- und Egalisiermittel beim Färben von langsam-, normal- oder schnellziehenden Polyacrylnitrilfasern mit migrierenden oder nicht-migrierenden kationischen Farbstoffen oder deren Gemischen.

Die als Komponente (A) verwendbaren quaternären Ammoniumsalze können migrierende oder nicht-migrierende Eigenschaften besitzen. Vorzugsweise werden jedoch migrierende quaternäre Ammoniumsalze eingesetzt, welche vorteilhafterweise gleichzeitig nur eine geringe Retardierwirkung zu Ende des Färbeprozesses besitzen.

Besonders geeignet sind solche quaternäre Ammoniumsalze, deren Kationgewicht kleiner als 400, vor allem kleiner als 250, deren Parachor kleiner als 1200, insbesondere kleiner als 800 und deren $\log P$ kleiner als 8 vorzugsweise kleiner als 7,0 ist. Unter diesen werden bevorzugt solche verwendet, deren Kationgewicht kleiner als 275, deren Parachor kleiner als 700 und deren $\log P$ kleiner als 6,4 ist.

Erfindungsgemäss verwendbare quaternäre Ammoniumsalze sind z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin

R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7 bis 18 Kohlenstoffatomen,

Q die direkte Bindung oder Sauerstoff,

Y_1 und Y_2 , unabhängig voneinander, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Hydroxyniederalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl oder

Y_1 und Y_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest, wie z.B. Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

Y_3 Niederalkyl, Hydroxy-Niederalkyl, Epoxy-Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Carbamoyl-Niederalkyl oder Aalkyl, wie z.B. Benzyl, Chlorbenzyl oder α -Methylbenzyl,

Y_1 , Y_2 und Y_3 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring und

An^{\ominus} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure, wie z.B. das Chlorid-, Bromid-, Sulfat-, Benzolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Methosulfat-, Ethosulfat- oder Methosphation, bedeuten.

Niederalkyl stellt in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3, Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Amyl.

In der Formel (1) bedeutet R vorzugsweise einen Alkylrest oder Alkenylrest mit jeweils 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, besonders 7 bis 14 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Alkylreste sind Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Kokosyl, Myristyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Arachidyl oder Behenyl. Vorzugsweise ist R Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Kokosyl oder Myristyl oder ein Gemisch dieser Alkylreste.

Q ist vorzugsweise die direkte Bindung zwischen R und $-\text{CH}_2-$.

Die Y-Reste können gleich oder voneinander verschieden sein.

Als Cycloalkylrest bedeuten Y_1 und Y_2 beispielsweise Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Y_1 und Y_2 sind vorzugsweise Methyl, Ethyl oder vor allem 2-Hydroxyethyl.

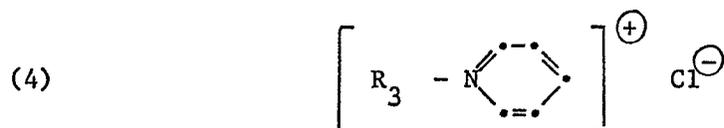
Stellt Y_3 einen Niederalkylrest dar, so ist er insbesondere Methyl oder Ethyl. Bedeutet Y_3 Hydroxy-Niederalkyl oder Cyano-Niederalkyl, so handelt es sich vor allem um 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Cyanoethyl. Als Epoxy-niederalkyl bedeutet Y_3 vorzugsweise die Epoxypropylgruppe. Als Carbamoyl-Niederalkyl ist Y_3 insbesondere die Carbamoylmethylgruppe. Y_3 ist bevorzugt Methyl, Ethyl oder Benzyl.

Wenn Y_1 und Y_2 zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Thiomorpholino oder vorzugsweise Morpholino.

Als Anion An^{\ominus} kommen sowohl Anionen anorganischer Säuren, z.B. das Chlorid-, Bromid-, Fluorid-, Sulfat- oder Phosphation als auch organischer Säuren, z.B. aromatischer oder aliphatischer Sulfonsäuren, wie z.B. das Benzolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Chlorbenzolsulfonat-, Methansulfonat- oder Ethansulfonation sowie die Anionen saurer Alkylester anorganischer Säuren, wie z.B. das Methosulfat-, Ethosulfat- oder Methophosphation in Betracht. An^{\ominus} ist vor allem das Chlorid- oder Methosulfation.

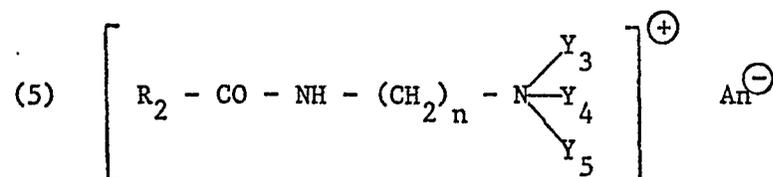
Alkenylrest jeweils mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und An^{\ominus} die oben angegebene Bedeutung hat, verwendet werden.

Von diesen sind die Verbindungen der Formel



worin R_3 n-Octyl oder n-Dodecyl bedeutet, besonders geeignet.

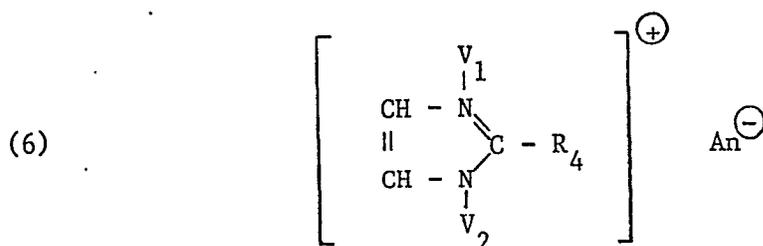
Ebenfalls geeignet sind quaternäre Ammoniumsalze der Formel



worin R_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 und An^{\ominus} die angegebene Bedeutung haben und n 2 oder 3 bedeutet.

Als Beispiele dieser Verbindungen der Formel (5) seien definitionsgemässe quaternäre Ammoniumsalze genannt, die z.B. durch Umsetzung von Kokosölfettsäurechlorid mit N,N-Dimethylpropylendiamin und anschliessend durch Quaternisierung mit Methylchlorid, Dimethylsulfat, Glykolchlorhydrin, Epichlorhydrin oder Benzylchlorid erhalten werden.

Weitere quaternäre Ammoniumsalze, welche als Komponente (A) verwendet werden können, entsprechen der Formel



worin

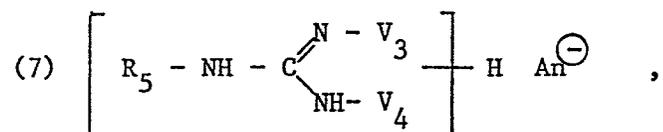
V_1 Alkyl mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,

V_2 Niederalkyl, Hydroxy-Niederalkyl oder Benzyl und

R_4 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeuten, und

An^{\ominus} die oben angegebene Bedeutung hat,

oder der Formel



worin R_5 Alkyl mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, V_3 und V_4 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl darstellen, wobei V_3 und V_4 zusammen mit der Gruppe



auch den Rest eines teilweise gesättigten Ringes, besonders eines Diazolin- oder Tetrahydrodiazinringes bilden können und An^{\ominus} die angegebene Bedeutung hat.

Als Beispiele von Verbindungen der Formel (6) seien genannt:

1-Dodecyl-3-benzyl-imidazoliumchlorid und 1-Hexadecyl-2-isopropyl-3-methylimidazolium-methosulfat.

Als Beispiele geeigneter Verbindungen der Formel (7) seien genannt: N-Octadecyl-guanidiniumchlorid, N-Hexadecyl-N'-methyl-N''-2-hydroxyethylguanidiniumchlorid und 2-Octylaminoimidazoliumacetat.

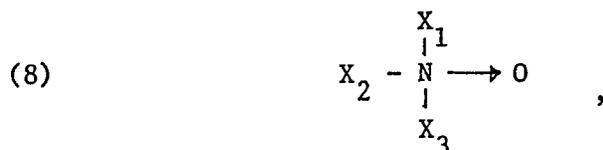
Im erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch können auch Gemische definitionsgemässer quaternärer Ammoniumsalze als Komponente (A) verwendet werden.

Unter den Verbindungen der Formeln (1) bis (7) werden diejenigen der Formel (2) besonders bevorzugt, in der Q die direkte Bindung bedeutet.

- 7 -

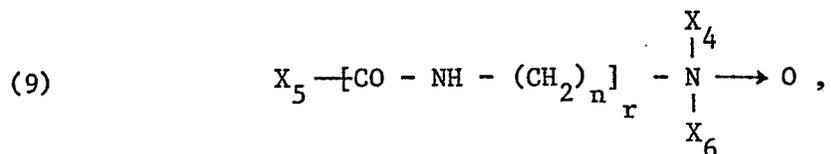
Die definitionsgemässen quaternären Ammoniumsalze werden in Mengen von 20 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hilfsmittelgemisches, eingesetzt.

Die als Komponente (B) in Betracht kommenden Aminoxide entsprechen zweckmässigerweise der Formel



worin X_1 , X_2 und X_3 , unabhängig voneinander, je einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bedeuten, wobei mindestens einer der X-Reste einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.

Besonders geeignete Komponenten (B) sind Aminoxide der Formel



worin

X_5 Alkyl oder Alkenyl je mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,

X_4 und X_6 unabhängig voneinander Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl,

n 2 oder 3 und

r 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugt unter diesen sind Verbindungen der Formel (9), in der r 0 ist.

Auch Gemische, welche zwei oder mehrere der Aminoxide der Formel (8) oder (9) enthalten, können im erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch vorhanden sein.

Praktisch wichtige Vertreter von Aminoxiden der Formel (8) oder (9) sind:

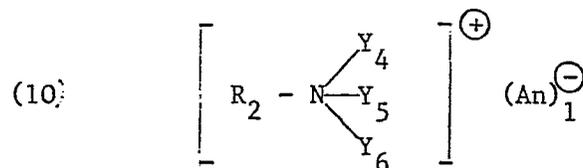
N-Dodecyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Myristyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Dodecyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Hexadecyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Hexadecyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Stearyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Oleyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Stearyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Talgfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Kokosyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid.

Auch Gemische dieser Aminoxide können vorteilhafterweise verwendet werden.

Die Aminoxide der Formel (8) oder (9) werden in Mengen von 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20, Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Hilfsmittelgemisches, eingesetzt.

Bevorzugte erfindungsgemässe Hilfsmittelgemische enthalten mindestens folgende Komponenten:

(Aa) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel

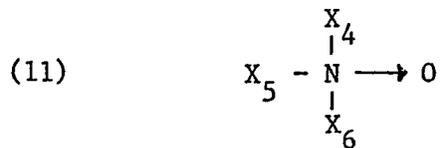


worin

R_2 Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 Y_4 und Y_5 Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl,
 Y_6 Methyl, Ethyl oder Benzyl und
 $(\text{An})_1^{\ominus}$ das Chlorid- oder Methosulfation und

- 9 -

(Bb) ein Aminoxid der Formel



worin X_4 , X_5 und X_6 die angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittelzubereitungen können durch einfaches Verrühren der genannten Komponenten (A) und (B) vorzugsweise in Wasser hergestellt werden. Man erhält homogene, vorzugsweise wässrige klare Mischungen, die bei Raumtemperatur sehr gut lagerstabil sind. Die Komponenten (A) und (B) liegen in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 9:1 bis 3:7, vorzugsweise 6:1 bis 1:1 und insbesondere 4:1 bis 2:1 vor.

Diese Hilfsmittelgemische enthalten vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgemisch

25 bis 45 Gewichtsprozent der Komponente (A)
 8 bis 20 Gewichtsprozent der Komponente (B) und
 35 bis 67 Gewichtsprozent Wasser.

Die neuen Formulierungen werden insbesondere als Netz-, Entlüftungs- und insbesondere Egalisier- und Retardiermittel beim Färben von Polyacrylnitrilfasermaterialien verwendet. Sie erlauben somit eine einwandfreie Egalität des gefärbten Substrates zu erzielen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben von Polyacrylnitrilfasern mit kationischen Farbstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart des erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisches färbt. Dabei können Komponenten (A) und (B) auch getrennt dem Färbebad zugegeben werden.

Die Einsatzmengen, in denen das erfindungsgemässe Hilfsmittelgemisch

- 10 -

dem Färbebad zugesetzt wird, bewegen sich vorteilhafterweise zwischen 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes.

Als kationische Farbstoffe können sowohl migrierende als auch nicht-migrierende Farbstoffe eingesetzt werden.

Als migrierende kationische Farbstoffe sind insbesondere solche mit einer mehr oder weniger delokalisierten positiven Ladung geeignet, deren Kationgewicht kleiner als 310, deren Parachor kleiner als 750 und deren log P kleiner als 3,2 ist. Der Parachor wird gemäss dem Artikel von O.R. Quayle [Chem. Rev. 53, 439 (1953)] berechnet und log P bedeutet die relative Lipophilie, deren Berechnung von C. Hanach et al [J.Med.Chem. 16, 1207 (1973)] beschrieben wurde. Dabei wurde der Einfluss der Ladung der Farbstoffkationen nicht berücksichtigt, was um 6 log Einheiten höhere log P-Werte ergibt. Bevorzugt migrierende kationische Farbstoffe sind solche, deren Kationgewicht kleiner als 275, deren Parachor kleiner als 680 und deren log P kleiner als 2,8 ist.

Nicht-migrierende kationische Farbstoffe sind insbesondere diejenigen, deren Kationgewicht grösser als 310 und deren Parachor grösser als 750 ist.

Die kationischen, migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe können verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate oder Metallhalogenide, beispielsweise Zinkchloriddoppelsalze von Azofarbstoffen, wie Monoazofarbstoffen oder Hydrazonfarbstoffen, Anthrachinon-, Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Methin-, Azomethin-, Cumarin-, Ketonimin-, Cyanin-, Xanthen-, Azin-, Oxazin- oder Thiazinfarbstoffen.

Es können auch Mischungen der kationischen Farbstoffe eingesetzt

werden. Besonders bevorzugt sind Farbstoffkombinationen von mindestens 2 oder vorzugsweise 3 migrierenden oder nicht-migrierenden kationischen Farbstoffen zur Herstellung egaler Dichromie- oder Trichromiefärbungen, wobei auch Gemische aus migrierenden und nicht-migrierenden kationischen Farbstoffen verwendet werden können.

Die Menge der der Flotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbtiefe. Im allgemeinen haben sich Farbstoffmengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, als vorteilhaft erwiesen.

Die Färbeflotte kann auch Elektrolyte, insbesondere anorganische, wie Alkalimetallsalze, zweckmässig Natriumsalze, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Kaliumsalze, wie z.B. Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat, Ammoniumsalze, wie z.B. Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat enthalten. Diese Elektrolyte können in Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Material, eingesetzt werden.

Daneben können die Färbeflotten Säuren, z.B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder organische Säuren, zweckmässig niedere aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure, enthalten. Diese Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, beträgt. Zur Stabilisierung eines bestimmten pH-Wertes können auch Alkalimetallacetat, z.B. Natriumacetat oder Ammoniumacetat, -citrat oder -phosphat in der Färbeflotte vorhanden sein.

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform sowie von der Packungsdichte abhängig. Es kann jedoch innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, liegt aber meistens zwischen 1:5 bis 1:40.

Die Temperatur, bei der gefärbt wird, beträgt mindestens 70°C und in der Regel ist sie nicht höher als 106°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 103°C.

Das Verfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit dem erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch kurz behandelt und anschliessend färbt, oder vorzugsweise gleichzeitig mit dem Hilfsmittelgemisch und dem Farbstoff behandelt. Vorzugsweise lässt man das Färbegut bei 70-90°C im Bad, das auf einen pH-Wert von 3 bis 5 eingestellt ist, vorlaufen, setzt dann das Hilfsmittelgemisch und den Farbstoff zu und steigert die Temperatur innerhalb von 15 bis 45 Minuten auf 98°C und färbt während 30 bis 60 Minuten bei dieser Temperatur, oder man geht bei Kochtemperatur in die Färbeflotte ein und färbt während 30 bis 60 Minuten bei dieser Temperatur. Es ist aber auch möglich, dass man die Färbeflotte im Verlauf von 15 bis 30 Minuten auf eine Temperatur von 105°C erhitzt (Hochtemperaturfärbung) und dann 15 bis 45 Minuten bei dieser Temperatur belässt.

Am Schluss der Färbung wird die Färbeflotte langsam abgekühlt und die Ausfärbungen mit Wasser gespült und getrocknet.

Zu den Acrylfasern, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren gefärbt werden können, gehören die handelsüblichen Typen von polymerem oder mischpolymerem Acrylnitril. Im Falle der Acrylnitrilmischpolymerisate beträgt der Mengenanteil Acrylnitril zweckmässig mindestens 80 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Mischpolymerisats. In der Regel bestehen Polyacrylnitrilfasern aus ca. 85 Gew.% Acrylnitrilanteil und ca. 15% Copolymeranteil.

Die Polyacrylnitrilfasern können von unterschiedlichem Ziehvermögen sein, d.h. das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich auf alle Faserarten von Polyacrylnitril anwenden und zwar auf sogenannte schnellziehende, normalziehende und langsamziehende Polyacrylnitrilfasern.

Das zu färbende Fasermaterial kann sich in verschiedenen Aufmachungsformen befinden. Beispielsweise kommen in Betracht: loses Material, Kammzug, Kabel, Garn, Kreuzspulen, Kettbaum, Muffs, Wickelkörper, Maschenware, Gewebe, Teppich. Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Baumwolle, Polyacrylnitril/Polyester oder Polyacrylnitril/Wolle, eingesetzt werden.

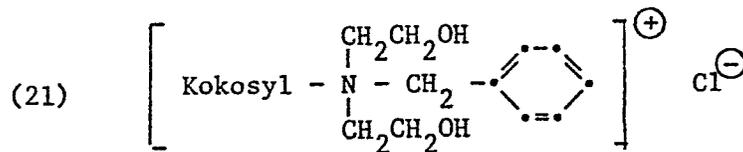
Wie bereits erwähnt, werden gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren egale Einzel- und insbesondere Mischtonfärbungen bei üblichen Färbetemperaturen und bei Verwendung nicht- oder migrierender Farbstoffe erzielt. Unabhängig vom zu färbenden Polyacrylnitrilfasertyp können ebenfalls Stellen des Substrates, die hydrophobe Verunreinigungen und daher unerwünschte Luftblasen aufweisen, egal gefärbt werden, da das erfindungsgemässe Hilfsmittelgemisch gleichzeitig als Entlüftungs- und Retardiermittel wirkt. Zudem ermöglicht das erfindungsgemässe Verfahren ein allfälliges Ueberfärben unegal anfallender Färbungen in Schwarz. Ferner erlaubt es das Nuancieren bei Kochtemperatur.

Die erhaltenen Färbungen sind ausgezeichnet durch gute Echtheiten, insbesondere Nassechtheiten wie Wasch-, Wasser-, Schweiss- und Dekaturechtheit. Die anderen Echtheiten der Färbungen, z.B. Lichtechtheit und Reibechtheit, werden durch den Einsatz der erfindungsgemässen Hilfsmittelgemische nicht beeinflusst.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen auf handelsübliche, d.h. coupierte Ware und bei den quaternären Ammoniumverbindungen und Aminoxiden auf Reinsubstanz. Bei den Farbstoffen und den quaternären Ammoniumsalzen bedeuten: K Kationgewicht, Pa Parachor und $\log P$ relative Lipophilie.

Beispiel 1: 2 kg eines vorgeschumpften Garnes aus schnellziehenden Polyacrylnitrilfasern werden in einem Färbeapparat mit 34 Liter einer wässrigen Flotte, die 200 g kalziniertes Natriumsulfat enthält, und mit 80%iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt ist, 5 Minuten bei 80°C behandelt. Alsdann werden der Flotte 45 g der Hilfsmittelzubereitung (1), bestehend aus

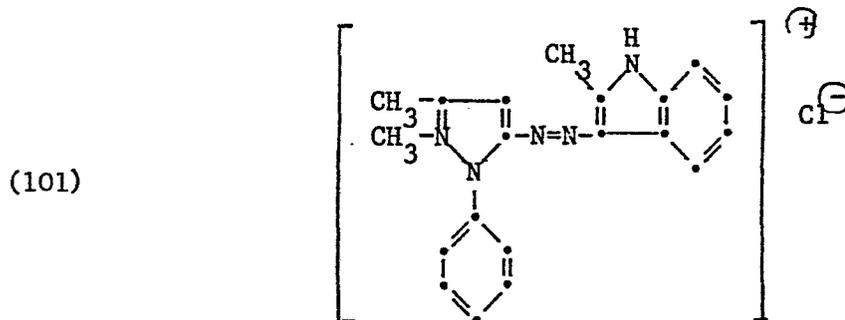
35% einer quaternären Ammonium-Verbindung der Formel



10% N-Myristyl-N,N-dimethylaminoxid und

55% Wasser,

1,25 g des gelben Farbstoffes der Formel

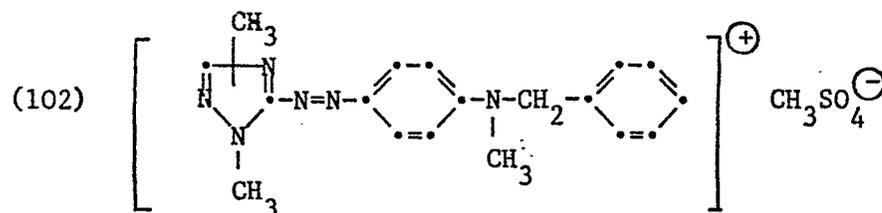


Kationgewicht: 330

Parachor: 814

log P: 4,15

0,45 g des roten Farbstoffs der Formel

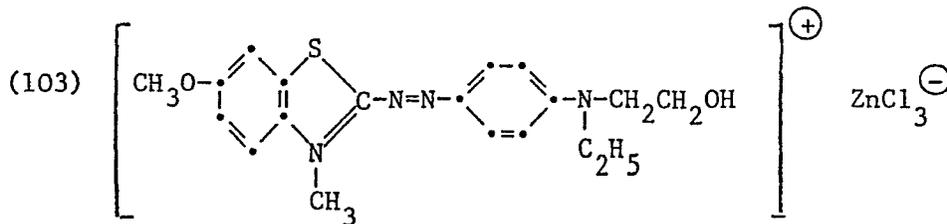


Kationgewicht: 321

Parachor: 764

log P: 3,22

1,20 g des blauen Farbstoffes der Formel



Kationgewicht: 371 Parachor: 817 log P: 3,84

zugesetzt. Danach lässt man die Flotte weitere 5 Minuten bei 70°C zirkulieren und erhöht die Temperatur im Verlaufe von 60 Minuten auf 98°C, worauf das Garn während 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt wird.

Man kühlt anschliessend die Färbeflotte langsam auf 60°C ab und spült und trocknet das Garn.

Man erhält ein gut durchgefärbtes Garn mit einer egalen grauen Färbung von guten Nass-, Licht- und Reibechtheiten. Die Färbung ist viel ruhiger als die Färbung, die man erhält, wenn die quaternäre Ammoniumverbindung ohne die Mitverwendung des Aminoxides eingesetzt wird.

Beispiel 2: Auf ein Gewebe aus normalziehenden Polyacrylnitilfasern wird von Hand Paraffin partiell aufgebracht und bei 60°C fixiert.

5 g des mit Paraffin verunreinigten Gewebes werden in einem Färbeparat mit 200 ml einer wässrigen Flotte, die 0,5 g kalziniertes Natriumsulfat enthält und mit 80%iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt ist, 5 Minuten bei 70°C behandelt. Alsdann werden der Flotte

0,08 g der Hilfsmittelzubereitung (1)

und eine Farbstoffmischung bestehend aus

0,04 g des gelben Farbstoffes der Formel (101)

0,01 g des roten Farbstoffes der Formel (102) und

0,03 g des blauen Farbstoffes der Formel (103)

zugesetzt. Hernach wird die Temperatur der Flotte im Verlaufe von 30 Minuten auf 98°C erhöht und dann das Gewebe während 30 Minuten

- 16 -

bei dieser Temperatur gefärbt. Man kühlt anschliessend die Färbeflotte langsam auf 60°C ab und spült und trocknet das Gewebe.

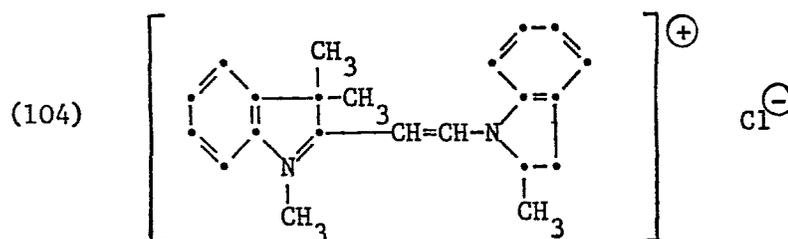
Man erhält ein gut durchgefärbtes Gewebe, das keine Markierung des Paraffinauftrages zeigt.

Beispiel 3: 2000 g schnellziehendes Polyacrylnitrilgarn (als Muff) werden in einem Zirkulationsapparat mit 34 Liter einer wässrigen Färbeflotte, die 200 g kalziniertes Natriumsulfat und 40 ml 80%ige Essigsäure enthält, 5 Minuten bei 70°C behandelt.

Danach werden der Färbeflotte

45 g der Hilfsmittelzubereitung (1)

4 g des gelben Farbstoffes der Formel



Kationgewicht: 317

Parachor: 734

log P: 6,5

zugemischt. Hiernach lässt man die Flotte weitere 5 Minuten bei 70°C zirkulieren, erhöht dann die Temperatur im Verlaufe von 30 Minuten auf 98°C und färbt 15 Minuten bei dieser Temperatur.

Um zu nuancieren werden der Färbeflotte, ohne abzukühlen, 22,5 g der Hilfsmittelzubereitung (1) zugemischt. Nach weiteren 5 Minuten werden

0,4 g des blauen Farbstoffes der Formel (103)

beigefügt und weitere 40 Minuten bei 98°C gefärbt. Anschliessend wird die Flotte langsam auf 60°C abgekühlt, das Substrat gespült und getrocknet.

Um etwaige Unegalitäten zu sehen, wird das Garn so verstrickt, dass der innere und äussere Teil nebeneinanderliegen. Das Strickgut

- 18 -

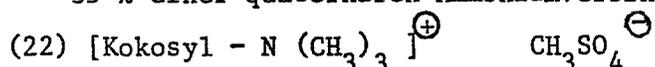
Hiernach lässt man die Flotte weitere 5 Minuten bei 70°C zirkulieren, erhöht die Temperatur im Verlaufe von 30 Minuten auf 98°C und färbt das Fasergut während 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschliessend wird die Flotte langsam auf 60°C abgekühlt, das Substrat gespült und getrocknet.

Man erhält so eine egale blaugraue Färbung mit guten Nass-, Licht- und Reibechtheiten.

Beispiel 5: 100 g eines Möbelpolsterstoffes, bestehend aus Polyacrylnitrilfasern und Baumwolle (65:35) werden in einem Färbeapparat mit 4000 ml einer wässrigen Flotte, die 5 g kalziniertes Natriumsulfat enthält und mit 80 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt ist, 5 Minuten bei 70° C behandelt. Hiernach werden der Flotte

2 g der Hilfsmittelzubereitung (2), bestehend aus

35 % einer quaternären Ammoniumverbindung der Formel



10 % N-Kokosyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid

und

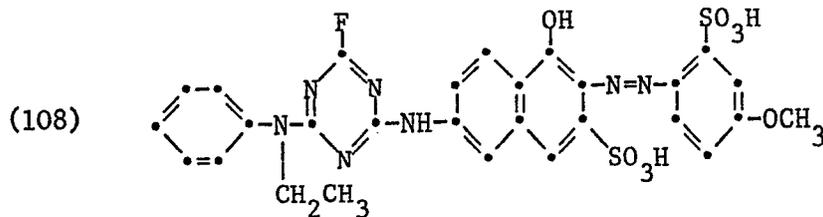
55 % Wasser

0,42 g des gelben Farbstoffes der Formel (101) und 0,38 g des roten Farbstoffes der Formel (102) gelöst zugesetzt. Danach wird das Substrat weitere 5 Minuten bei 70°C behandelt und anschliessend das Bad im Verlaufe von 30 Minuten auf 98°C erwärmt, worauf die Ware 30 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt wird. Man kühlt dann die Färbeflotte langsam auf 60°C ab. Hierauf wird die Ware in ein zweites Färbebad eingebracht, welches 30 g kalziniertes Natriumsulfat in 4000 ml Wasser enthält.

-19-

Danach werden der Flotte

2 g des Farbstoffes der Formel



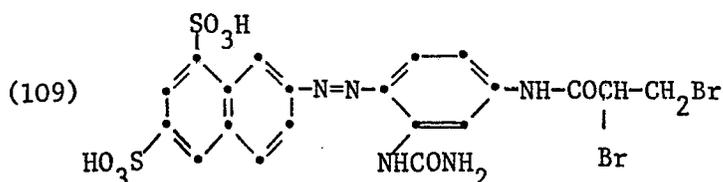
und 3 g m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz zugefügt.

Man färbt 45 Minuten bei 40° C, gibt dann 1 g Natriumcarbonat und nach 5 Minuten 2 ml einer 30 %igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zu und behandelt das Substrat weitere 40 Minuten. Das Substrat wird schliesslich gespült, geseift und getrocknet.

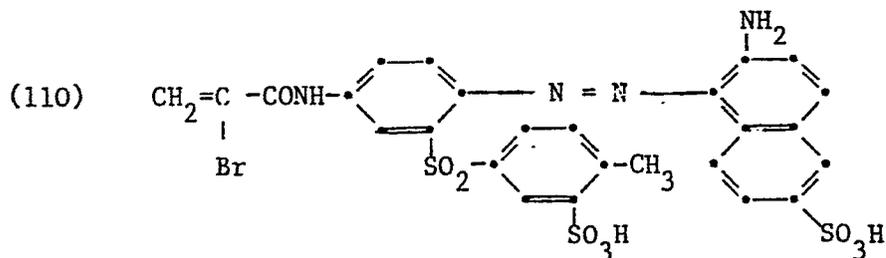
Man erhält eine brillante rote Färbung des Möbelpolsterstoffes mit guten Echtheiten.

Beispiel 6: 10 g eines Mischgewebes, bestehend aus Polyacrylnitrilfasern und Wolle (50:50) werden in einem Färbeapparat mit einer wässrigen Flotte, die 0,3 g Ammoniumsulfat, 0,5 g kalziniertes Natriumsulfat, 0,05 g eines Gemisches aus einem quaternisierten Anlagerungsprodukt von 30 Mol Äthylenoxid an 1 Mol C₂₀-C₂₂-Fettamin und dem sauren Ester des Anlagerungsprodukts von 16 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Talgfettsäureamid (1:2) und mit 80 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 gestellt ist, 5 Minuten bei 50° C behandelt. Hiernach werden

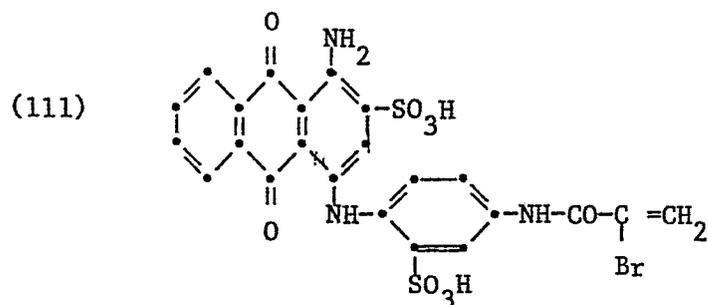
0,012 g des Farbstoffs der Formel



0,0025 g des Farbstoffes der Formel



0,001 g des Farbstoffes der Formel



gelöst zugesetzt und das Substrat 5 Minuten bei 50°C | behandelt.
Die Färbeflotte wird im Verlauf von 45 Minuten auf 98°C erwärmt und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,5 gestellt.

Man fügt nun der Farbflotte

0,05 g der Hilfsmittelzubereitung (3) bestehend aus

- 35 % einer quaternären Ammoniumverbindung der Formel (22),
- 10 % N-Myristyl-N,N-dimethyl-aminoxid und
- 55 % Wasser,

0,014 g des Farbstoffes der Formel (105),

0,004 g des Farbstoffes der Formel (106) und

0,0014 g des Farbstoffes der Formel (107)

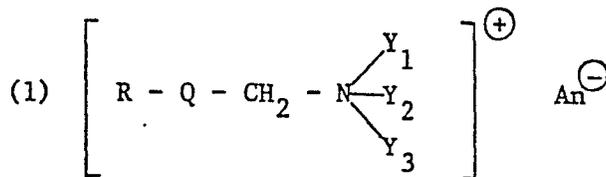
hinzu und färbt 45 Minuten bei 98°C. Hiernach wird die Färbeflotte in Verlauf von 10 Minuten abgekühlt, das Substrat gespült und getrocknet.

Man erhält so eine egale hellbraune Färbung mit guten Echtheiten.

Patentansprüche

1. Färbereihilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens
- (A) ein quaternäres Ammoniumsalz, welches mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens ein aliphatischer Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden ist, und
- (B) ein einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisendes Aminoxid enthält.

2. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine quaternäre Ammonium-Verbindung der Formel



ist, worin

R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7 bis 18 Kohlenstoffatomen,

Q die direkte Bindung oder Sauerstoff,

Y_1 und Y_2 , unabhängig voneinander, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl, oder

Y_1 und Y_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest,

Y_3 Niederalkyl, Hydroxy-Niederalkyl, Epoxy-Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Carbamoyl-Niederalkyl oder Aralkyl, oder

Y_1 , Y_2 und Y_3 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring und

An^{\ominus} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure

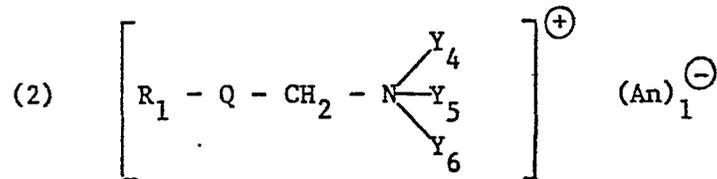
bedeuten.

3. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

(1) ist, in der Q die direkte Bindung ist.

4. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1) ist, in der Y_1 und Y_2 Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl und Y_3 Methyl, Ethyl oder Benzyl bedeuten.

5. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



ist, worin

R_1 Alkyl mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,

Q Sauerstoff oder die direkte Bindung,

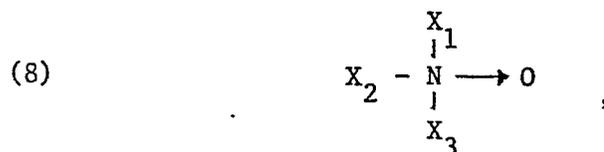
Y_4 und Y_5 Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl,

Y_6 Methyl, Ethyl oder Benzyl und

$(An)_1^{\ominus}$ das Chlorid- oder Methosulfation

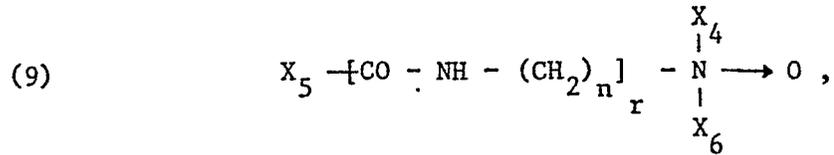
bedeuten.

6. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein Aminoxid der Formel



ist, worin X_1 , X_2 und X_3 , unabhängig voneinander, je einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bedeuten, wobei mindestens einer der X-Reste einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, Kohlenstoffatomen darstellt.

7. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) ein Aminoxid der Formel:



ist, worin

X_5 Alkyl oder Alkenyl je mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,

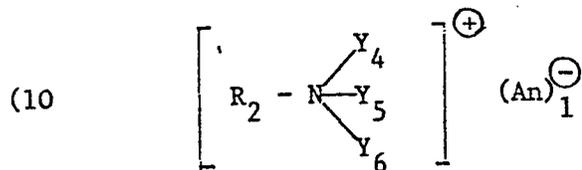
X_4 und X_6 , unabhängig voneinander, Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl,

n 2 oder 3 und

r 0 oder 1 bedeuten.

8. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

(Aa) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



worin

R_2 Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,

Y_4 und Y_5 Niederalkyl oder Hydroxy-Niederalkyl,

Y_6 Methyl, Ethyl oder Benzyl und

$(\text{An})_1^{\ominus}$ das Chlorid- oder Methosulfation und

(Bb) ein Aminoxid der Formel



worin X_4 , X_5 und X_6 die im Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben, enthält.

9. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (A) und (B) im Gewichtsverhältnis von 9:1 bis 3:7, vorzugsweise 6:1 bis 1:1 und insbesondere 4:1 bis 2:1 enthält.

10. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das Gesamtgemisch
25 bis 45 Gewichtsprozent der Komponente (A)
8 bis 20 Gewichtsprozent der Komponente (B) und
35 bis 67 Gewichtsprozent Wasser,
enthält.

11. Verwendung des Färbereihilfsmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 beim Färben von Polyacrylnitrilfasern mit kationischen Farbstoffen.

12. Verfahren zum Färben von Polyacrylnitrilfasermaterial mit kationischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart eines Hilfsmittels, das mindestens

(A) ein quaternäres Ammoniumsalz, welches mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens ein aliphatischer Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden ist, und

(B) ein einen aliphatischen Rest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisendes Aminoxid

enthält, färbt.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) des Hilfsmittels eine migrierende quaternäre Ammoniumverbindung verwendet.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Hilfsmittelgemisch in einer Menge von 0,1 bis

5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, verwendet.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man mit mindestens 2 oder vorzugsweise 3 migrierenden oder nicht-migrierenden kationischen Farbstoffen oder deren Gemischen färbt.

0105034



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0418

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	CH-B- 540 391 (BAYER) * Anspruch und Unteransprüche 6,9; Beispiele 8,18,21,22,24-26; Spalte 3, Zeilen 10-30, 47-68; Spalten 4-10, ganz *	1-11	D 06 P 1/66 D 06 P 1/642// D 06 P 3/76
A	--- GB-A-1 134 221 (COURTAULDS) * Ansprüche 5-9; Seite 1, Zeilen 46-71 *	1-4,11 ,12	
A	--- DE-A-2 943 750 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-10, 14,15; Seite 8, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 3; Seite 12, 1. Hälfte; Beispiele 1,2 *	1,2,5, 11-13, 15	
A	--- DE-A-2 548 009 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-17, 23-24; Seiten 4-10, ganz *	1-5,11 -13,15	D 06 P
A	--- DE-A-1 769 172 (BAYER) * Seite 1, 2. Hälfte - Seite 2, ganz *	1,6,7	
A	--- DE-A-2 355 808 (BASF) * Ansprüche 1,2; Seite 2, letzter Absatz - Seite 2, Absatz 2; Beispiele 1-3 *	1,6,7	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-11-1983	Prüfer DEKEIREL M.J.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p>		<p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	DE-A-2 304 548 (BAYER) * Ansprüche 4,7; Seite 1, letzter Absatz; Seite 2, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 2; Seite 8, Zeilen 7,8 * -----	1-7, 10 , 11
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 10-11-1983	Prüfer DEKEIREL M. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument