



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 135 198 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.05.89

⑤① Int. Cl. 4: **D 06 P 3/24, D 06 P 1/607**

②① Anmeldenummer: **84111089.3**

②② Anmeldetag: **17.09.84**

⑤④ **Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden.**

③⑩ Priorität: **19.09.83 CH 5080/83**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.03.85 Patentblatt 85/13

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.05.89 Patentblatt 89/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 074 923
AU-A-12 396
CH-A-4 381
CH-A-6 418
CH-A-10 130
DE-A-1 469 753

⑦③ Patentinhaber: **CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH- 4002 Basel (CH)**

⑦② Erfinder: **Salathé, Heinz, Bühlweg 18, CH- 4207 Bretzwil (CH)**
Erfinder: **Flensburg, Hermann, Im Hasengarten 17, D-7858 Weil am Rhein (DE)**
Erfinder: **Schaetzer, Harry, Waldmattstrasse 39, D-7867 Wehr 2 (DE)**

⑦④ Vertreter: **Zumstein, Fritz; Dr., Bräuhausstrasse 4, D-8000 München 2 (DE)**

EP 0 135 198 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von synthetischen Polyamidmaterialien mit anionischen Farbstoffen unterschiedlicher Farbstoffklassen in hellen bis dunklen Farbtönen aus wässriger Flotte, wobei unabhängig von der Farbtiefe der Färbung und unabhängig von der verwendeten Farbstoffklasse bei einem konstanten pH-Wert von 5 bis 7 gefärbt wird, das Färbebad praktisch vollständig ausgezogen wird und die Färbung gute Gesamtechtheiten, insbesondere gute Nassechtheiten und gute Lichtechtheit zeigt.

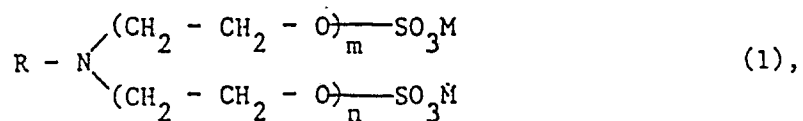
Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren für synthetische Polyamide ist, dass sowohl zur Erzielung heller und dunkler Farbtöne, als auch bei Verwendung von Farbstoffen aus verschiedenen Farbstoffklassen, bei unterschiedlichen pH-Werten gefärbt werden muss.

Dem pH-Wert des Färbebades kommt beim Färben von synthetischen Polyamidmaterialien hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Färbungen eine entscheidende Bedeutung zu.

Ein weiterer Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren ist, dass zum Egalisieren und zur Deckung materialbedingter Streifigkeit auf die jeweilige Farbstoffklasse abgestimmte Hilfsmittel verwendet werden; d. h. die in den bisher üblichen Färbeverfahren eingesetzten Hilfsmittel sind nicht mit gleich gutem Erfolg auf alle Farbstoffklassen anwendbar. Insbesondere bei der Kombination von Farbstoffen verschiedener Farbstoffklassen ist eine sorgfältige Farbstoffauswahl unerlässlich.

Überraschenderweise wurde nun ein einheitliches Verfahren gefunden, das die genannten Nachteile und Schwierigkeiten nicht aufweist und welches erlaubt auf einfache Art und Weise synthetisches Polyamid unabhängig von der gewünschten Farbtiefe und unabhängig vom verwendeten Farbstofftyp und sogar bei Verwendung von Gemischen verschiedener Farbstofftypen im pH-Bereich von 5 bis 7 zu färben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden mit Farbstoffen oder Farbstoffmischungen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen anionischen Farbstoff, der unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 95 % aufweist, und ein Hilfsmittelgemisch, enthaltend eine anionische Verbindung der Formel

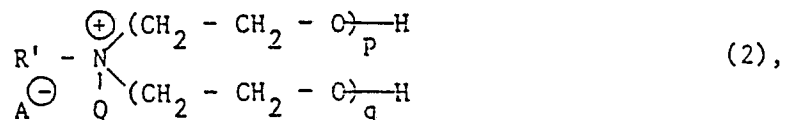


worin

R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, eine quaternäre Verbindung der Formel



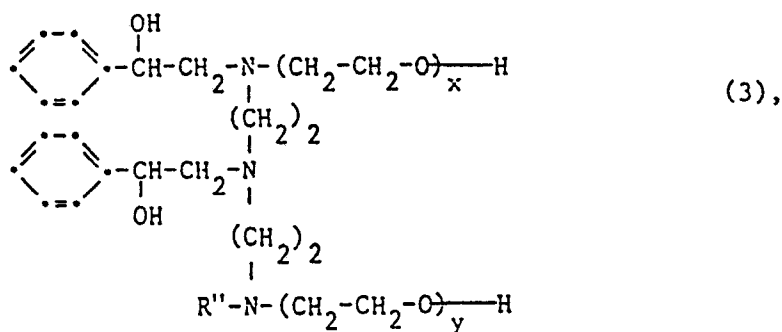
worin

R' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat,

A ein Anion,

Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und

p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 20 bis 50 ist, und eine nichtionogene Verbindung der Formel



15 worin R'' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat und

x und y ganze Zahlen bedeuten wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält, und dass die Flotte Alkalisalz und eine organische Säure enthält, und die Färbung bei einem pH-Wert von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6, und einer Temperatur von 95 bis 130°C fertigstellt.

20 Die verwendbaren anionischen Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören und gegebenenfalls eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten. Insbesondere handelt es sich um Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, schwermetallfreie Monoazo- und Disazofarbstoffe mit je einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren faserreaktiven Gruppen und schwermetallhaltige, namentlich kupfer-, chrom-, nickel- oder kobalthaltige Monoazo-, Disazo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe, insbesondere metallisierte Farbstoffe, die an ein Metallatom zwei Moleküle 25 Azofarbstoff oder ein Molekül Azofarbstoff und ein Molekül Azomethinfarbstoff gebunden enthalten, vor allem solche, die als Liganden Mono- und/oder Disazofarbstoffe und/oder Azomethinfarbstoffe und als zentrales Metallion ein Chrom- oder Kobaltion enthalten, wie auch Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere 1-Amino-4-arylaminoanthrachinon-2-sulfonsäuren bzw. 1,4-Diarylamino- oder 1-Cycloalkylamino-4-arylaminoanthrachinonsulfonsäuren. Unter faserreaktiven Gruppen sind solche Gruppen zu verstehen, die mit dem zu färbenden synthetischen Polyamidmaterial eine kovalente Bindung eingehen.

Die Mengen, in denen die Farbstoffe in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,001 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, eines oder mehrerer Farbstoffe als vorteilhaft erwiesen.

35 Unter 1/1-Richttyptiefe ist die gemäss DIN (Deutsche-Industrie-Norm) 54000 bezeichnete Farbtiefe 1/1 zu verstehen.

Ein Ausziehgrad von mindestens 95 % bedeutet, dass weniger als 5 % der in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffmenge nach dem Färben im Bad zurückbleiben.

40 In dem erfindungsgemässen Verfahren können gegebenenfalls auch Mischungen anionischer Farbstoffe verwendet werden. Bevorzugt ist eine Mischung definitionsgemässer anionischer Farbstoffe, welche

- a) mindestens zwei Farbstoffe enthält; oder
- b) mindestens drei Farbstoffe enthält; oder
- c) zum Trichromie-Färben mindestens drei Farbstoffe aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen enthält.

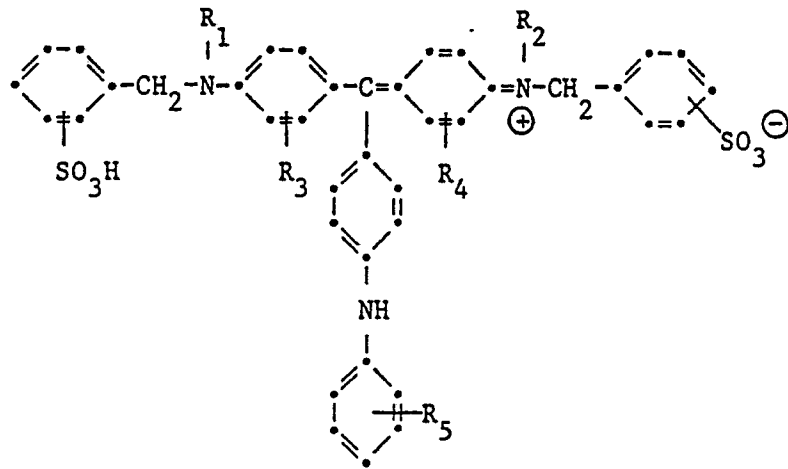
Unter Trichromie ist dabei die additive Farbmischung passend gewählter gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbender Farbstoffe zu verstehen, mit denen jede gewünschte Nuance des sichtbaren Farbspektrums durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse der Farbstoffe eingestellt werden kann.

50 Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren anionische Farbstoffe verwendet, die unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1-Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 97 % aufweisen.

Als anionische Farbstoffe kommen insbesondere solche der folgenden Farbstoffklassen in Betracht:

- a) Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen der Formel

EP 0 135 198 B1

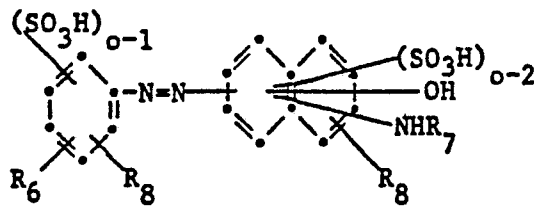


(4) ,

worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl,
R₃ und R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und
R₅ C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Wasserstoff ist;

b) Mono- und Disazofarbstoffe der Formeln



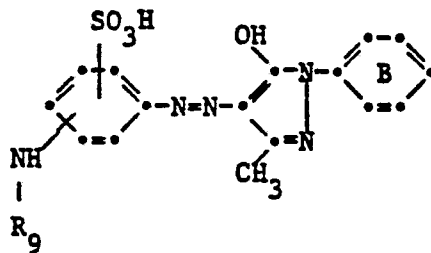
(5) ,

worin

R₆ eine über die -NH-Gruppe gebundene faserreaktive Gruppe, Benzoylamino, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy oder Methylphenoxy,

R₇ Wasserstoff, Benzoyl, Phenyl, C₁₋₄-Alkyl, Phenylsulfonyl, Methylphenylsulfonyl oder eine gegebenenfalls über Aminobenzoyl gebundene faserreaktive Gruppe und die Substituenten

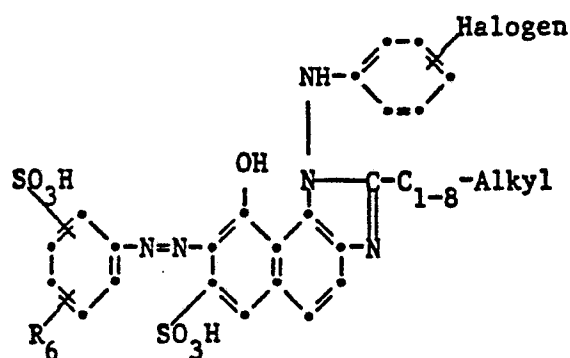
R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Phenylamino- oder N-Phenyl-N-methyl-amino-sulfonylrest bedeuten;



(6) ,

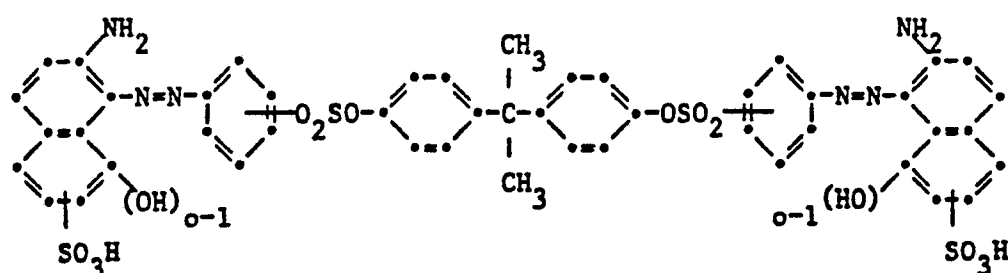
worin

R₉ eine faserreaktive Gruppe ist und der Phenylring B substituiert sein kann durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl und Sulfo;



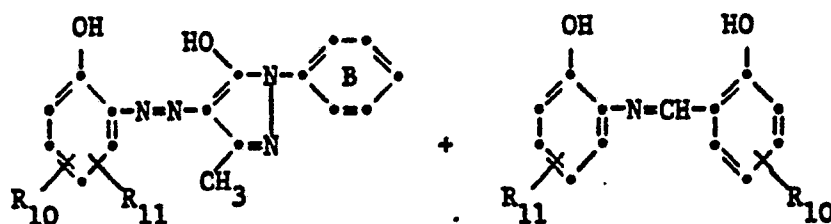
(7) ,

worin
R₆ die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat;



(8) ,

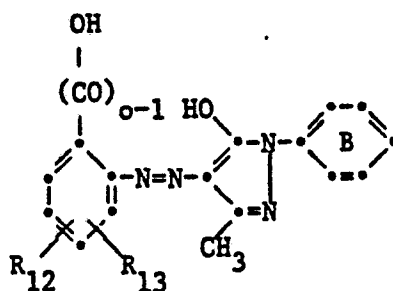
c) 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azo- und Azomethinfarbstoffe der Formel



(9) ,

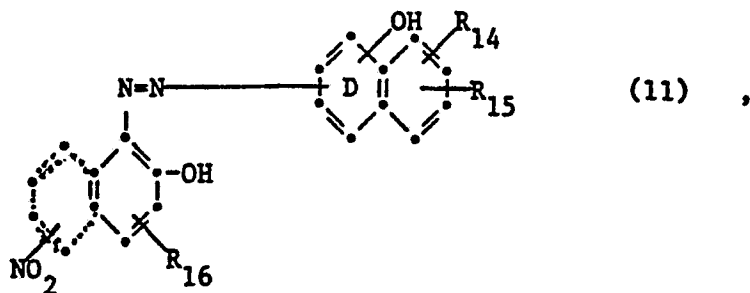
worin
R₁₀ Wasserstoff, Sulfo oder Phenylazo und
R₁₁ Wasserstoff oder Nitro ist, und der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann;

d) 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die symmetrischen 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln



(10) ,

worin der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann und
R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Sulfo, Halogen, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl und -SO₂NH₂ bedeuten;



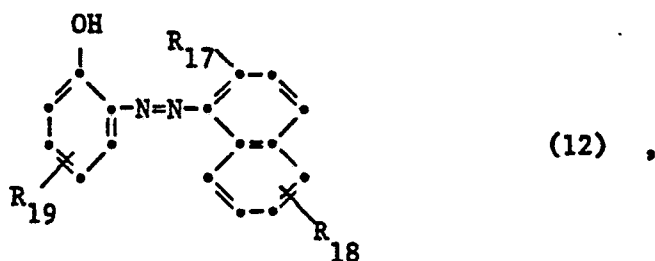
worin

R₁₄ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkoxy-carbonylamino, Benzoylamino, C₁₋₄-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Methylphenylsulfonylamino oder Halogen,

R₁₅ Wasserstoff oder Halogen und

R₁₆ C₁₋₄-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl, Phenylazo, Sulfo oder -SO₂NH₂ is, wobei die Hydroxygruppe im Benzring D in o-Stellung zur Azobrücke an den Benzring D gebunden ist;

die symmetrischen 1 : 2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln

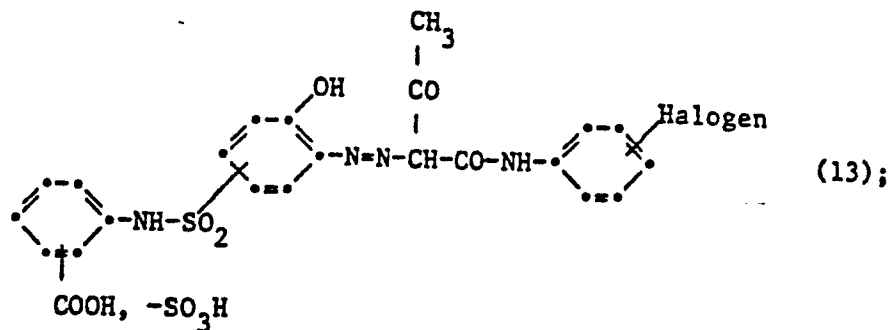


worin

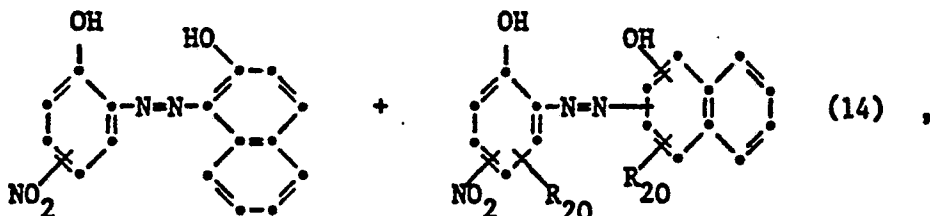
R₁₇ die -OH oder NH₂ Gruppe,

R₁₈ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl und

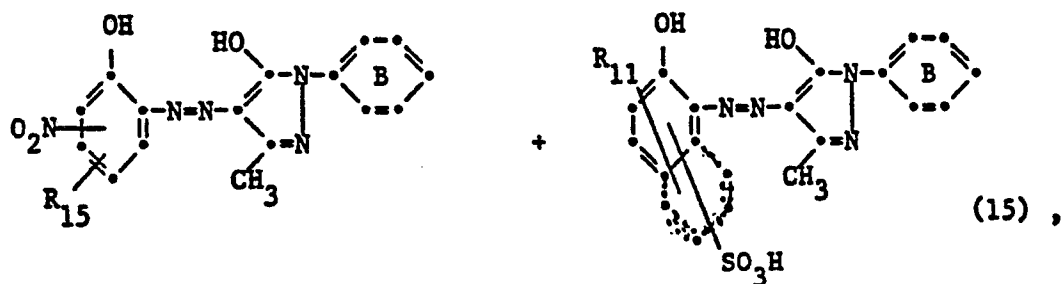
R₁₉ Nitro oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylenaminosulfonyl ist;



die unsymmetrischen 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln



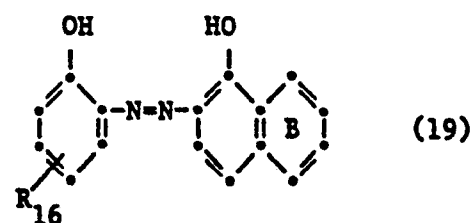
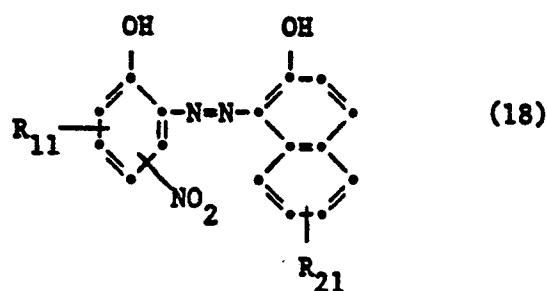
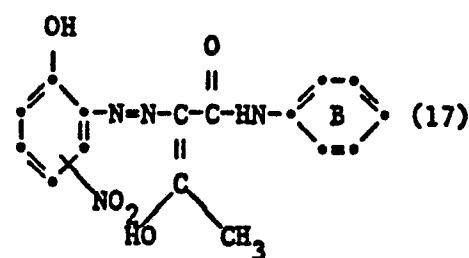
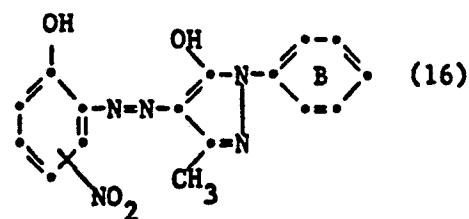
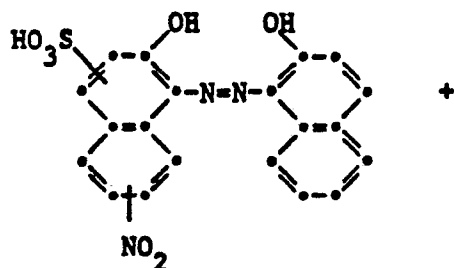
worin ein Substituent R₂₀ Wasserstoff und der andere Sulfo ist;



worin

R₁₁ die unter Formel (9) und

R₁₅ die unter Formel (11) angegebene Bedeutung haben und die Phenylringe B unabhängig voneinander, die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten können;



EP 0 135 198 B1

worin der Phenylring B in den Formeln (16), (17) und (19) die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann,

R₁₁ die unter Formel (9) angegebene Bedeutung hat,

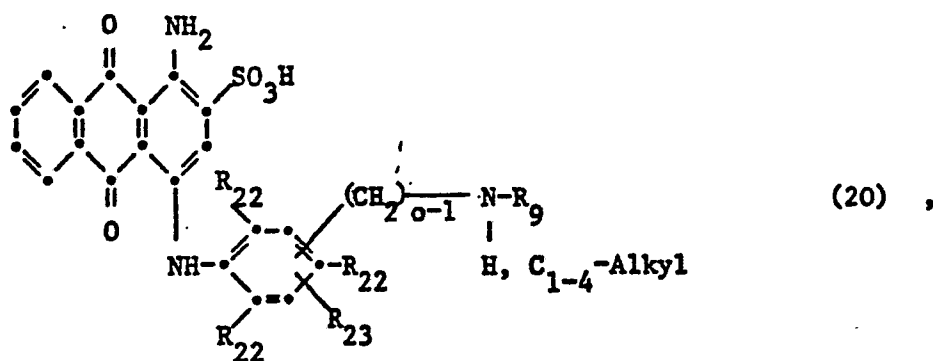
R₂₁ Wasserstoff, Methoxycarbonylamino oder Acetylamino ist und

R₁₆ die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat;

1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10) + (11);

1 : 2-Chrom-Mischkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11);

e) Anthrachinonfarbstoffe der Formeln

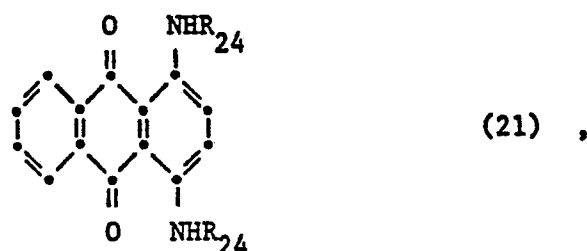


worin

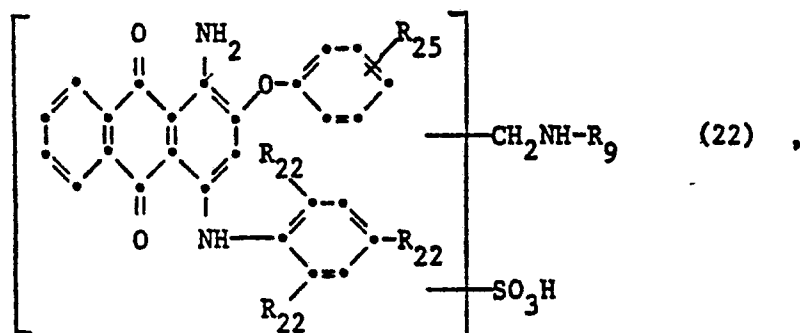
R₉ die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat,

R₂₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und

R₂₃ Wasserstoff, Sulfo oder den Rest -CH₂-NH-R₉ bedeutet;



worin die Substituenten R₂₄ unabhängig voneinander Cyclohexyl und den Diphenylätherrest, der durch Sulfo und den Rest -CH₂-NH-R₉ substituiert sein kann, bedeuten, wobei R₉ die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat; und



worin

R₉ die unter Formel (6) und

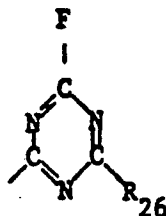
R₂₂ die unter Formel (20) angegebenen Bedeutungen haben und

R₂₅ C₄₋₈-Alkyl ist.

Geeignete Faserreaktivgruppen in den angegebenen Formeln sind z. B. solche der aliphatischen Reihe, wie Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichlor- bzw. Mono-, Di- oder Tribromacryloyl oder -metacryloyl, wie -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CHBr, -CO-CH=CHBr, -CO-CCl=CH-CH₃, ferner -CO-CCl=CH-COOH, -CO-CH=CCl-COOH, 3-Chlorpropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, β-Sulfatoäthylaminosulfonyl, Vinylsulfonyl, β-Chloräthylsulfonyl, β-Sulfatoäthylsulfonyl, β-Methylsulfonyläthylsulfonyl, β-Phenylsulfonyläthylsulfonyl, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl,

2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutan-carbonyl-1 oder-sulfonyl-1, β -(2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1)-acryloyl, α - oder β -Alkyl- oder -Arylsulfonyl-acryloyl, wie α - oder β -Methylsulfonylacryloyl.

Besonders für Polyamid geeignete Reaktivreste sind: Chloracetyl, Bromacetyl, α,β -Dichlor- oder α,β -Dibrompropionyl, α -Chlor- oder α -Bromacryloyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4,6-Trifluoropyrimidyl-5, 2,4-Dichlor-5-methylsulfonylpyrimidyl-6, 2-Fluor-4-methyl-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4-Difluor-5-methylsulfonylpyrimidyl-6, 2,4-Difluorotriazinyl-6, sowie Fluortriazinylreste der Formel



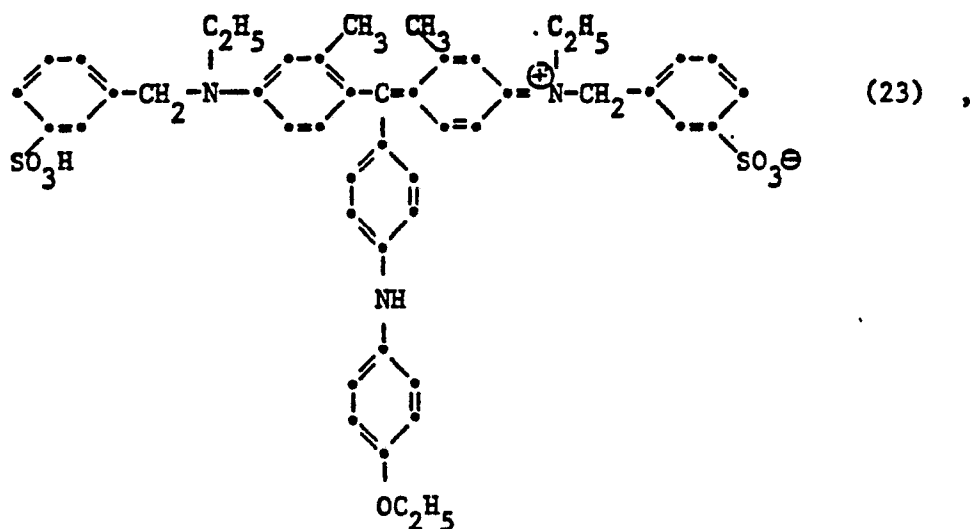
worin

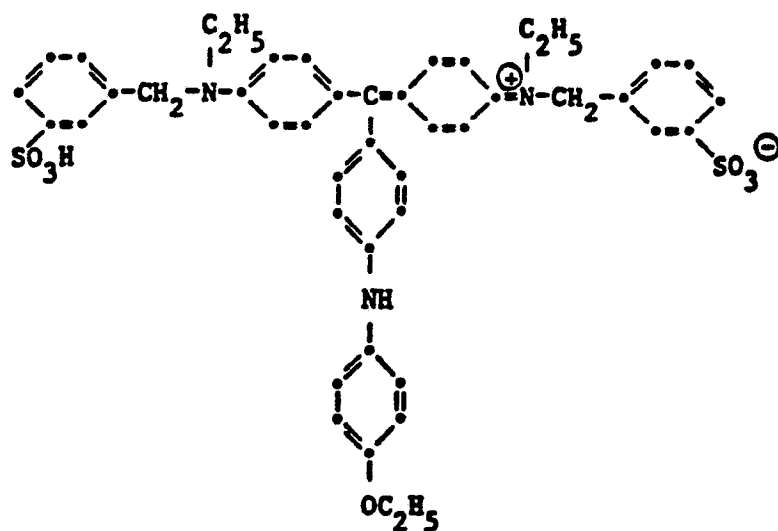
R_{26} eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls verätherte Oxy- oder Thiogruppe bedeutet, wie z. B. die NH_2 -Gruppe, eine mit C_1 - C_4 -Alkylresten mono- oder disubstituierte Aminogruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylmercaptogruppe Arylamino, insbesondere Phenylamino, oder mit Methyl, Methoxy, Chlor und vor allem Sulfo substituiertes Phenylamino, Phenoxy, Mono- oder Disulfophenoxy etc., sowie die entsprechenden Chlortriazinylreste.

Die in den Formeln (11) und (15) gestrichelten Benzringe bedeuten einen gegebenenfalls an den ausgeschriebenen Phenolrest ankondensierten Benzring, so dass die Farbstoffe wahlweise einen Phenol- oder Naphtholrest enthalten.

Aus der grossen Zahl der anionischen Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren in Betracht kommen, seien beispielsweise genannt:

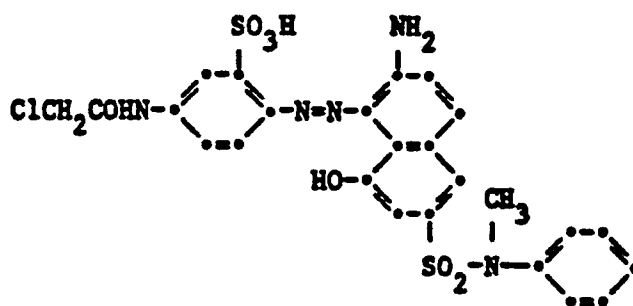
a) Triphenylmethanfarbstoffe, wie z. B. die Farbstoffe der Formeln



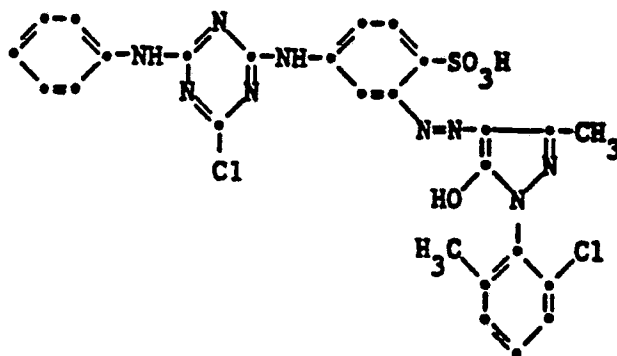


(24) ,

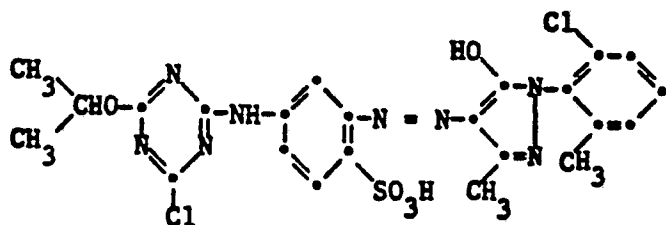
b) Mono- und Disazofarbstoffe, wie z. B. die der Formeln



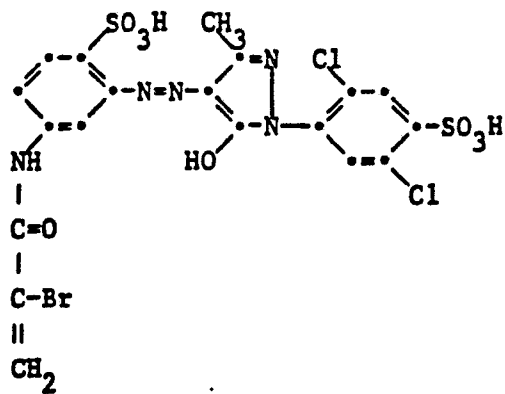
(25) ,



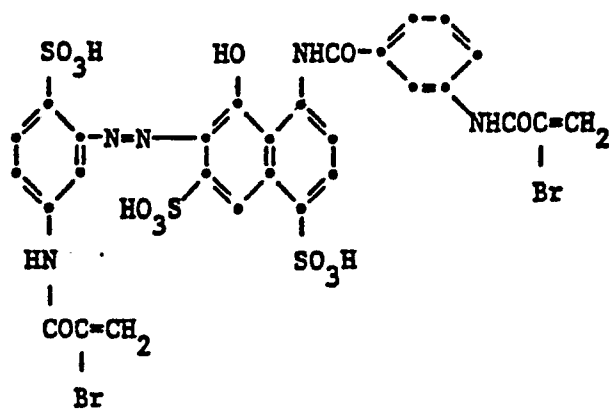
(26) ,



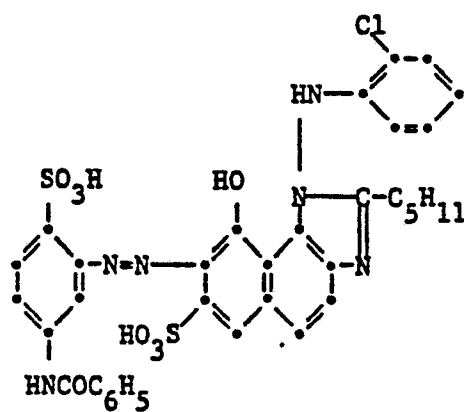
(26a) ,



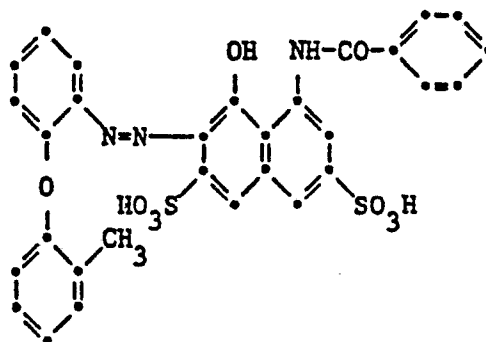
(27) ,



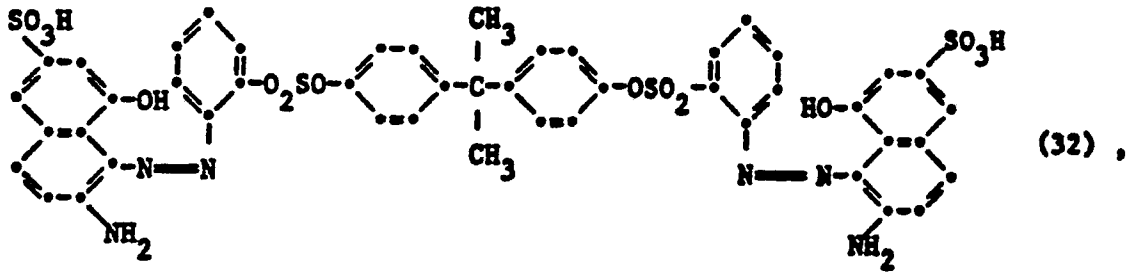
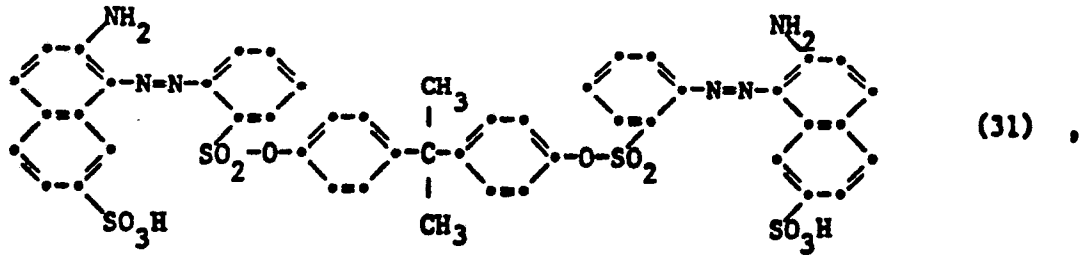
(28) ,



(29) ,

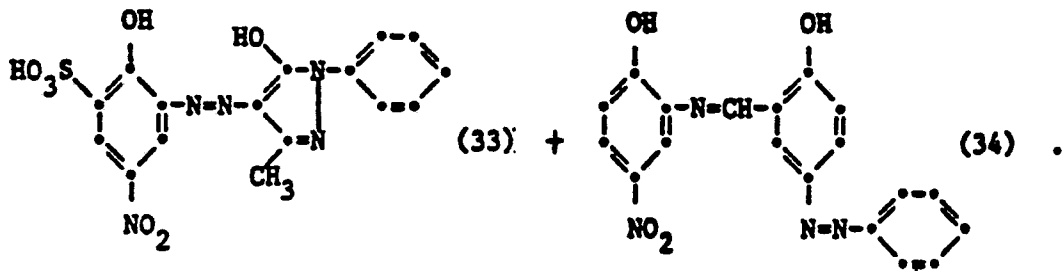


(30) ,



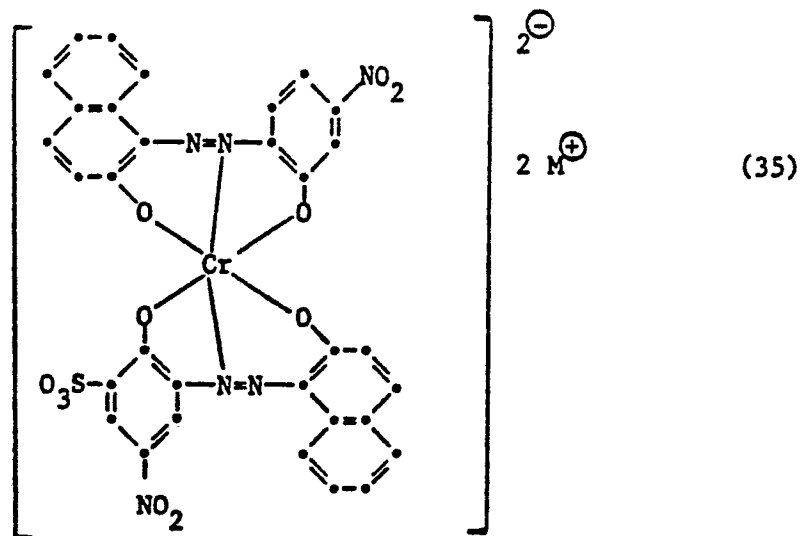
25

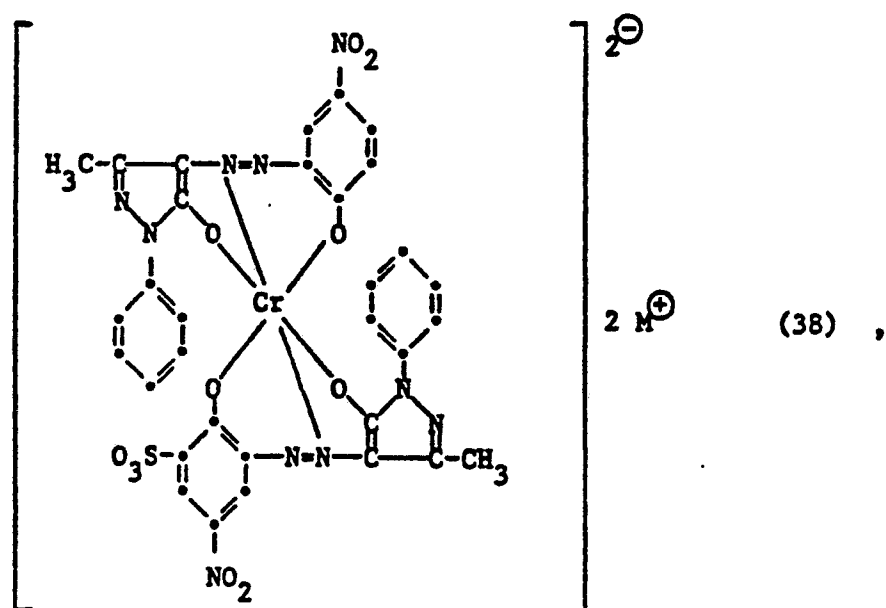
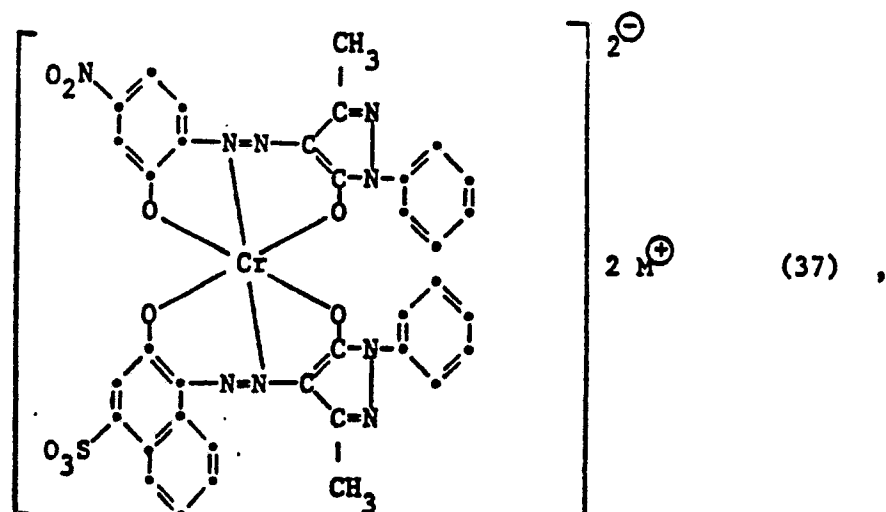
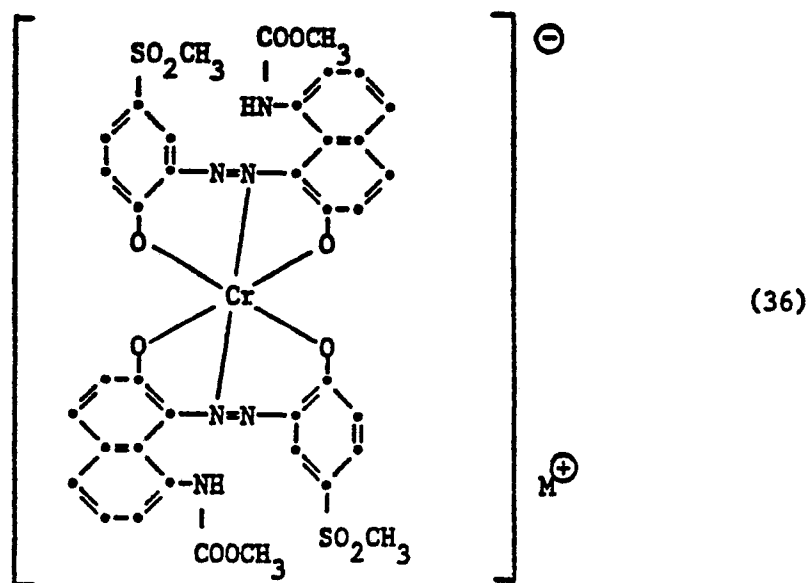
c) 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe, wie z. B. der 1 : 2-Chromkomplex des Azo- und des Azomethinfarbstoffes der Formeln

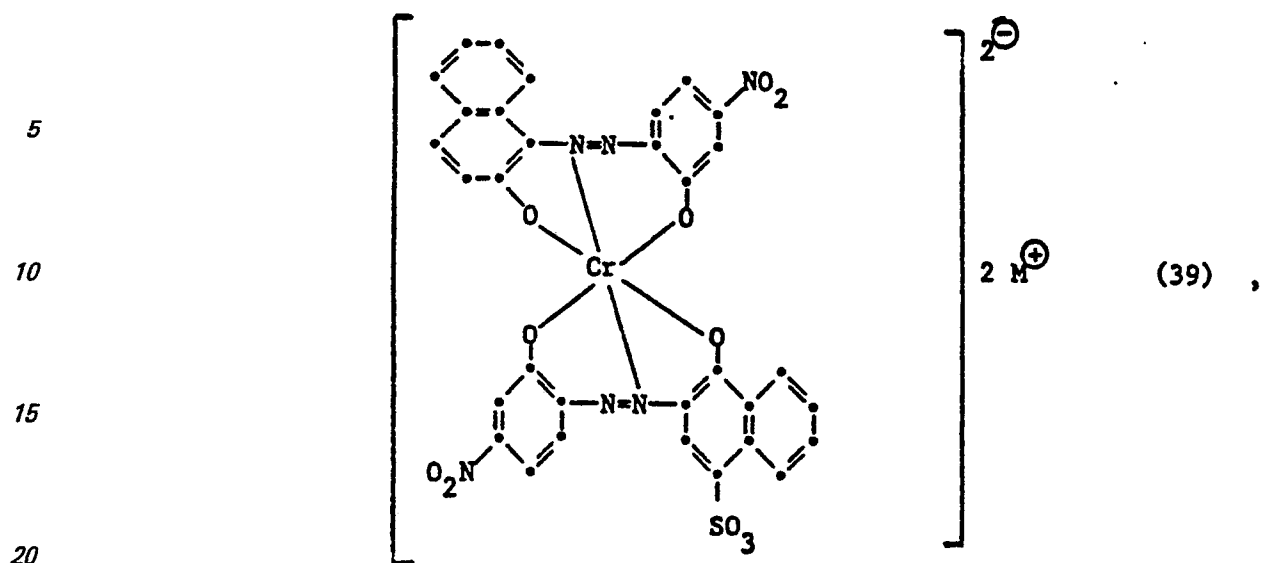


40

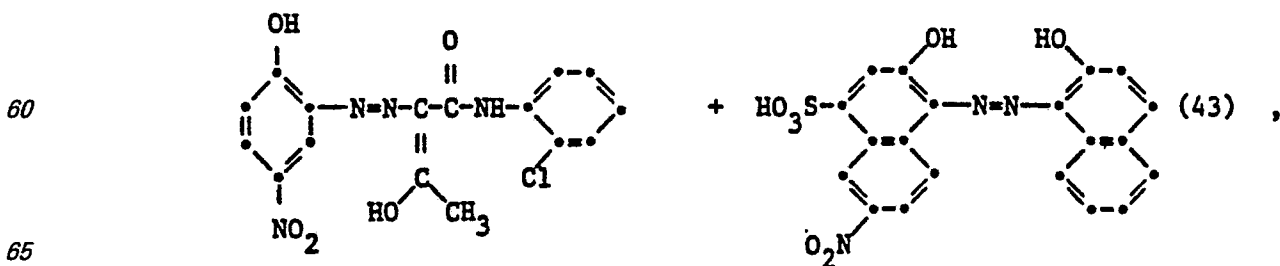
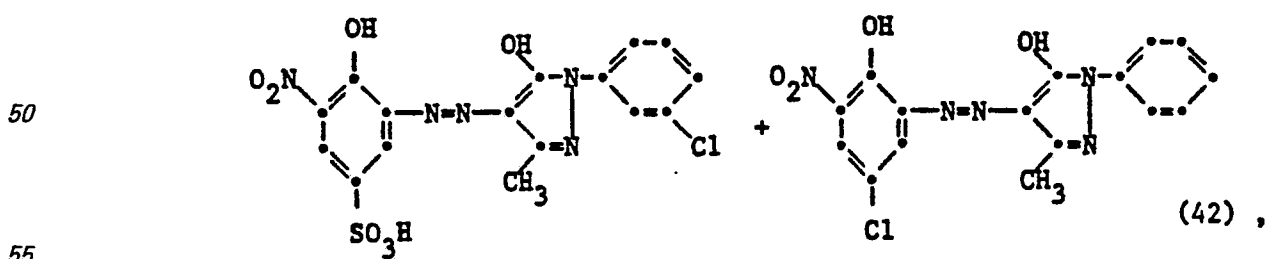
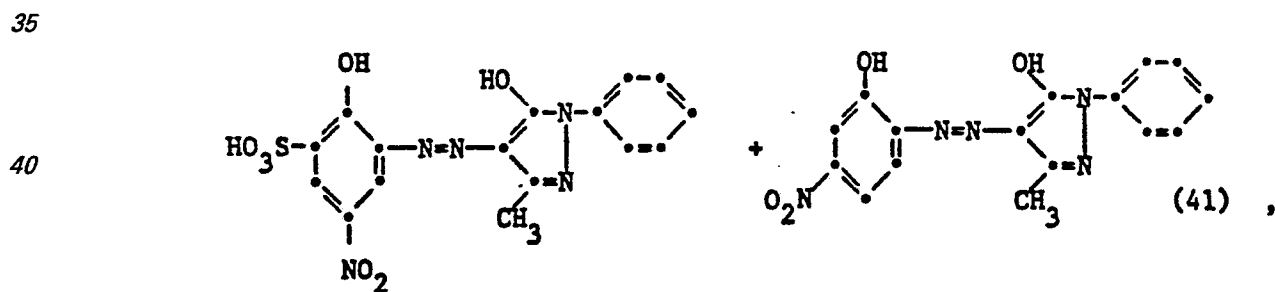
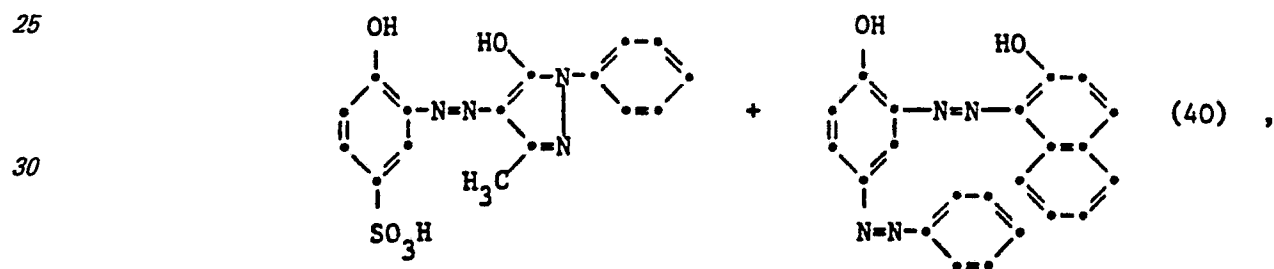
d) 1 : 2 Metallkomplexfarbstoffe, wie z. B. die Farbstoffe der Formeln

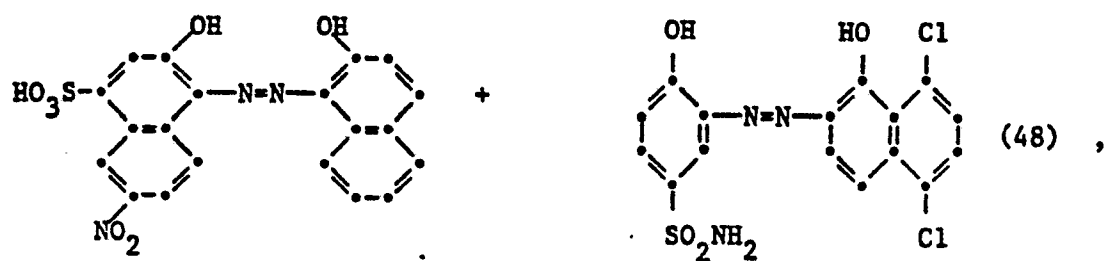
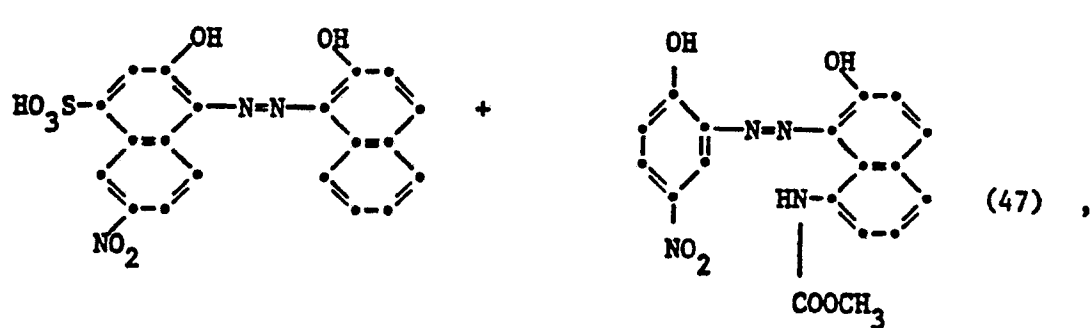
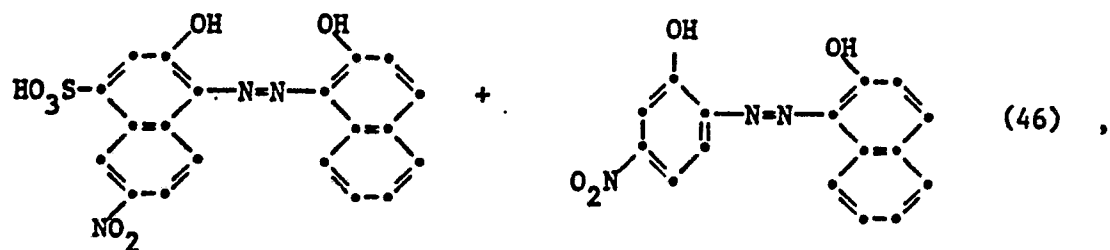
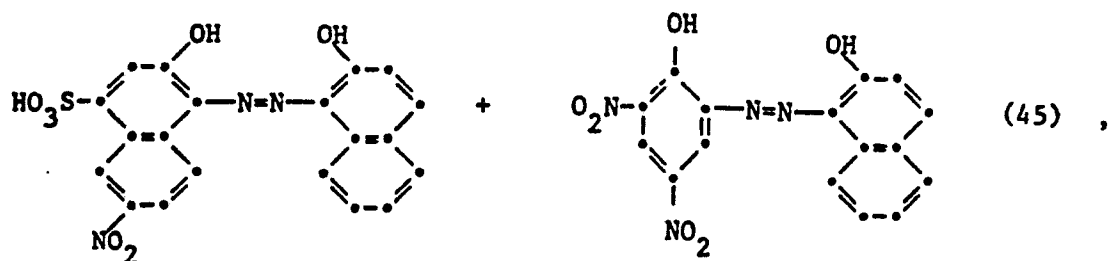
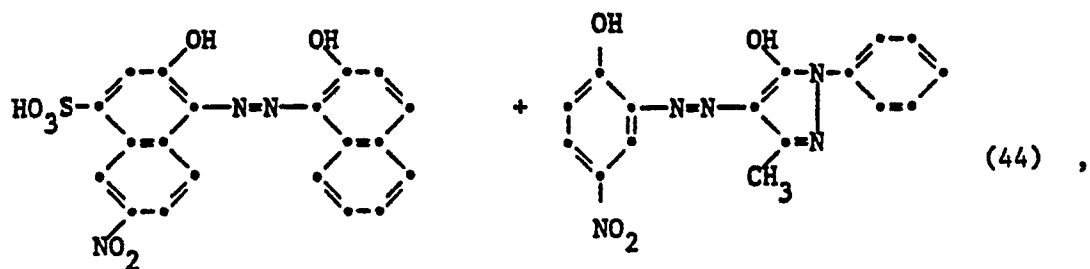




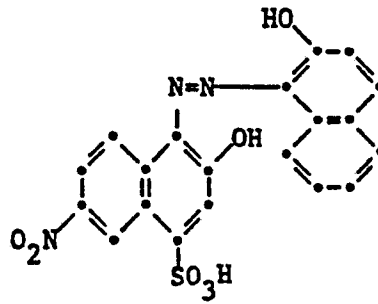


die 1 : 2-Chromkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln

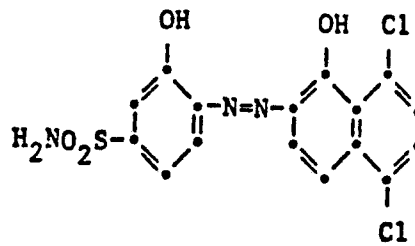




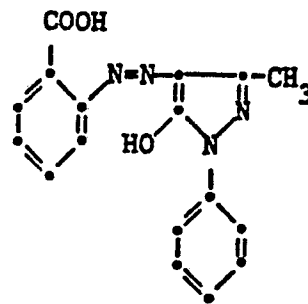
die symmetrischen 1 : 2-Chromkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln



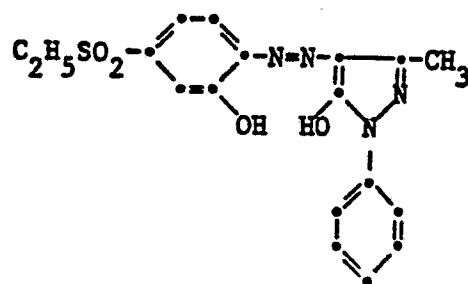
(49) ,



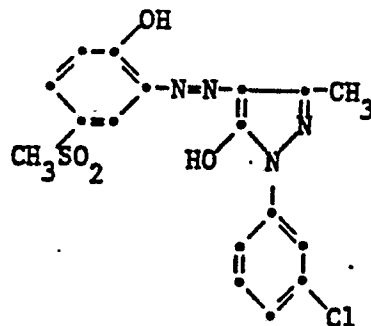
(50) ,



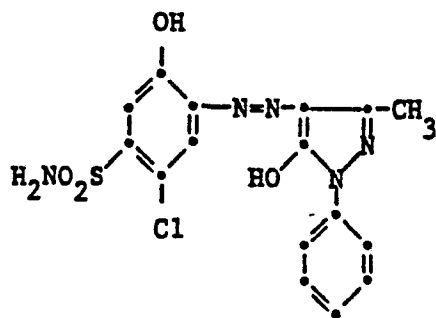
(51) ,



(52) ,

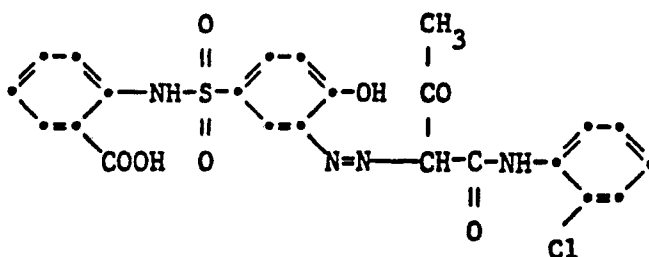


(53) ,

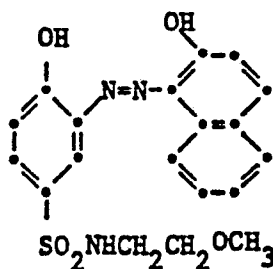


(54) ,

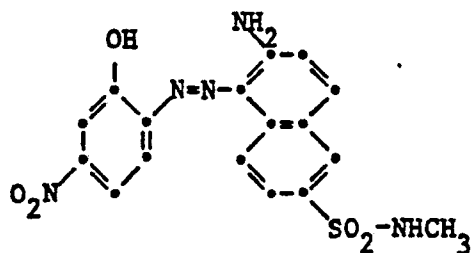
die symmetrischen 1 : 2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln



(55) ,

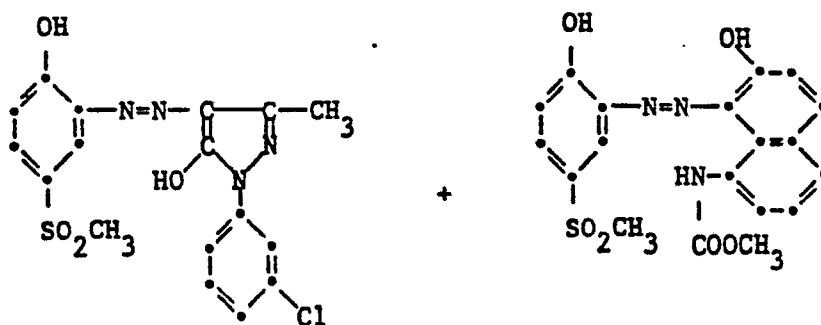


(56) ,



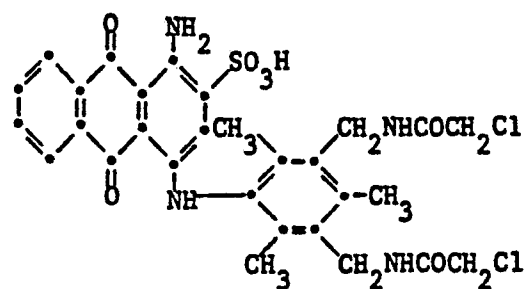
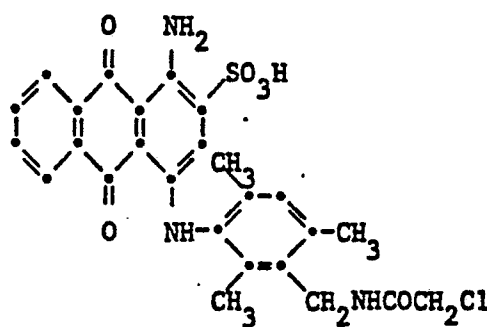
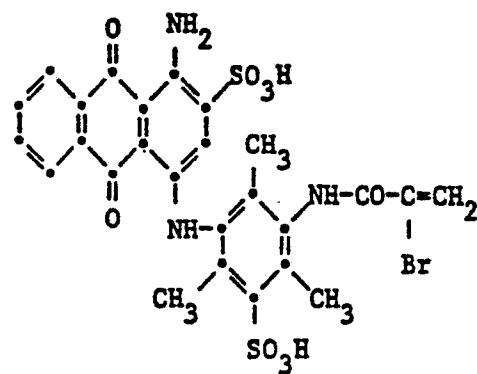
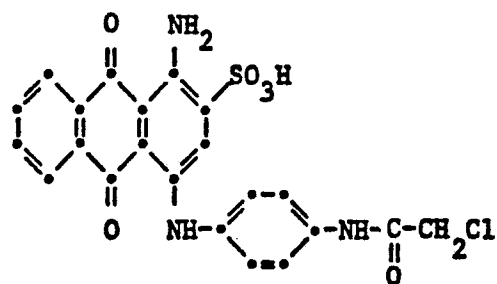
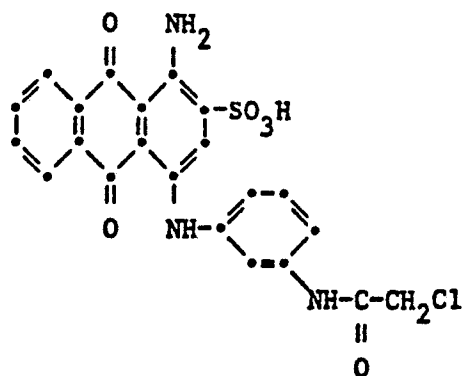
(57) ,

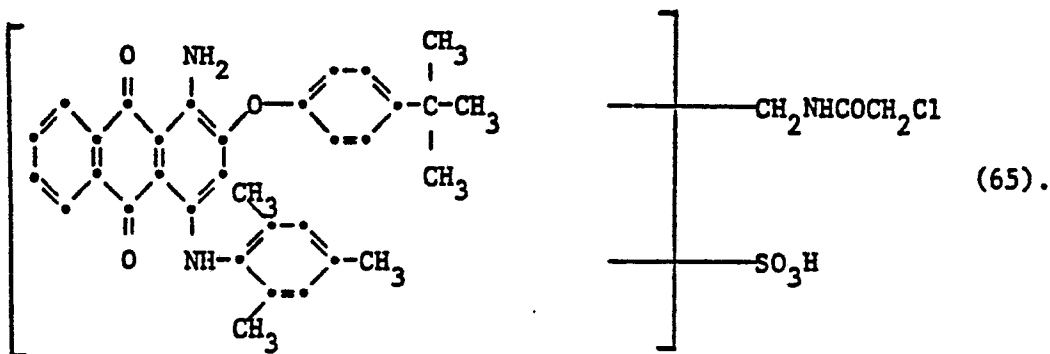
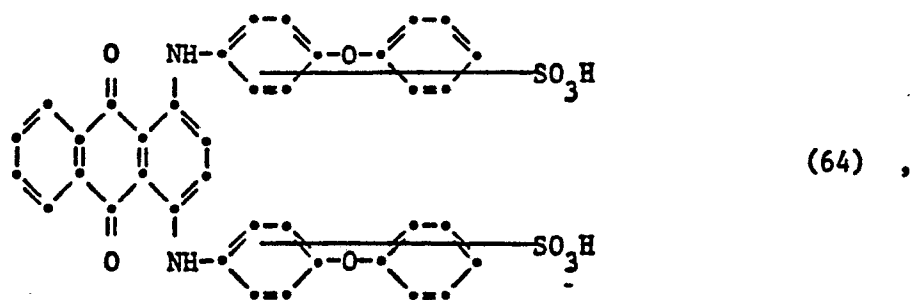
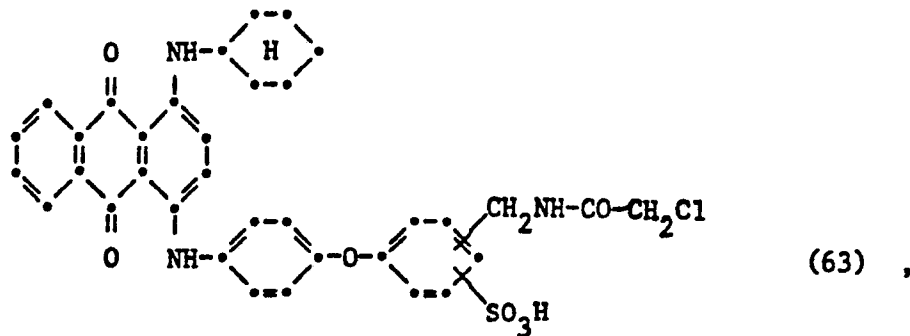
die 1 : 2-Chromkomplexe der Mischung der Azofarbstoffe der Formeln



(58) ,

e) Anthrachinonfarbstoffe, wie z. B. die der Formeln





Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischenamins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

M⁺ in den oben angegebenen Formeln (35) bis (39) ist ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion, wie beispielsweise das Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumion.

Werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Farbstoffmischungen verwendet, so kann diese durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z. B. Kugel- und Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Ferner können die Farbstoffmischungen durch Zerstäubungstrocknen der wässrigen Farbstoffmischungen hergestellt werden.

Bevorzugt sind in dem erfindungsgemässen Verfahren die Farbstoffe der Formeln (62) bis (65) sowie die Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (23) + (24) + (30) + (39), (25) + (42), (26) + (26a) + (27), (31) + (38), (40) + (44), (41) + (54), (32) + (37) + (56), (35) + (39) + (53) + (57), (36) + (51) + (53), (43) + (45) + (46) + (47) + (49) und (51) + (55). Die Einzelfarbstoffe und die Farbstoffmischungen zeichnen sich durch hervorragende Kombinierbarkeit aus, womit fast sämtliche Nuancen für synthetisches Polyamidmaterial abgedeckt werden können.

Als Reste R, R' und R'' in den Formeln (1), (2) und (3) kommen unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenylreste mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien genannt: der n-Dodecyl-, Myristyl-, n-Hexadecyl-, n-Heptadecyl-, n-Octadecyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Dodecenyl-, Hexadecenyl-, Oleyl- und Octadecenylrest.

Als Rest M in Formel (1) kommt Wasserstoff, Alkalimetall wie z. B. Natrium oder Kalium und insbesondere Ammonium in Betracht.

Der Rest Q und das Anion A[⊖] in Formel (2) leiten sich von Quaternierungsmitteln ab, wobei Q ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist. Als Beispiele solcher Quaternierungsmittel kommen z. B. Chloracetamid, Äthylbromid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin und insbesondere Dimethylsulfat in Betracht.

Vorzugsweise verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren ein Hilfsmittelgemisch enthaltend 5 bis 70 Teilen der Verbindung der Formel (1), 15 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (3), bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante verwendet man ein Hilfsmittelgemisch, welches ausser den Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) noch ein Addukt von 60 bis 100 Teilen Äthylenoxid an ein Teil eines C₁₅₋₂₀-Alkenylalkohols enthält. Als Beispiele für einen C₁₅₋₂₀-Alkenylalkohol seien genannt: Hexadecenyl-, Oleyl- und Octadecenylalkohol. Vorzugsweise verwendet man 5 bis 10 Teile, insbesondere 7 bis 9 Teile des Adduktes bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches.

Die Einsatzmengen, in denen das Hilfsmittelgemisch bestehend aus den Verbindungen der Formel (1), (2) und (3) und gegebenenfalls dem oben beschriebenen Addukt von Äthylenoxid an einen C₁₅₋₂₀-Alkenylalkohol dem Färbegrad zugesetzt werden, bewegen sich zwischen 0,5 und 2 Gewichtsprozent bezogen auf das zu färbende Fasermaterial. Vorzugsweise verwendet man 1 Gewichtsprozent des Hilfsmittelgemisches bezogen auf das Fasermaterial.

Als weiteren Zusatz enthalten die Färbebäder organische Säuren, zweckmässig niedrigere, aliphatische Carbonsäuren, wie z. B. insbesondere Essigsäure. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten.

Ferner enthält die Färbeflotte Alkalisalze wie z. B. Natriumacetat. Vorzugsweise werden 2 g/l Natriumacetat verwendet.

Die Färbebäder können neben dem Farbstoff und der genannten Hilfsmittelmischung noch weitere übliche Zusätze wie z. B. Netz- und Entschäumungsmittel, Entlüftungsmittel und Penetrationsbeschleuniger enthalten.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, von 1 : 5 bis 1 : 40, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 25.

Das Färben erfolgt aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren z. B. bei Temperaturen zwischen 95 und 130° C, vorzugsweise bei Kochtemperatur.

Die Färbedauer beträgt in der Regel 10 bis 50 Minuten bei Färbeendtemperatur.

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparate und -maschinen, beispielsweise für Flocke, Kammzug, Stranggarn, Wickelkörper, Stückwaren und Teppiche verwendet werden.

Das Hilfsmittelgemisch wird zweckmässig der wässrigen Farbstoff-Flotte zugemischt und gleichzeitig mit dem Farbstoff appliziert. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch behandelt und im gleichen Bad nach Zugabe des Farbstoffes färbt. Vorzugsweise geht man mit dem Fasermaterial in eine Flotte ein, die 2 g/l Natriumacetat und zur Einstellung des pH-Wertes von 5,5 bis 6 eine ausreichende Menge Essigsäure und das Hilfsmittelgemisch enthält und eine Temperatur von 30 bis 70° C aufweist. Anschliessend wird der Farbstoff oder eine Farbstoffmischung zugegeben und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 0,75 bis 3° C pro Minute, gegebenenfalls mit einem Temperaturstop während des Aufheizens, gesteigert, um im angegebenen Temperaturbereich von 95 bis 130° C vorzugsweise 10 bis 50 Minuten zu färben. Am Schluss wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet.

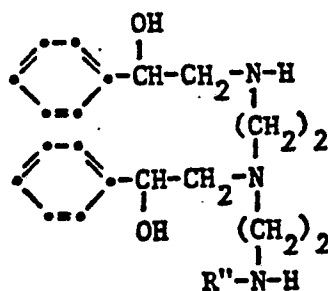
Als Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, kommen alle bekannten synthetischen Polyamide in Betracht. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z. B. als loses Material Kammzug, Garn und Stückware oder als Teppich.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist gegenüber den bekannten Verfahren für Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden neben den bereits genannten noch folgende Vorteile auf. Das so unter einheitlichen Färbebedingungen gefärbte Material zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der gewünschten Nuance aus. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich zudem durch gute Gesamtechtheiten, insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten aus, und sie sind unabhängig vom gewählten Farbton und sogar unabhängig vom gewählten Gemisch an verschiedenen Farbstofftypen flächenegal gefärbt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass die Farbstoffe praktisch vollständig aufgenommen werden. Nach beendetem Färben sind die Färbebäder nahezu vollständig ausgezogen.

Die Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) sind bekannt.

Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden, indem man 2 bis 14 Mol Äthylenoxid an aliphatische Amine, die einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und das Anlagerungsprodukt in den sauren Ester und gegebenenfalls den erhaltenen sauren Ester in die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt. Die Verbindungen der Formel (2) werden hergestellt, indem man z. B. 20 bis 50 Mol Äthylenoxid an aliphatische Amine die einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternisierungsmitteln zu der Verbindung der Formel (2) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (3) werden hergestellt, indem man 80 bis 140 Mol Äthylenoxid an eine Verbindung der Formel



(66) ,

worin R'' die unter Formel (3) angegebene Bedeutung hat, anlagert.

Die Amine, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1) und (2) benötigt werden, können gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Amine können chemisch einheitlich sein oder in Form von Gemischen vorliegen. Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen wie sie bei der Überführung von natürlichen Fetten oder Ölen wie z. B. Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachidylamin, Behenylamin und Octadecenylamin genannt. Bevorzugt ist Talgfettamin. Dieses ist ein Gemisch aus 30 % Hexadecylamin, 25 % Octadecylamin und 45 % Octadecenylamin.

Sowohl die Äthylenoxidanlagerung als auch die Veresterung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Zur Veresterung kann Schwefelsäure oder deren funktionelle Derivate wie z. B. Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure dienen.

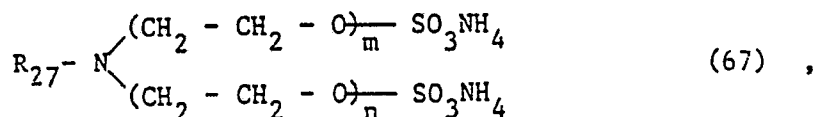
Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, durchgeführt. Die freien Säuren können anschliessend in die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden, indem auf übliche Weise Basen wie z. B. Ammoniak, Natrium- oder Kaliumhydroxid zugegeben werden.

In der AU-A-12 396 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, das sich in charakteristischer Weise von der vorliegenden Erfindung dadurch unterscheidet, dass darin das Färben von Wolle offenbart wird.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

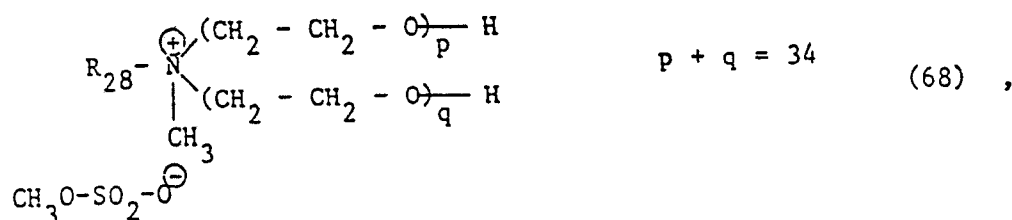
Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₁ hat folgende Zusammensetzung:

14,6 Teile der anionischen Verbindung der Formel



R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8;

21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel

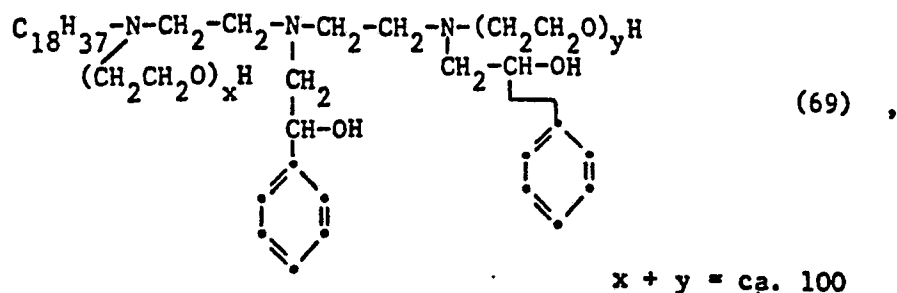


R₂₈ = C₂₀₋₂₂-Kohlenwasserstoffrest;

7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Äthylenoxid;

7,0 Teile der Verbindung der Formel

EP 0 135 198 B1



sowie 49,4 Teile Wasser.

Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₂ hat folgende Zusammensetzung:

- 15,2 Teile der anionischen Verbindung der Formel (67),
 21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel (68),
 7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Äthylenoxid,
 12,6 Teile der Verbindung der Formel (69)
 sowie
 43,2 Teile Wasser.

Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₃ hat folgende Zusammensetzung:

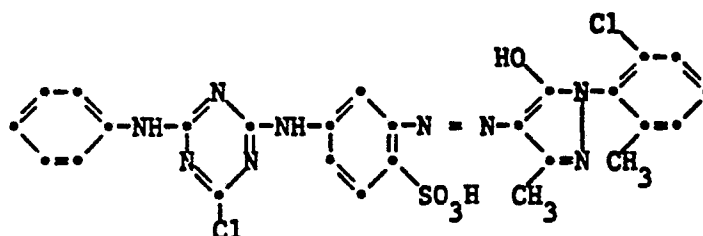
- 12,6 Teile der anionischen Verbindung der Formel (67),
 21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel (68),
 7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Äthylenoxid,
 10,0 Teile der Verbindung der Formel (69)
 sowie
 48,4 Teile Wasser.

Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₄ hat folgende Zusammensetzung:

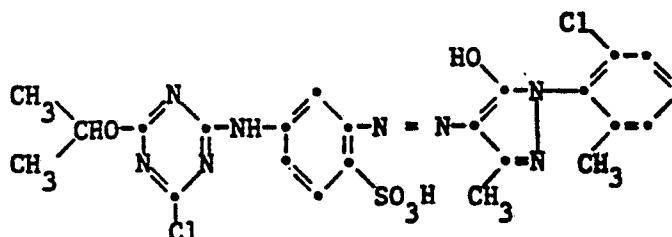
- 15,2 Teile der anionischen Verbindung der Formel (67),
 21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel (68),
 7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Äthylenoxid,
 sowie
 24,8 Teile Wasser.

Beispiel 1:

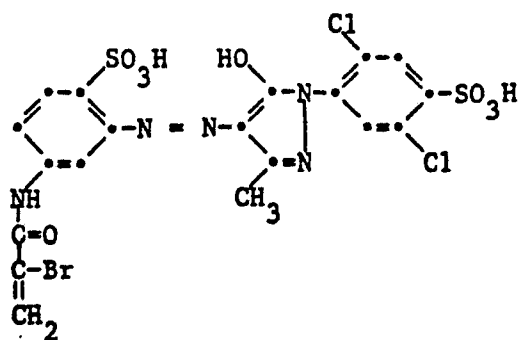
In einem Laborfärbeapparat, dessen Färbeflotte 1,5 l Wasser, 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat, 0,25 g/l Natriumsulfat und 0,75 g der Hilfsmittelmischung A₃ enthält, werden 75 g Polyamid-6,6-Texturtrikot bei 40°C eingefahren. Nach 10 Minuten werden 0,17 g des Farbstoffes der Formel



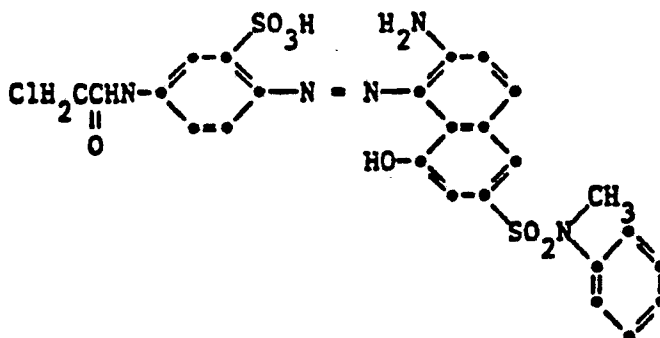
0,07 g des Farbstoffes der Formel



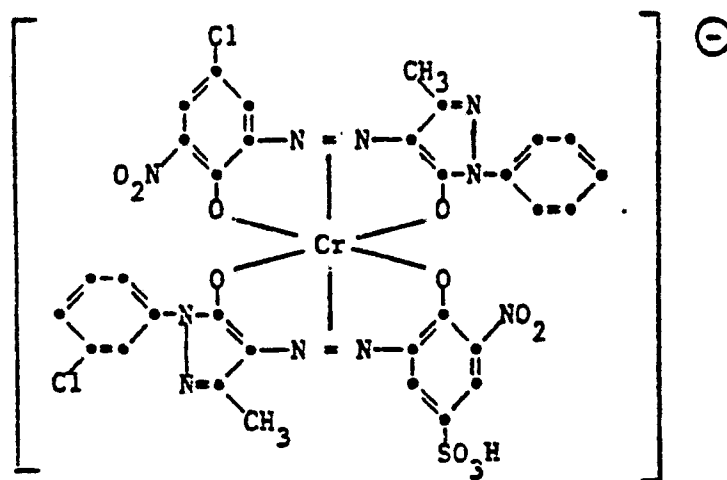
0,04 g des Farbstoffes der Formel



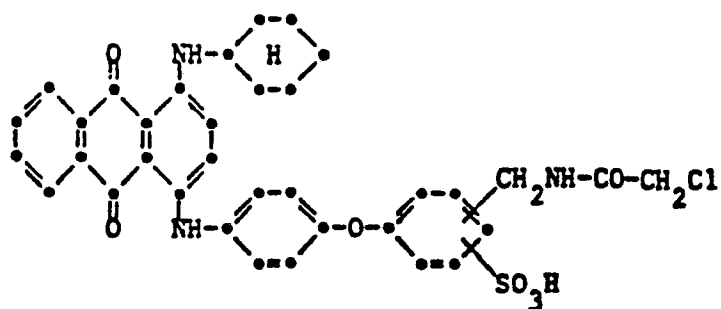
0,2 g des Farbstoffes der Formel



0,15 g des Farbstoffes der Formel



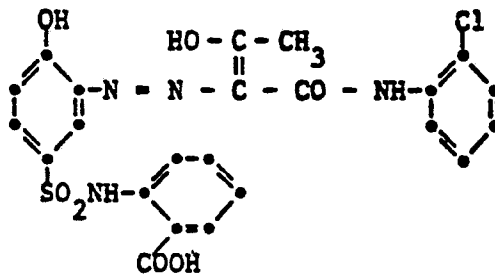
und 0,2 g des Farbstoffes der Formel



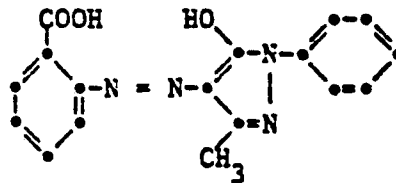
zugegeben. Man erhitzt die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbegrad abgekühlt und das PA-6,6-Texturtrikot gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6,6-Texturtrikots. Der Ausziehgrad beträgt 98 %. Der pH-Wert des Färbegrades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

Beispiel 2:

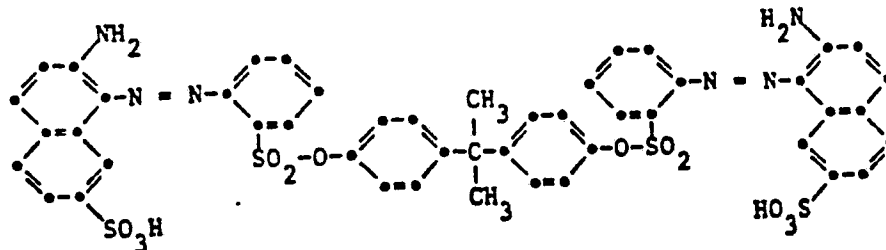
In einem Laborfärbegrad, dessen Färbeflotte 1,5 l Wasser, 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat, 0,5 g/l Natriumsulfat und 0,75 g der Hilfsmittelmischung A₁ enthält, werden 75 g Polyamid-6,6-Texturtrikot bei 40°C eingefahren. Nach 10 min werden 0,005 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



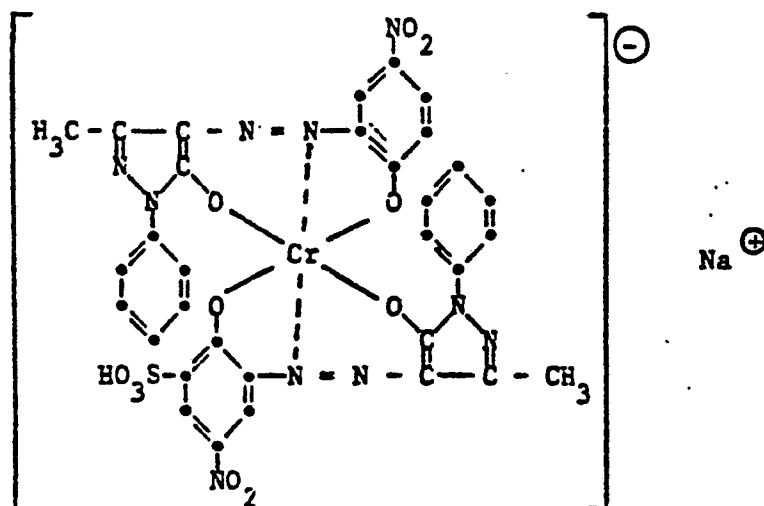
0,005 g des 1 : 2-Chromkomplex des Farbstoffes der Formel



0,007 g des Farbstoffes der Formel

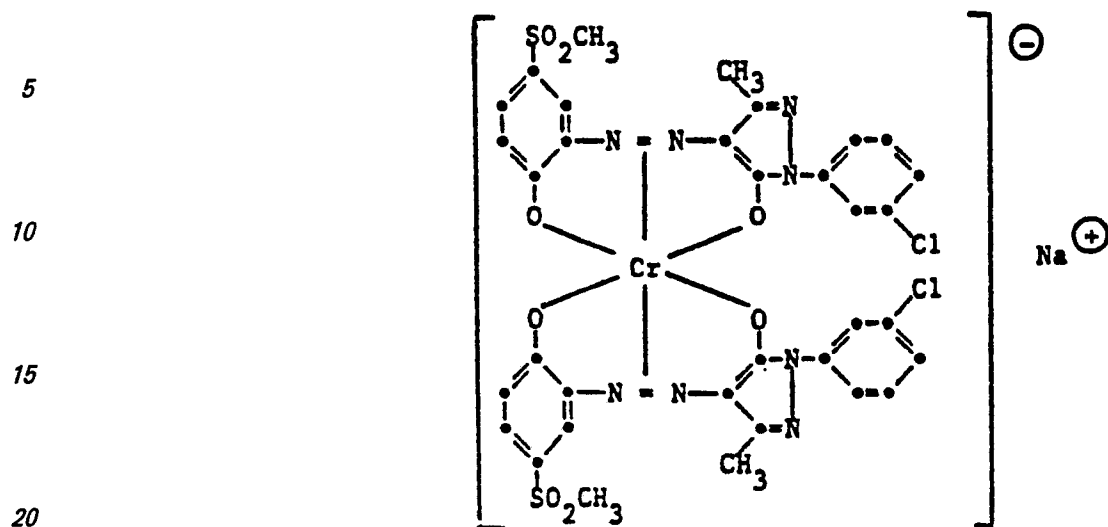


0,02 g des Farbstoffes der Formel

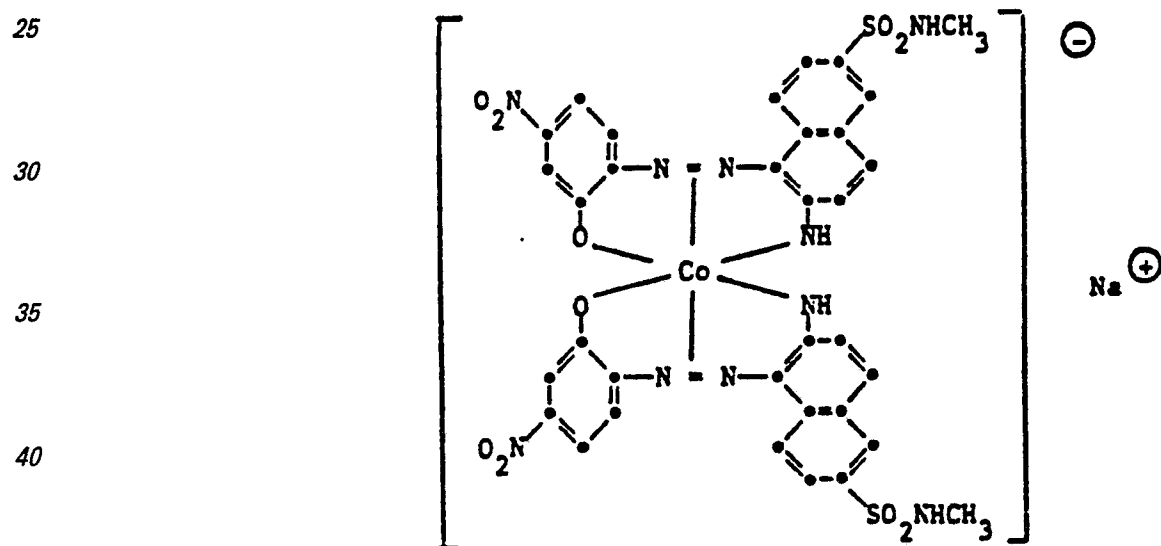


EP 0 135 198 B1

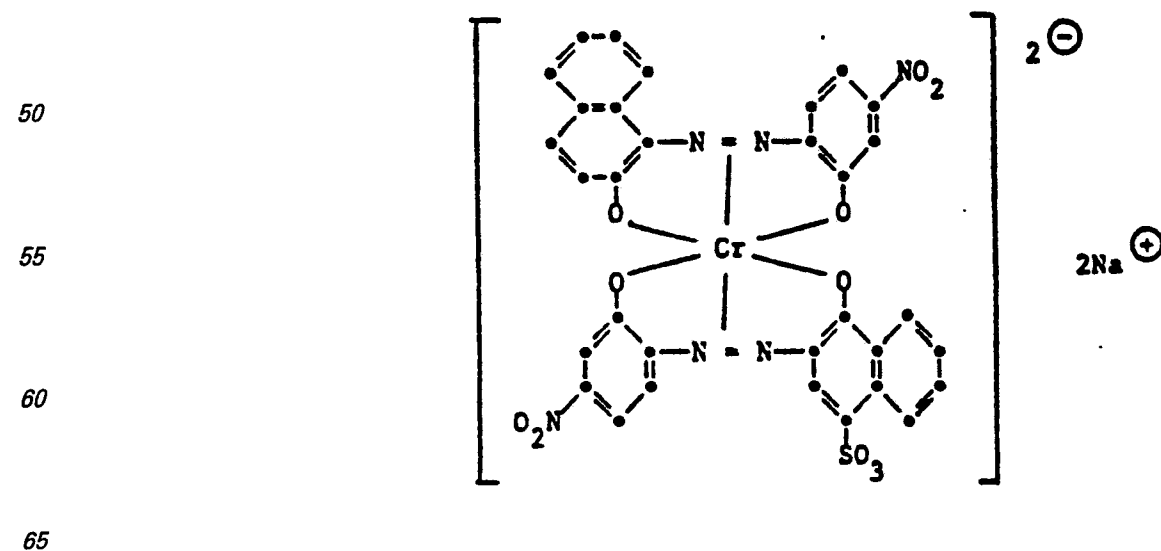
0,01 g des Farbstoffes der Formel



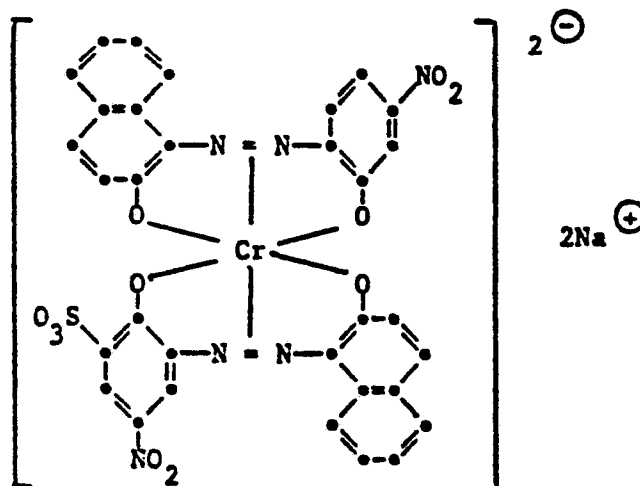
0,05 g des Farbstoffes der Formel



45 0,05 g des Farbstoffes der Formel



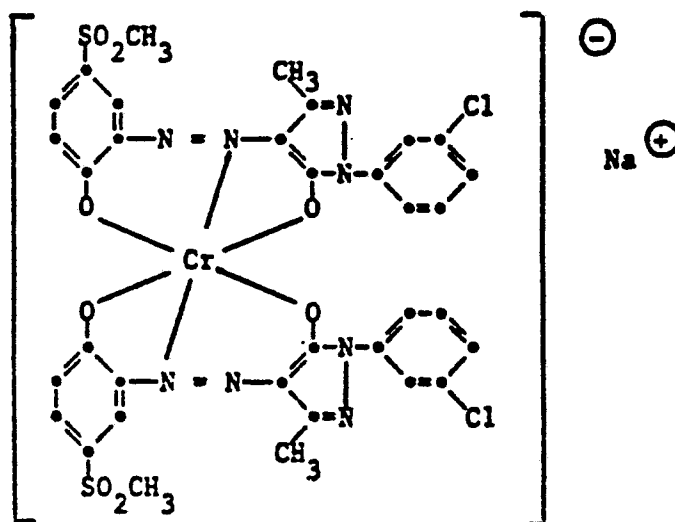
0,05 g des Farbstoffes der Formel



zugegeben. Man erhitzt die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbekbad abgekühlt und das PA-6,6-Texturtrikot gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6,6-Texturtrikots. Der Ausziehgrad beträgt 99 %. Der pH-Wert des Färbekbades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

Beispiel 3:

In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6,6-Stapelgarn in 11 l Wasser bei 40° eingenetzt. Hierauf werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 2,2 g des Farbstoffes der Formel



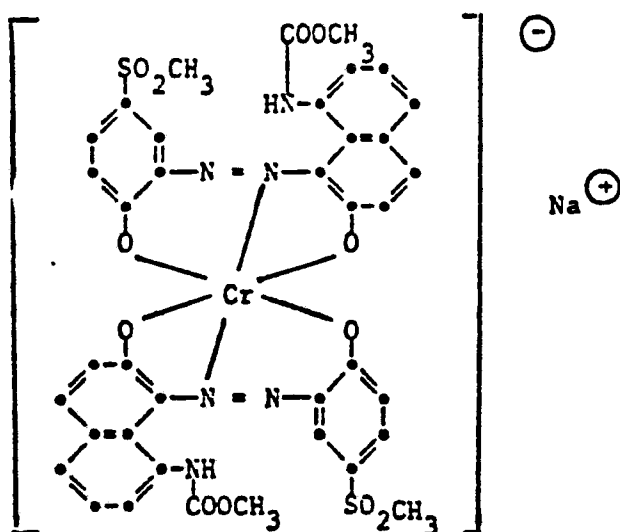
1 g des Farbstoffes der Formel

5

10

15

20



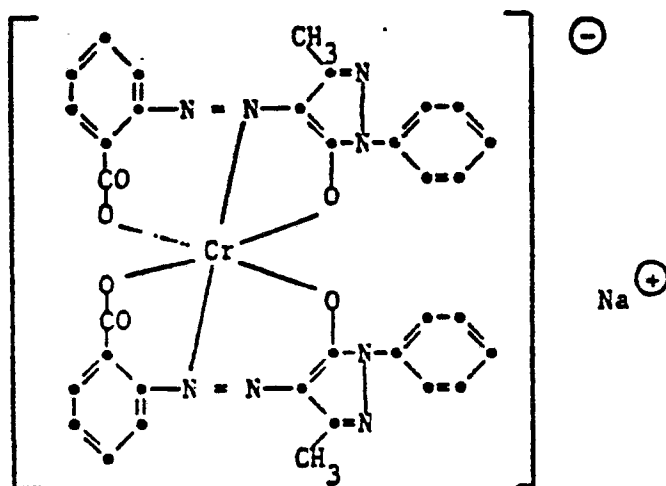
0,13 g des Farbstoffes der Formel

25

30

35

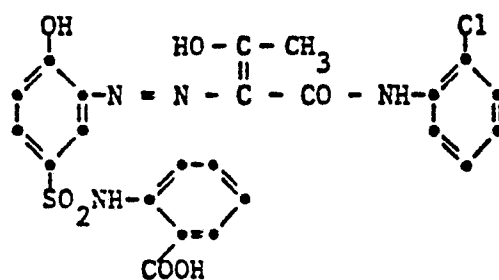
40



0,55 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel

45

50

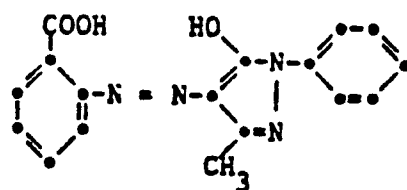


55

und 0,6 des 1 : 2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

60

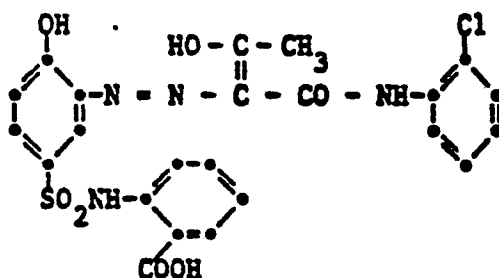
65



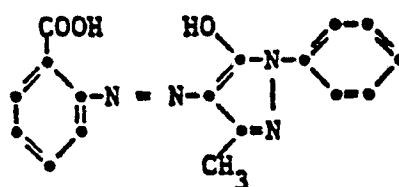
zugesezt. Man erhitzt die Färbeflotte bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation, innerhalb von 45 min auf 98° C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbepad abgekühlt und das PA-6,6-Stapelgarn gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6,6-Stapelgarms. Der Ausziehgrad beträgt 97 %. Der pH-Wert des Färbepades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

Beispiel 4:

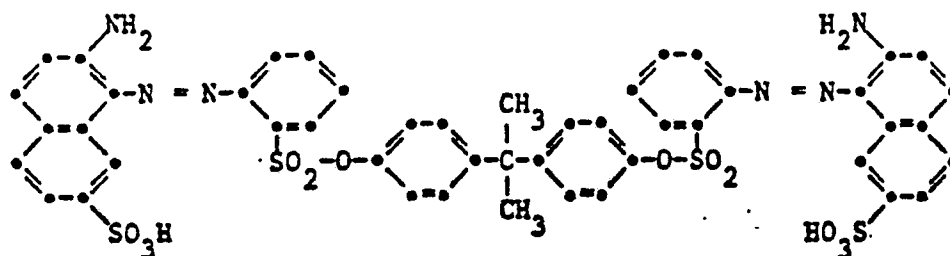
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 0,05 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



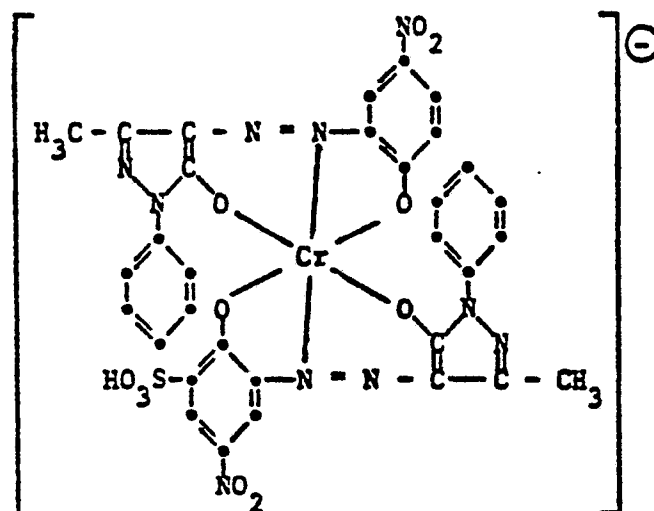
0,05 g des 1 : 2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



0,07 g des Farbstoffes der Formel



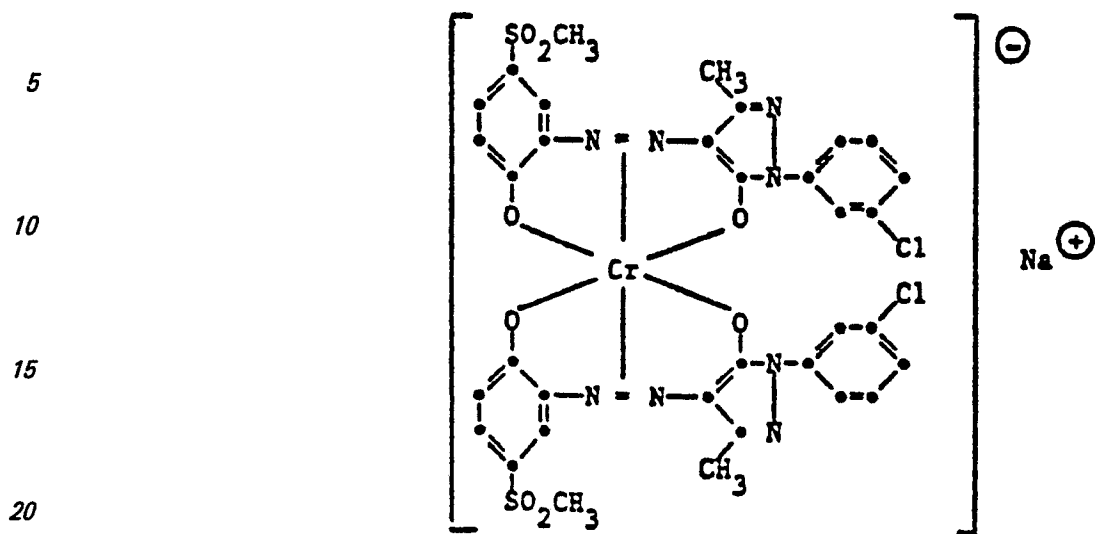
0,2 g des Farbstoffes der Formel



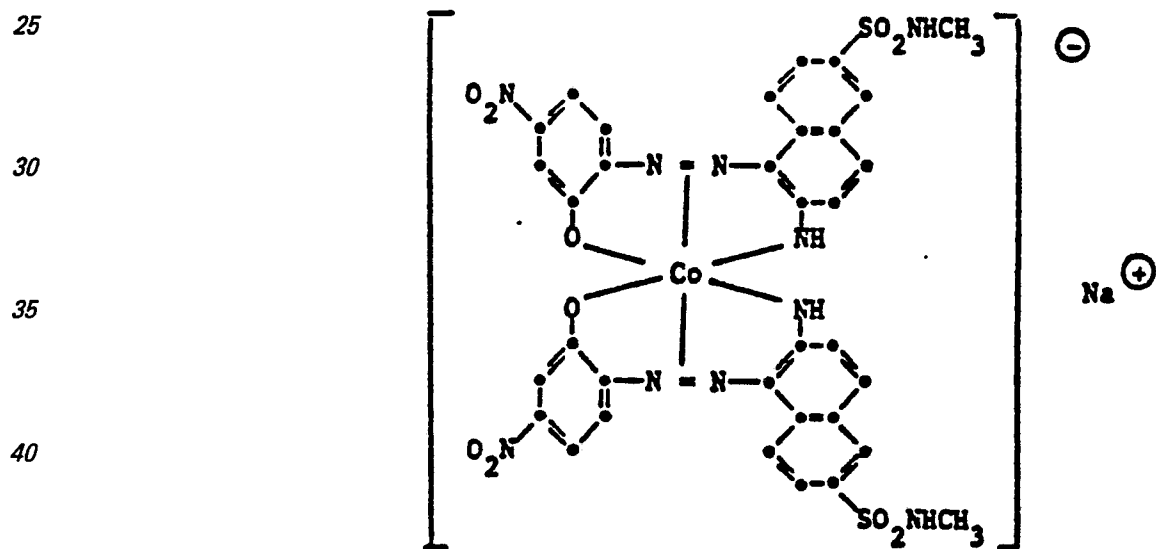
Na[⊕]

EP 0 135 198 B1

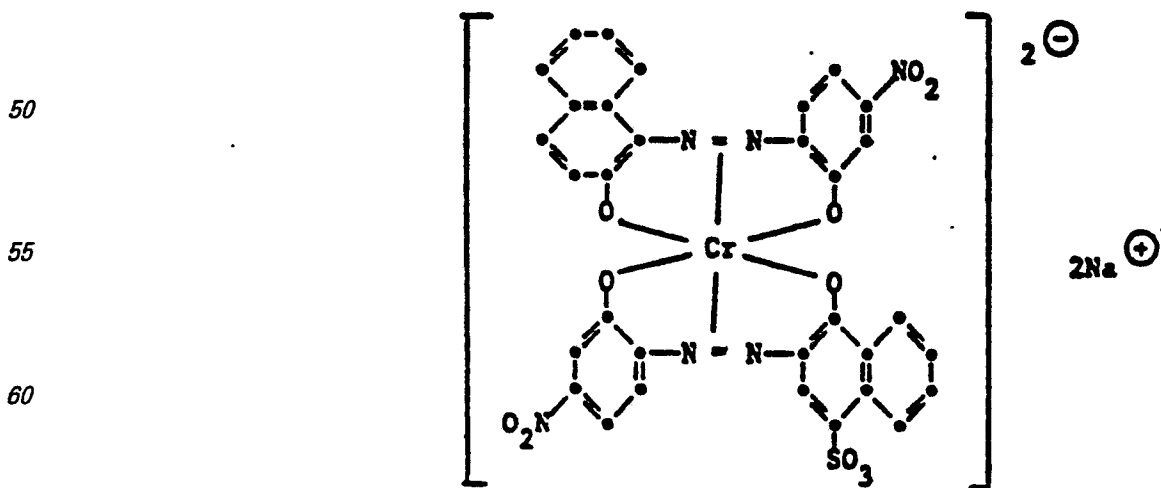
0,1 g des Farbstoffes der Formel



0,5 g des Farbstoffes der Formel

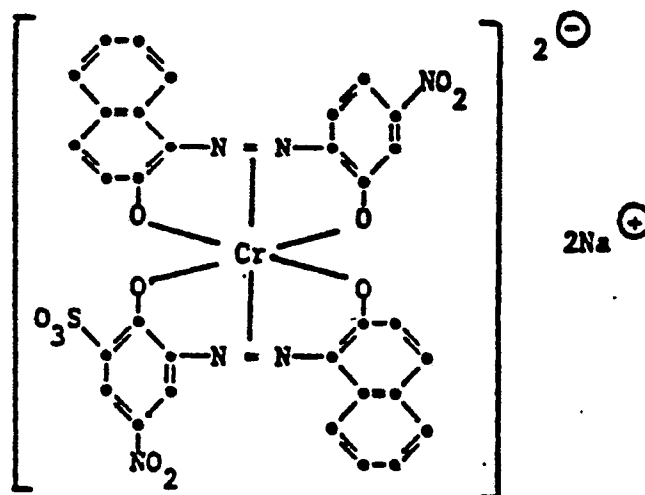


0,5 g des Farbstoffes der Formel



65

und 0,5 g des Farbstoffes der Formel

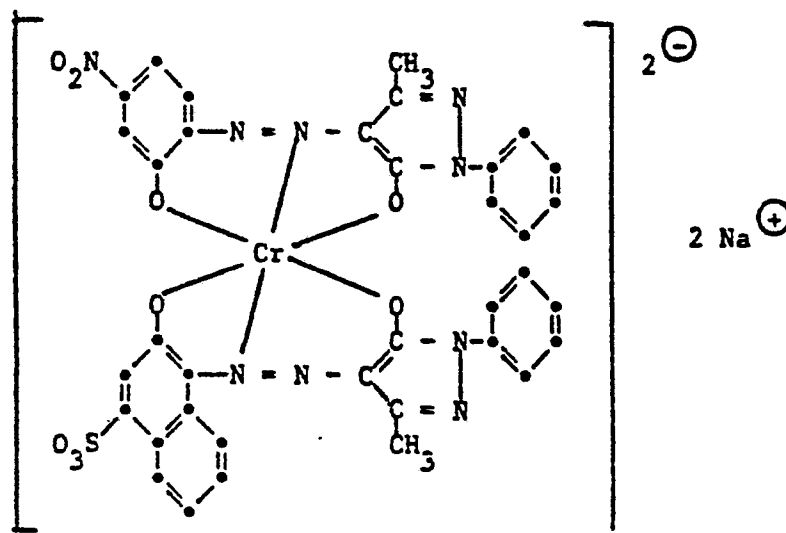


zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine graue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 99 %.

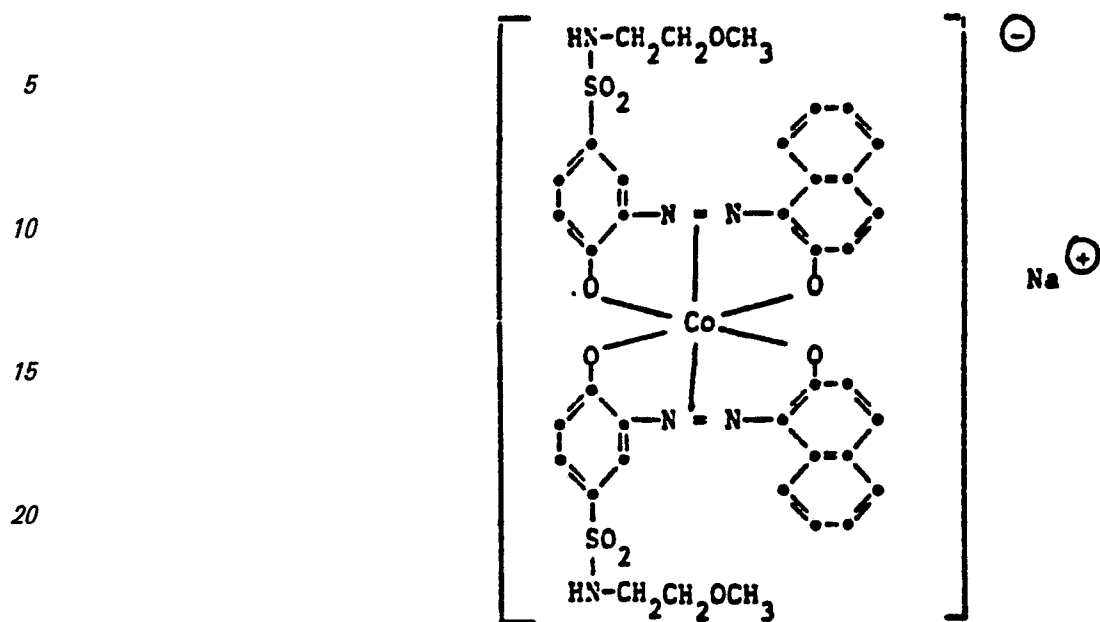
Verwendet man bei sonst gleicher Verfahrensweise anstelle der Hilfsmittelmischung A₁ die gleiche Menge der Hilfsmittelmischung A₂ oder A₄, so erhält man ebenfalls eine graue Färbung mit gleichguten Eigenschaften.

Beispiel 5:

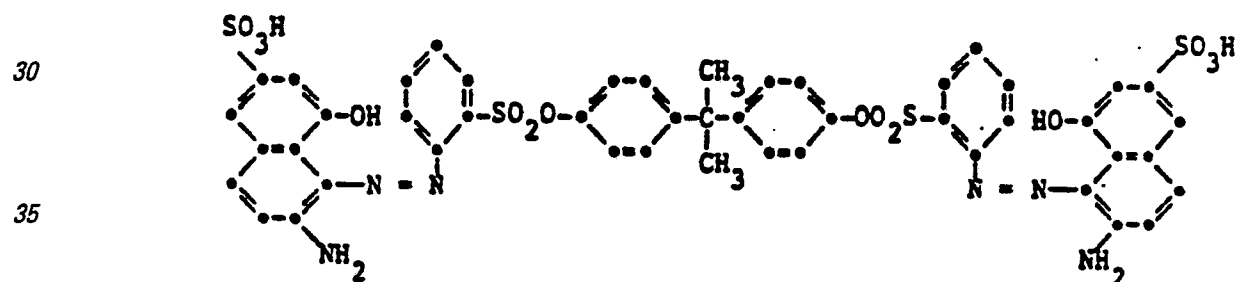
Im einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₂ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 6,9 g des Farbstoffes der Formel



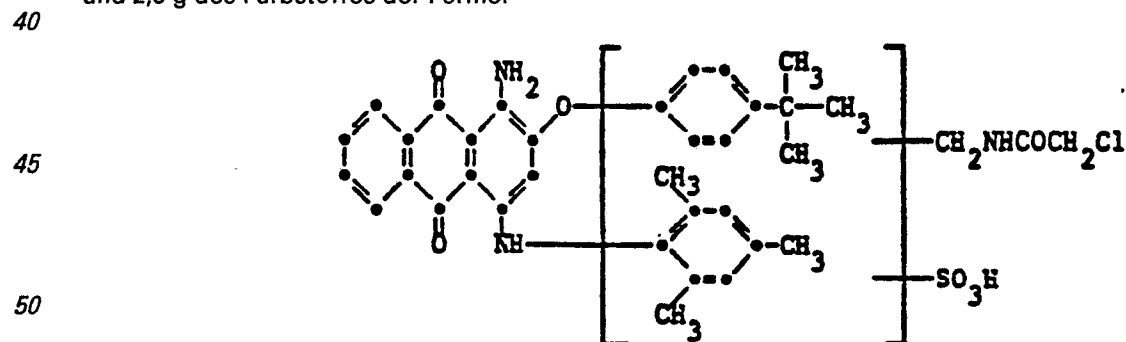
1 g des Farbstoffes der Formel



0,6 g des Farbstoffes der Formel



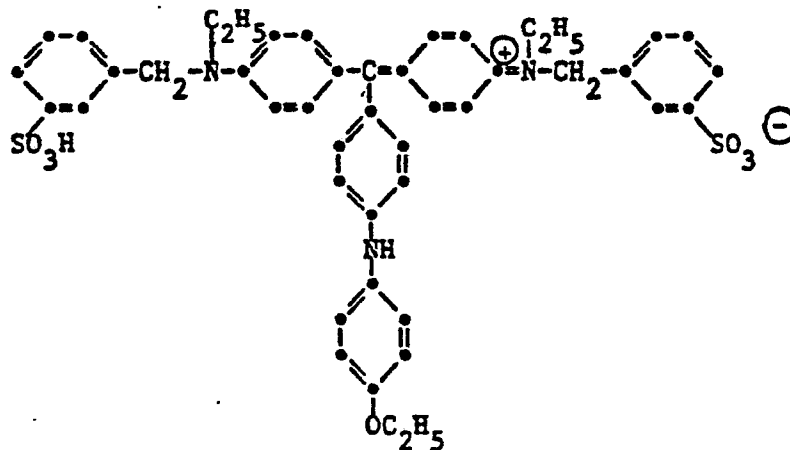
und 2,5 g des Farbstoffes der Formel



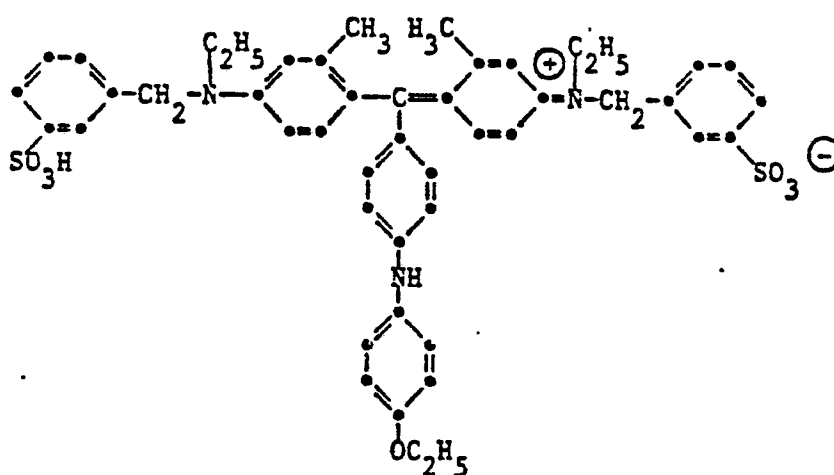
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbegrad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine rote Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbegrades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96 %.

Beispiel 6:

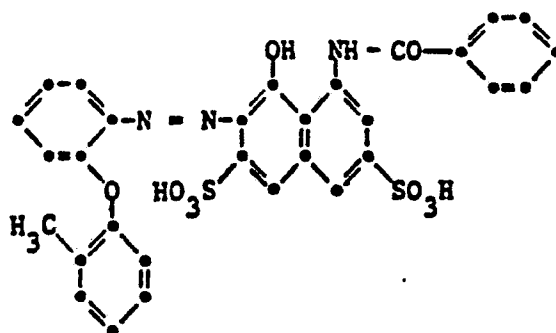
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 1,5 g des Farbstoffes der Formel



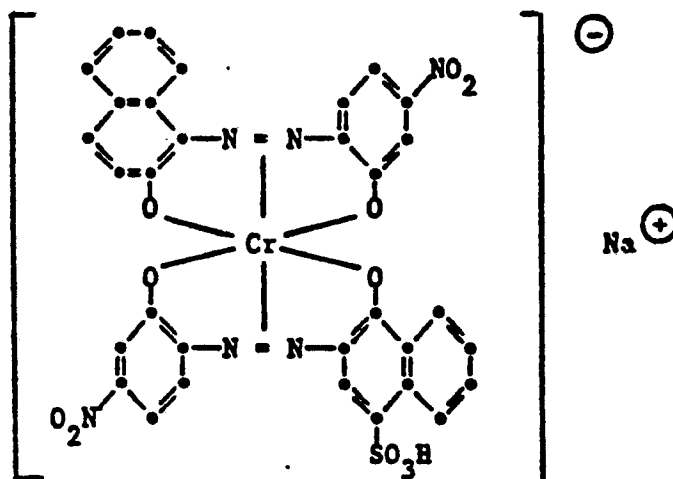
0,25 g des Farbstoffes der Formel



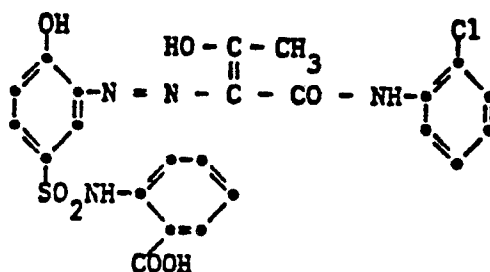
0,3 g des Farbstoffes der Formel



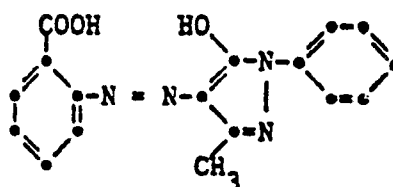
10 g des Farbstoffes der Formel



0,55 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



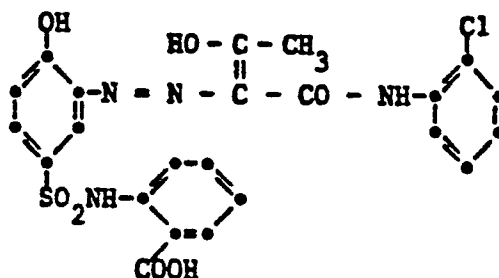
und 0,57 g des 1 : 2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



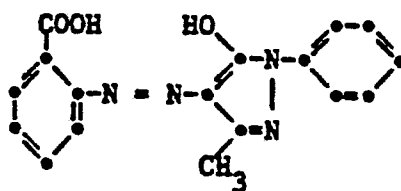
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96 %.

Beispiel 7:

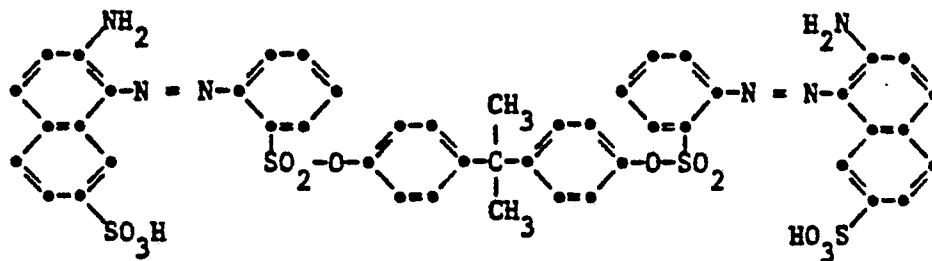
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₄ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 1,2 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



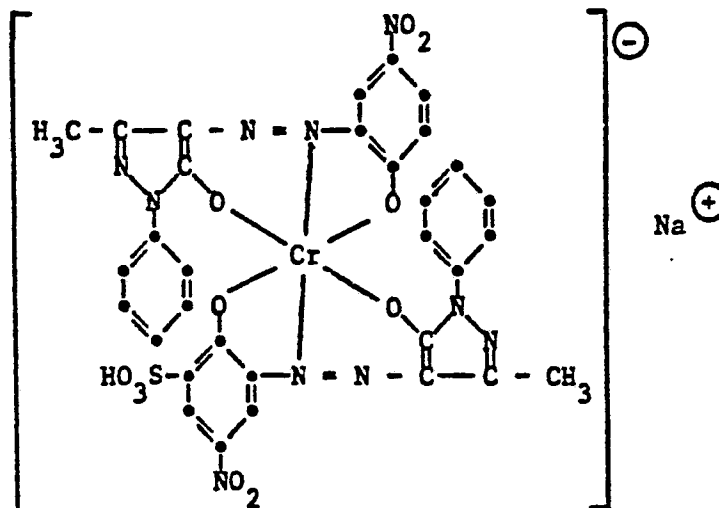
2,6 g des 1 : 2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



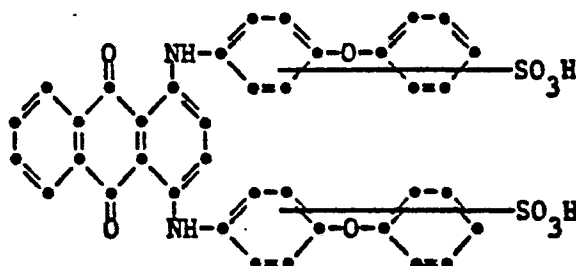
0,4 g des Farbstoffes der Formel



0,9 g des Farbstoffes der Formel



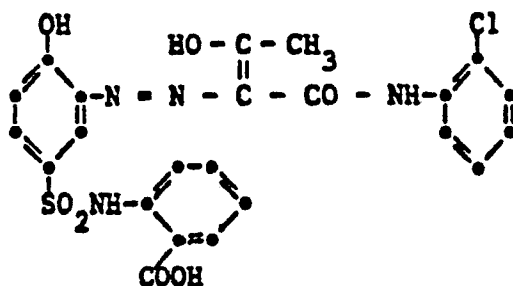
und 17,6 g des Farbstoffes der Formel



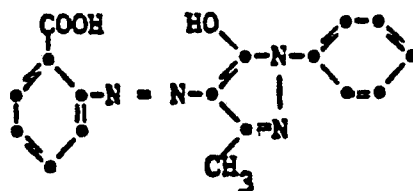
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbepad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine grüne Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbepades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96 %.

Beispiel 8:

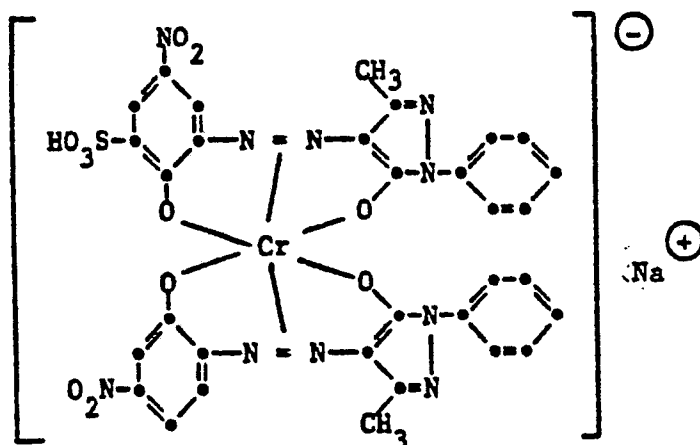
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₂ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 0,4 g des 1 : 2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



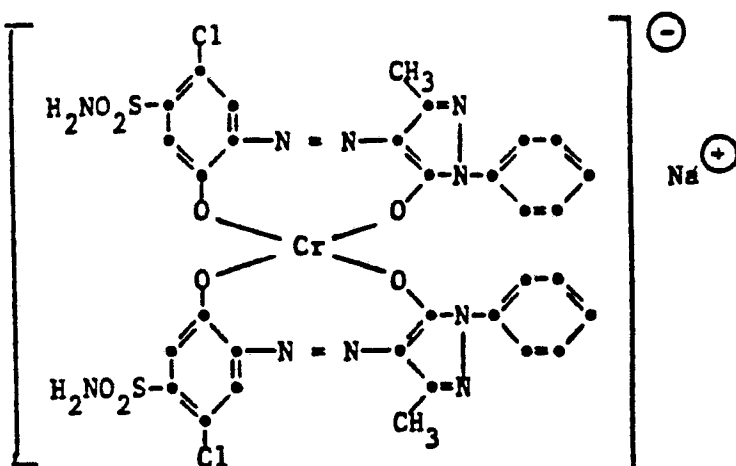
0,9 g des 1 : 2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



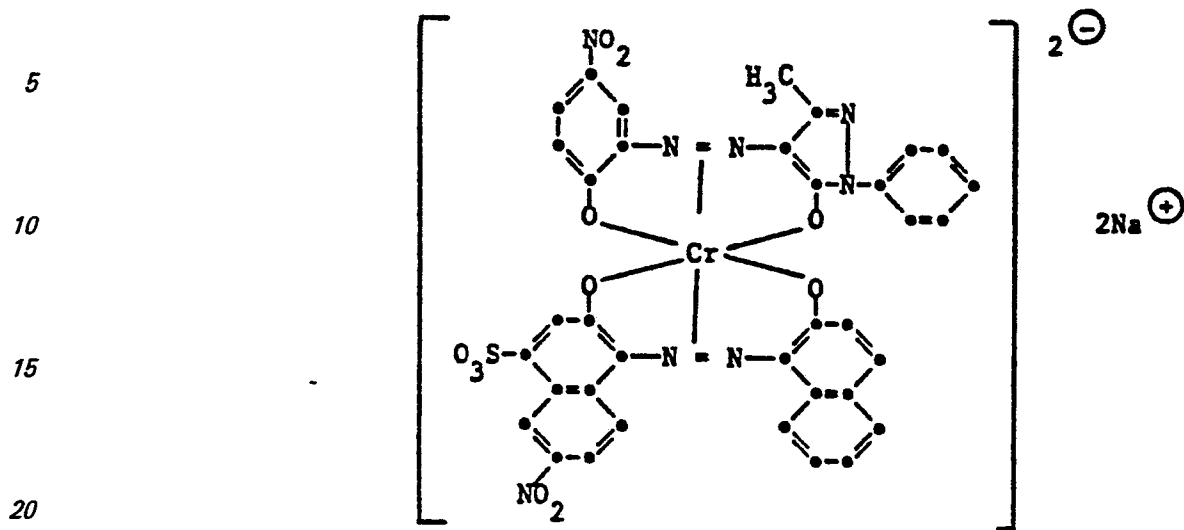
0,2 g des Farbstoffes der Formel



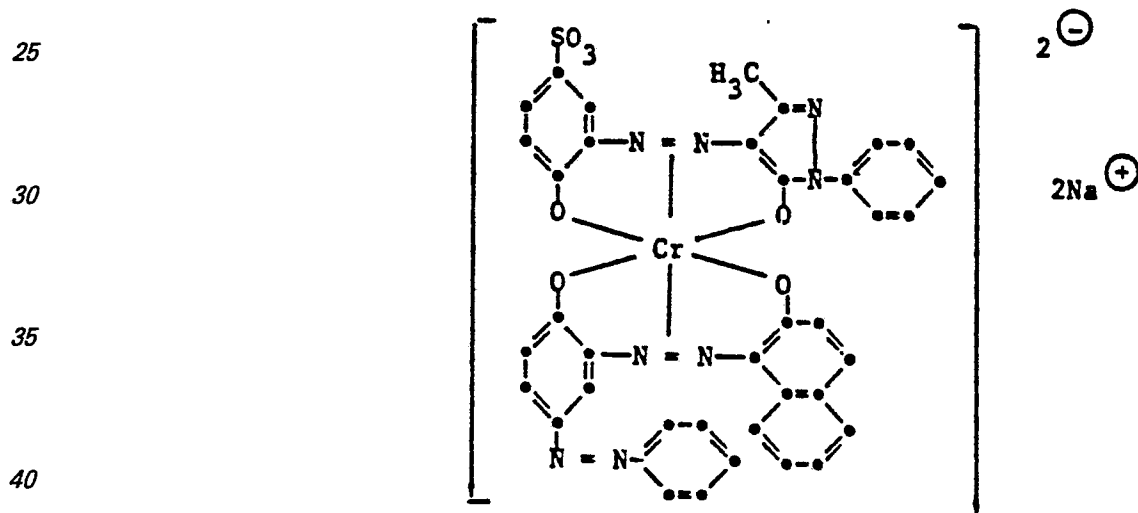
0,04 g des Farbstoffes der Formel



0,65 g des Farbstoffes der Formel



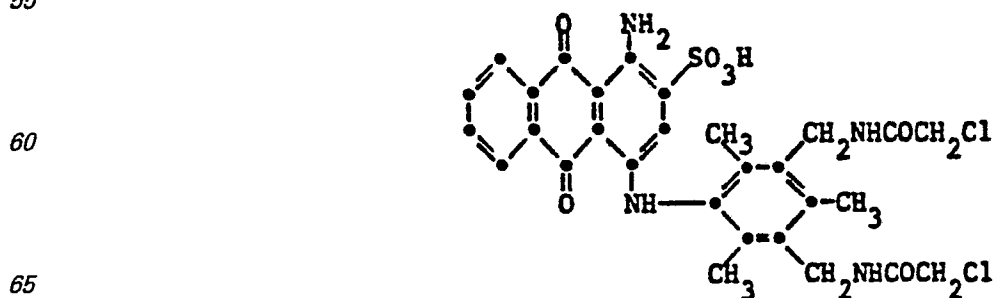
und 0,3 g des Farbstoffes der Formel



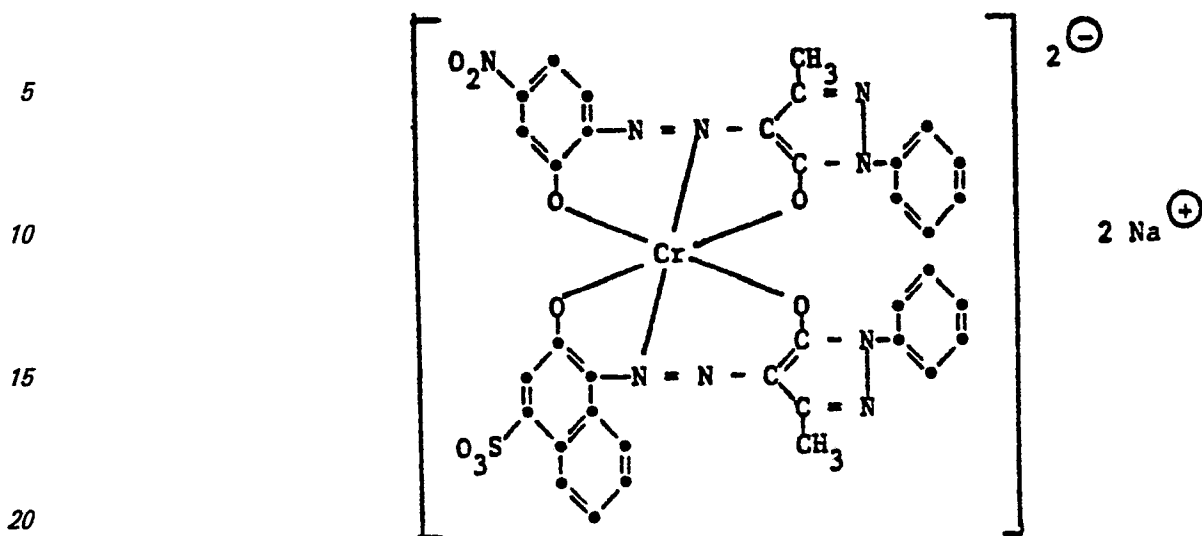
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbabad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine beige Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 98 %.

Beispiel 9:

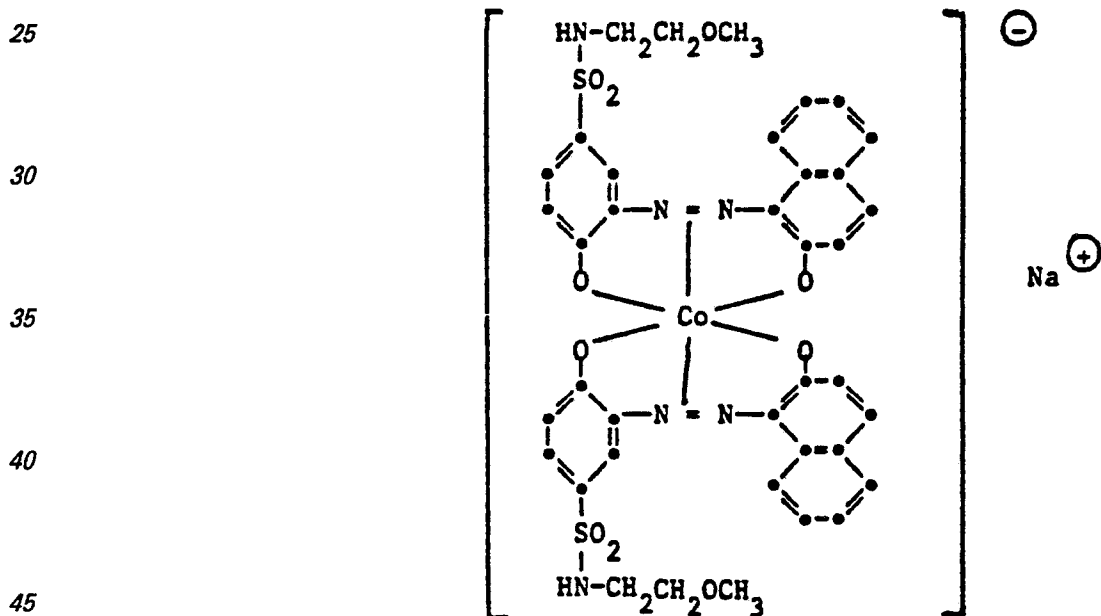
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 6 g des Farbstoffes der Formel



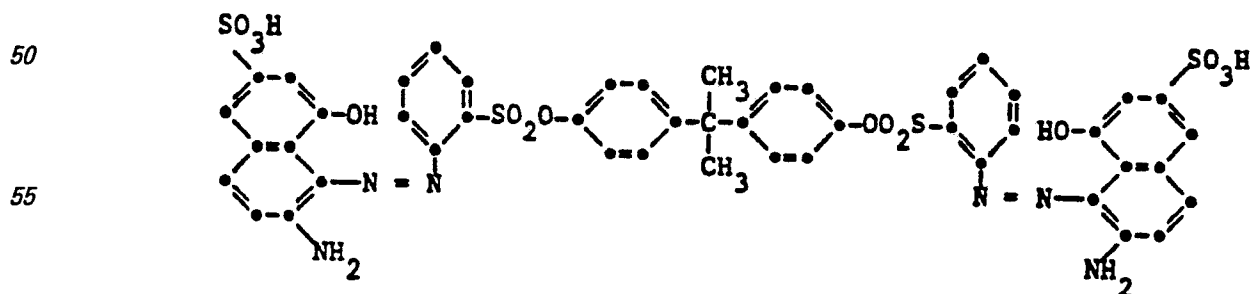
1,25 g des Farbstoffes der Formel



0,2 g des Farbstoffes der Formel



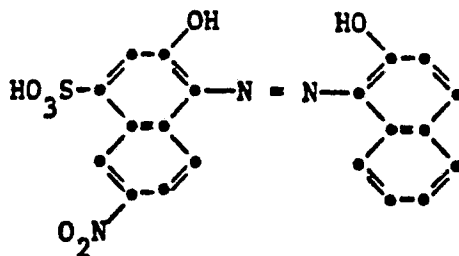
und 0,1 g des Farbstoffes der Formel



zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 97 %.

Beispiel 10:

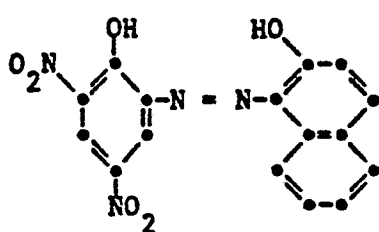
In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumacetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 8,4 g der 1 : 2-Mischkomplexe aus dem 1 : 1-Chromplex des Farbstoffs der Formel



0,97 Mol

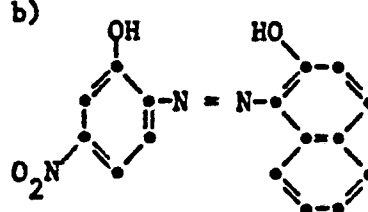
umgesetzt mit den metallisierbaren Farbstoffen der Formeln

a)



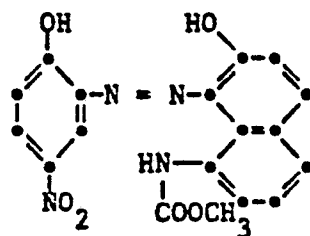
0,6 Mol

b)



0,15 Mol

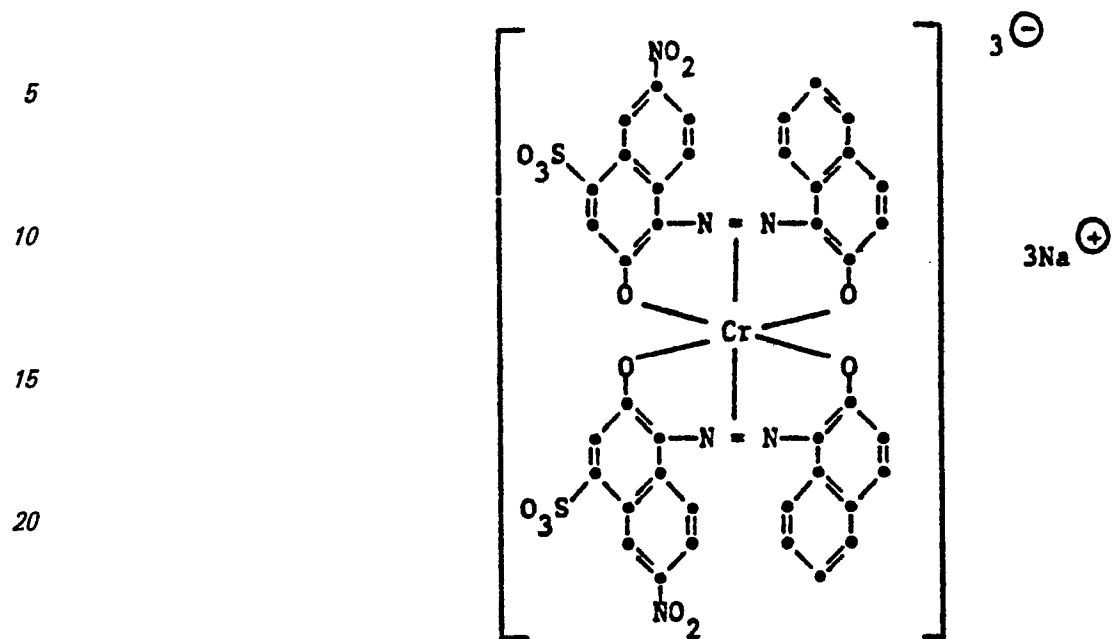
c)



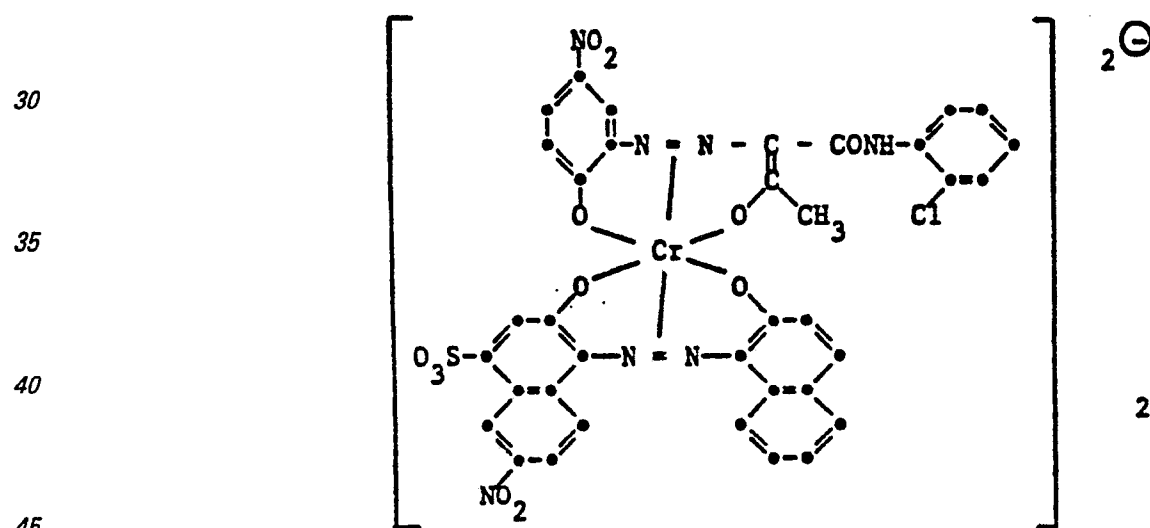
0,2 Mol

zu den entsprechenden 1 : 2-Mischkomplexen

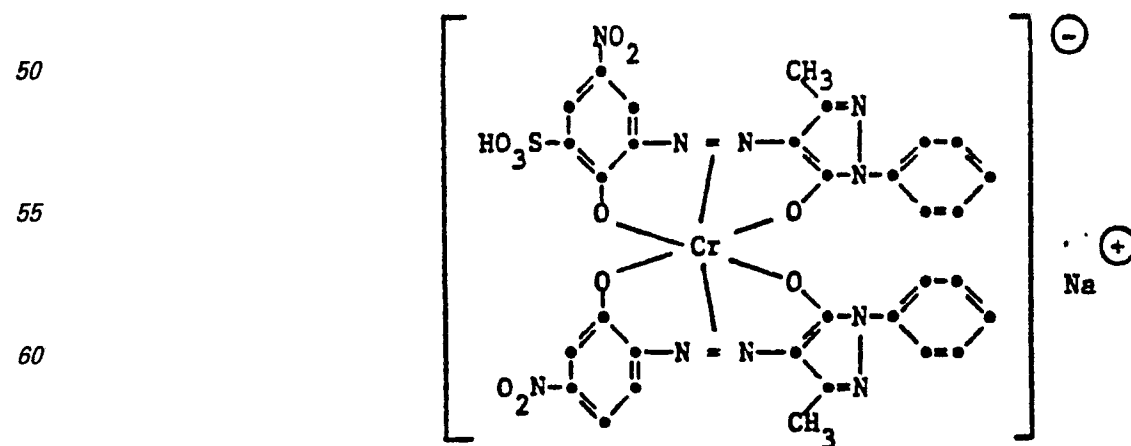
8,4 g des Farbstoffes der Formel



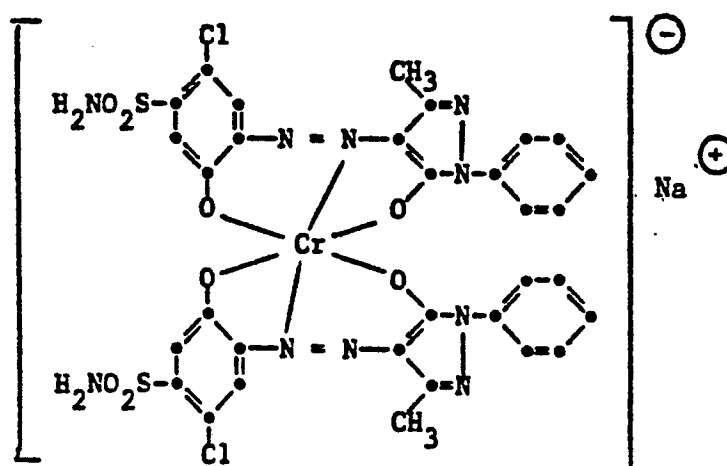
1 g des Farbstoffes der Formel



1,6 g des Farbstoffes der Formel



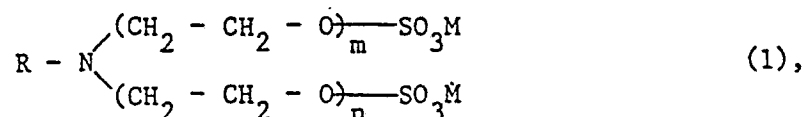
und 0,35 g des Farbstoffes der Formel



zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine schwarze Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden mit Farbstoffen oder Farbstoffmischungen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen anionischen Farbstoff, der unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 95 % aufweist, und ein Hilfsmittelgemisch, enthaltend eine anionische Verbindung der Formel

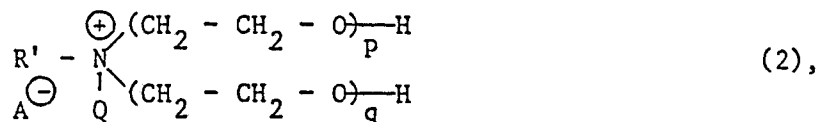


worin

R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, eine quaternäre Verbindung der Formel



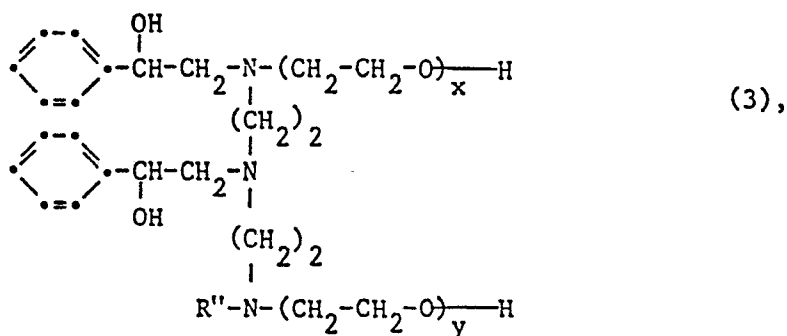
worin

R' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat,

A ein Anion,

Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und

p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 20 bis 50 ist, und eine nichtionogene Verbindung der Formel



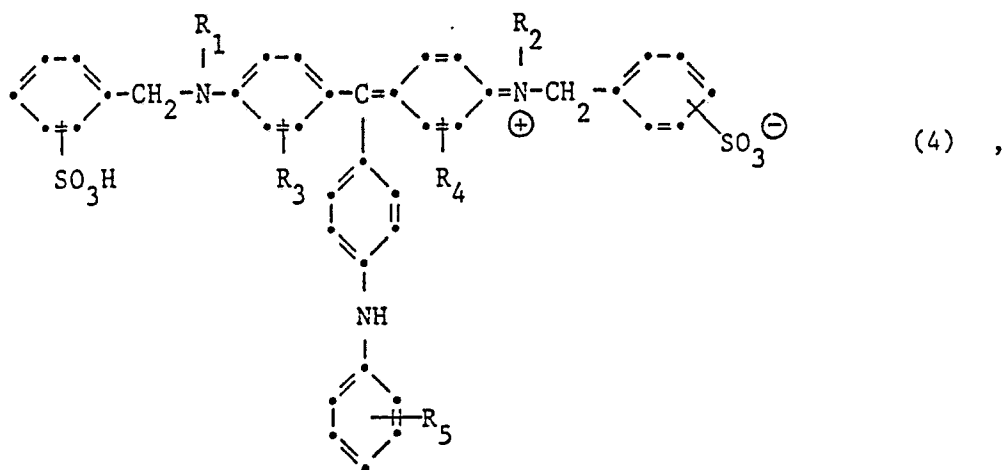
15 worin

R'' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat und

x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält, und dass die Flotte Alkalisalz und eine organische Säure enthält, und die Färbung bei einem pH-Wert von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6, und einer Temperatur von 95 bis 130°C fertigstellt.

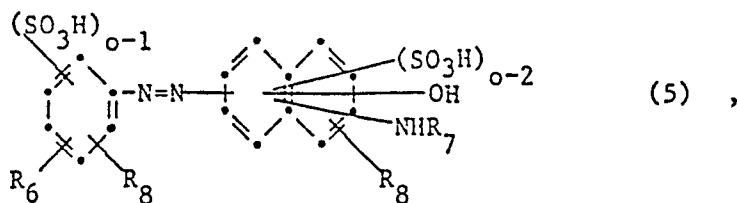
20 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Farbstoffe Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, schwermetallfreie Monoazo- und Disazofarbstoffe mit je einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren faserreaktiven Gruppen, schwermetallhaltige Monoazo-, Disazo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe verwendet.

25 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Farbstoffe Farbstoffe oder Mischungen der Farbstoffe der Formeln (4) bis (8)



45 worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl,
R₃ und R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und
R₅ C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Wasserstoff ist,

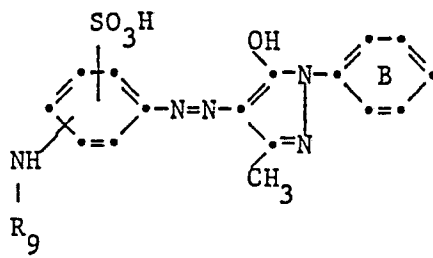


worin

R₆ eine über die -NH-Gruppe gebundene faserreaktive Gruppe, Benzoylamino, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy oder Methylphenoxy,

R₇ Wasserstoff, Benzoyl, Phenyl, C₁₋₄-Alkyl, Phenylsulfonyl, Methylphenylsulfonyl oder eine gegebenenfalls über Aminobenzoyl gebundene faserreaktive Gruppe

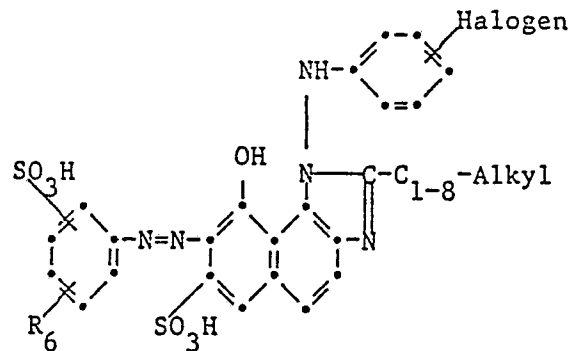
und die Substituenten R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Phenylamino- oder N-Phenyl-N-methyl-amino-sulfonylrest bedeuten,



(6) ,

worin

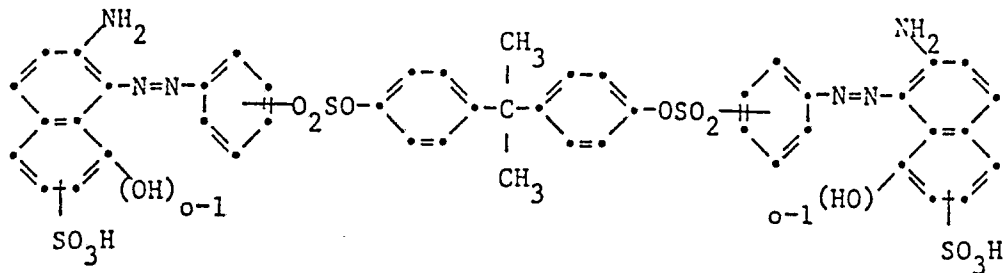
R₉ eine faserreaktive Gruppe ist und der Phenylring B substituiert sein kann durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl und Sulfo,



(7) ,

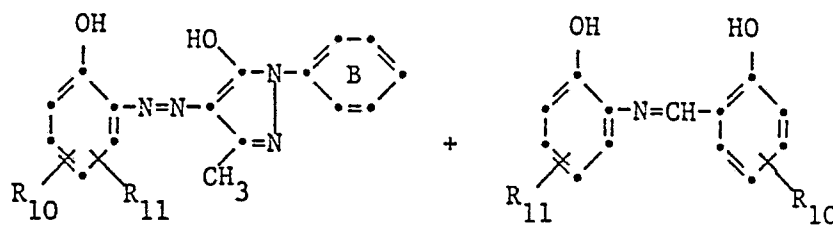
worin

R₆ die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat,



(8) ;

die 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe des Azo- und des Azomethinfarbstoffes der Formel (9),



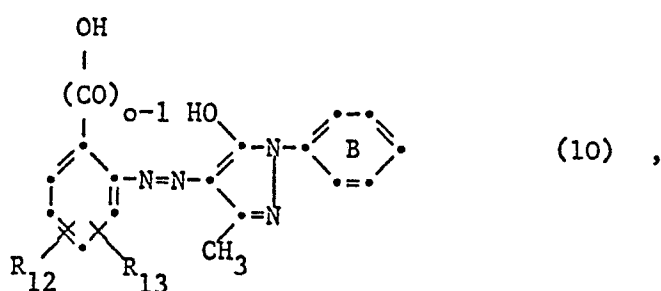
(9) ,

worin

R₁₀ Wasserstoff, Sulfo oder Phenylazo und

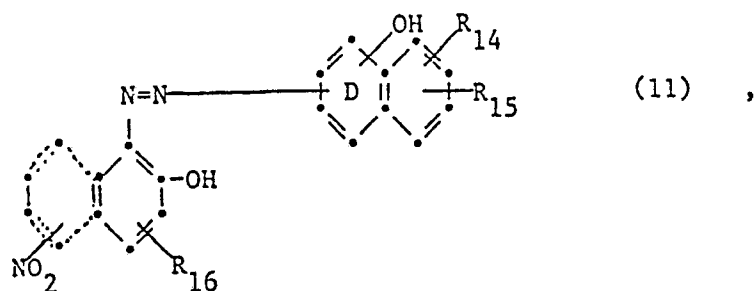
R₁₁ Wasserstoff oder Nitro ist, und der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann;

symmetrische 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11)



worin der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann und

15 R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Sulfo, Halogen, C1-4-Alkylsulfonyl, C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl und -SO₂NH₂ bedeuten,



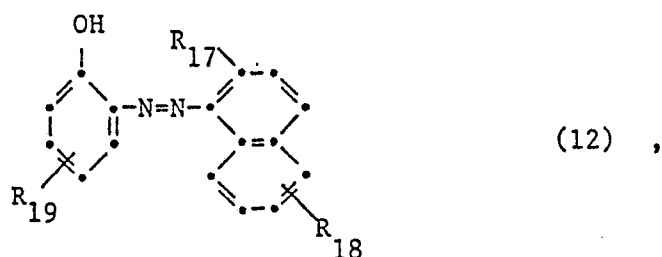
worin

30 **R₁₄ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkoxy-carbonylamino, Benzoylamino, C₁₋₄-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Methylphenylsulfonylamino oder Halogen,**

R₁₅ Wasserstoff oder Halogen und

R₁₆ C_{1,4}-Alkylsulfonyl, C_{1,4}-Alkylaminosulfonyl, Phenylazo, Sulfo oder -SO₂NH₂ ist, wobei die Hydroxygruppe im Benzring D in o-Stellung zur Azobrücke an den Benzring D gebunden ist;

die symmetrischen 1 : 2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (12) und (13)

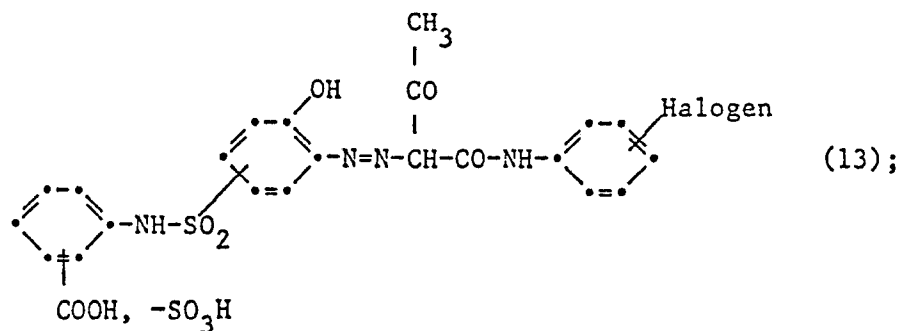


worin

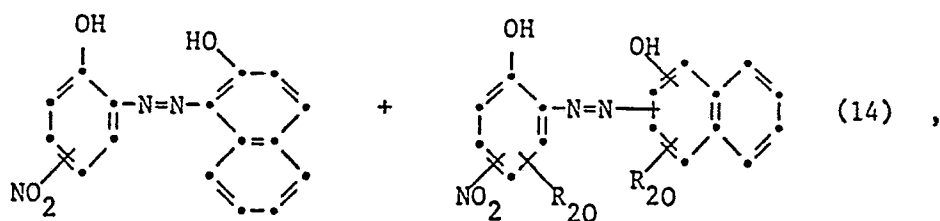
R₁₇ die -OH oder NH₂ Gruppe,

R₁₈ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl und

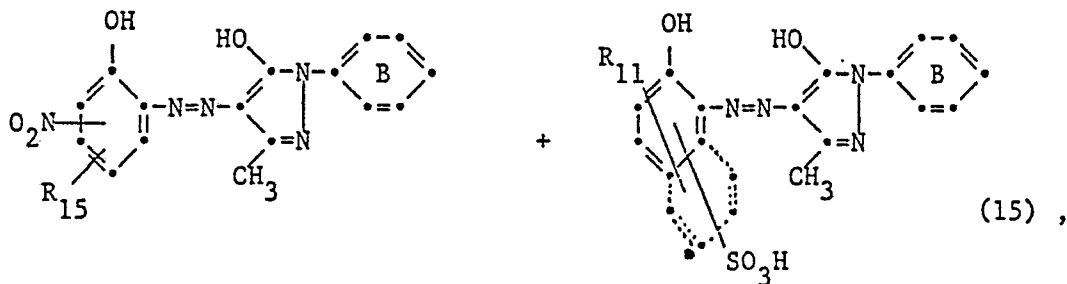
R₁₉ Nitro oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylenaminosulfonyl ist,



die unsymmetrischen 1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (14) bis (19)



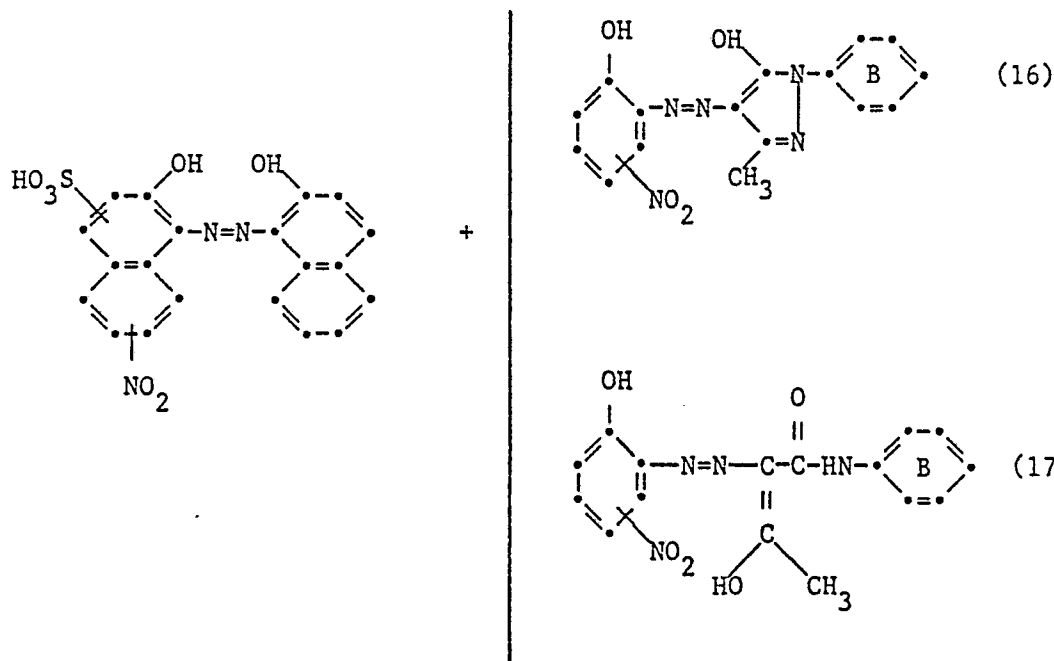
10 worin ein Substituent R_{20} Wasserstoff und der andere Sulfo ist,

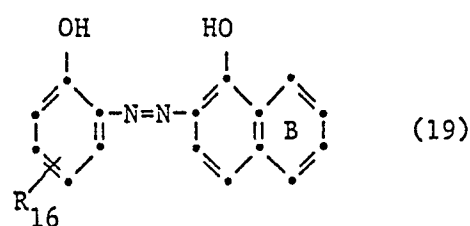
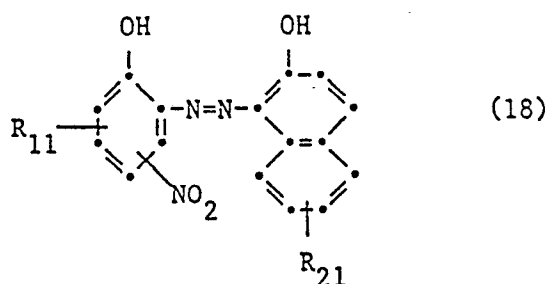
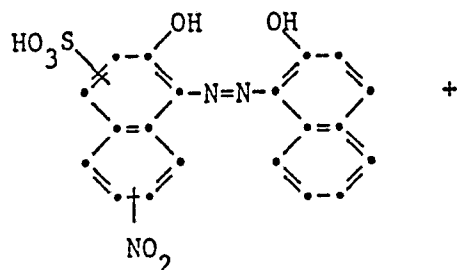


20 worin

25 R_{11} die unter Formel (9) und

R_{15} die unter Formel (11) angegebene Bedeutung haben und die Phenylringe B unabhängig voneinander, die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten können,





worin der Phenylring B in den Formeln (16), (17) und (19) die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann,

R₁₁ die unter Formel (9) angegebene Bedeutung hat,

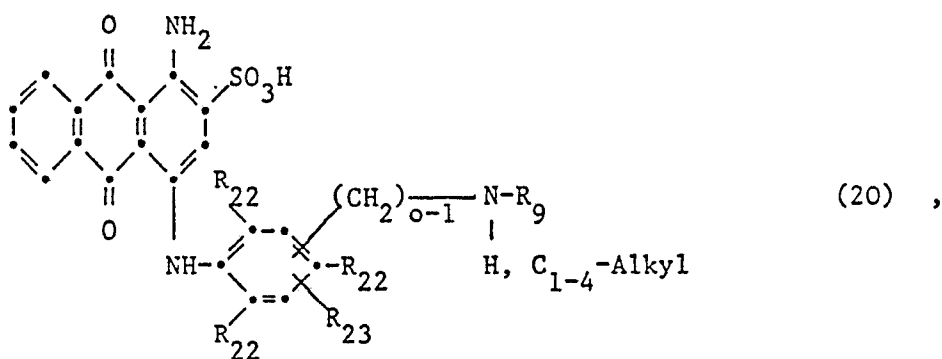
R₂₁ Wasserstoff, Methoxycarbonylamino oder Acetylamino ist und

R₁₆ die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat;

1 : 2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10) + (11);

1 : 2-Chrom-Mischkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11);

Anthrachinonfarbstoffe der Formeln (20) bis (22)

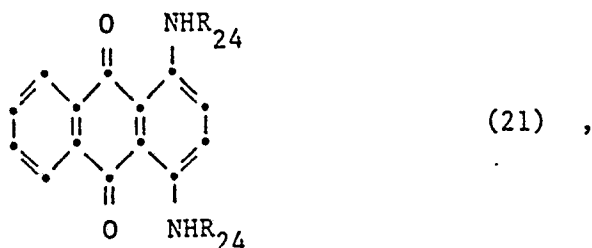


worin

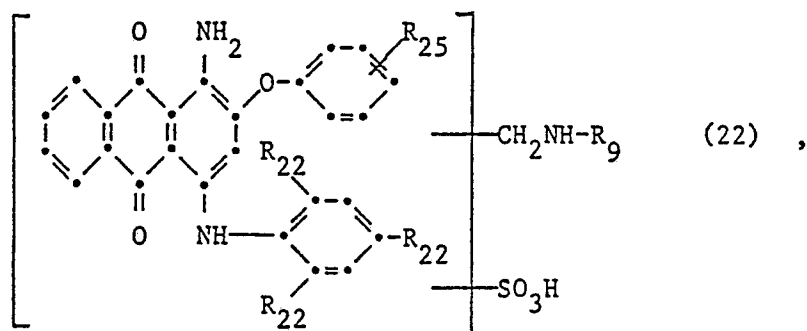
R₉ die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat,

R₂₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und

R₂₃ Wasserstoff, Sulfo oder den Rest -CH₂-NH-R₉ bedeutet;



worin die Substituenten R₂₄ unabhängig voneinander Cyclohexyl und den Diphenylätherrest, der durch Sulfo und den Rest -CH₂-NH-R₉ substituiert sein kann, bedeuten, wobei R₉ die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat, und



15 worin

R₉ die unter Formel (6) und

R₂₂ die unter Formel (20) angegebenen Bedeutungen haben und

R₂₅ C₄₋₈-Alkyl ist, verwendet, wobei in den Formeln (11) und (15) die gestrichelt gezeichneten Benzringe einen gegebenenfalls an den ausgeschriebenen Phenolrest ankondensierten Benzring bedeuten.

20 4. Verfahren gemäss Anspruch 3 zum Trichromie-Färben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von mindestens drei anionischen Farbstoffen aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen verwendet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass, man anionische Farbstoffe verwendet, die bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 97 % aufweisen.

25 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch bestehend aus 5 bis 70 Teilen der Verbindungen der Formel (1), 15 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (3) bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches verwendet, und dass in den Formeln (1), (2) und (3) R, R' und R'' unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

30 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (2) verwendet, worin sich A und Q von den Quaternisierungsmitteln Chloracetamid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder vorzugsweise Dimethylsulfat ableiten.

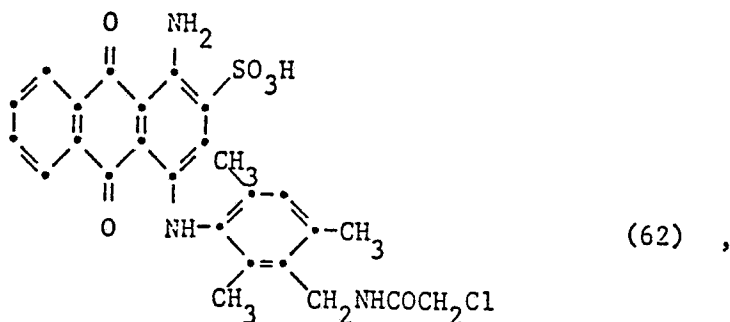
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch verwendet, welches ausser den Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) noch ein Addukt von 60 bis 100 Teilen Äthylenoxid an einen C₁₅₋₂₀-Alkenylalkohol enthält.

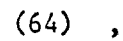
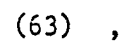
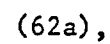
35 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial des definitionsgemässen Hilfsmittelgemisches verwendet und dass man als Alkalisalz ein Alkaliacetat, insbesondere Natriumacetat, verwendet.

40 10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 g/l Alkaliacetat bezogen auf das Fasermaterial verwendet.

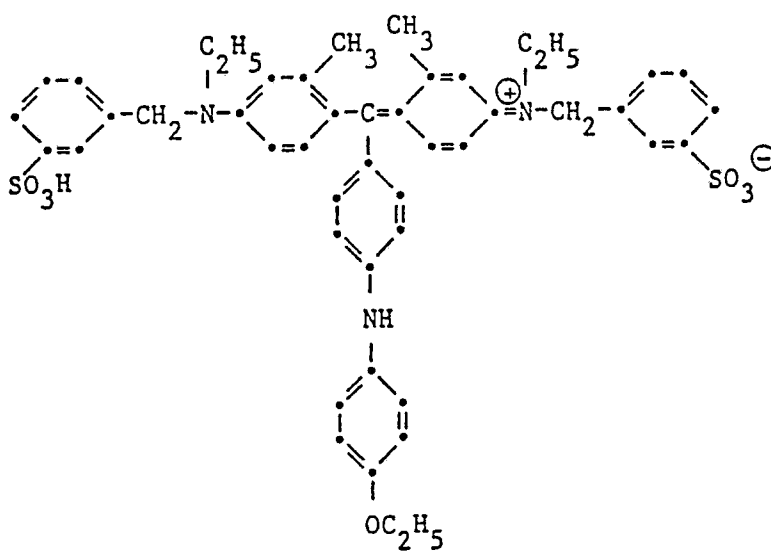
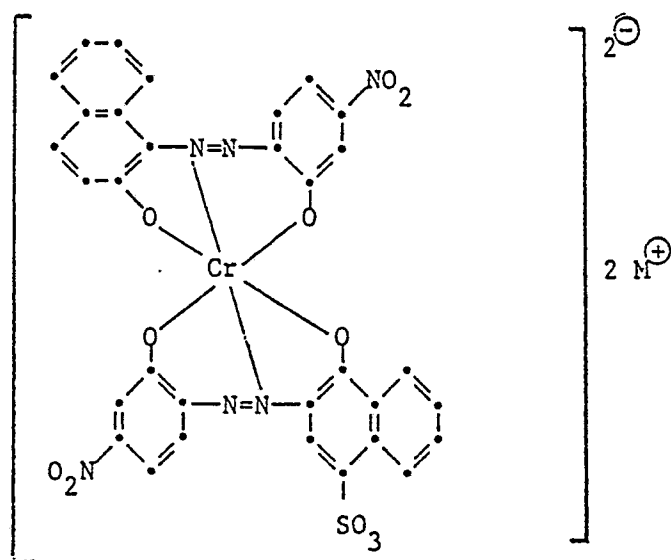
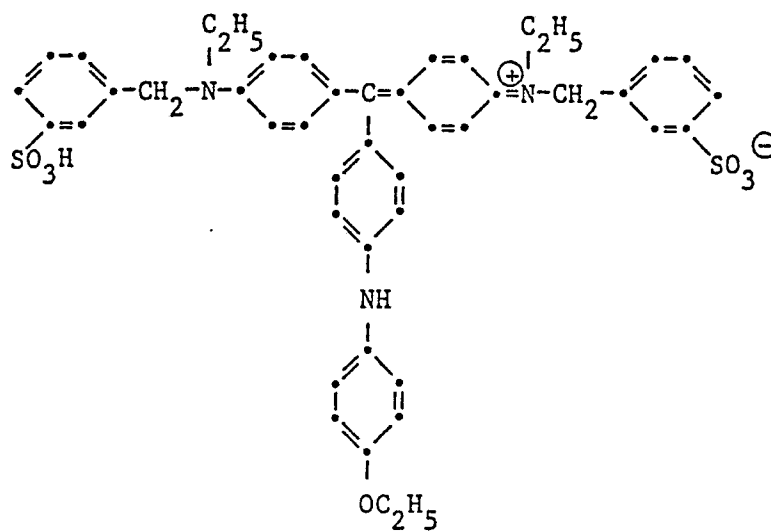
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Einstellung des pH-Wertes von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6,0, Essigsäure verwendet.

45 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formeln (62) bis (65),

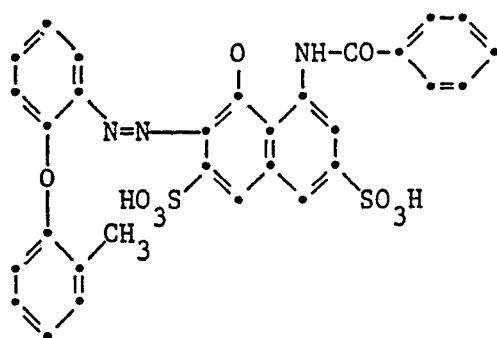




und Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (23) + (24) + (30) + (39)

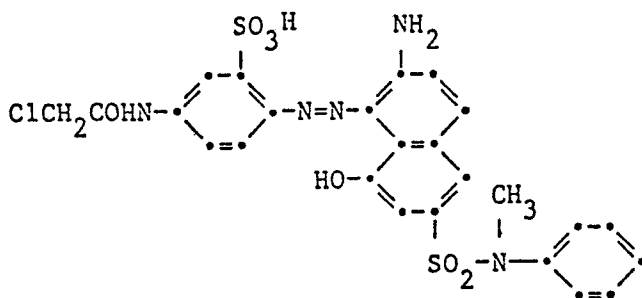


EP 0 135 198 B1

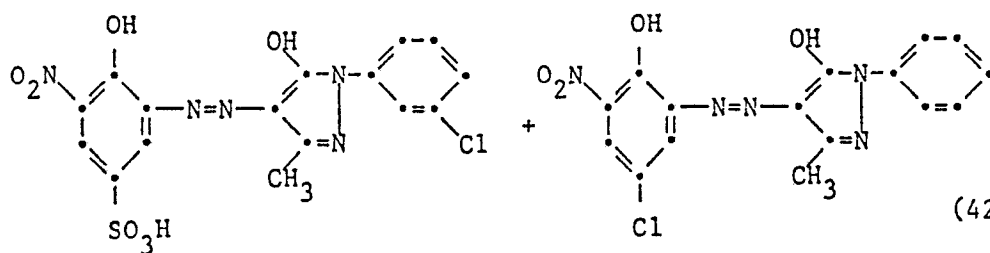


(30) ,

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (25) + (42)



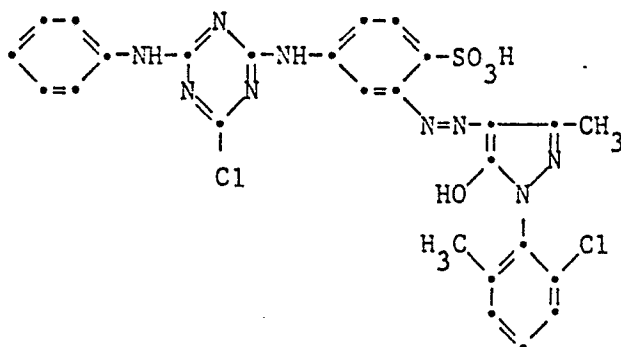
(25) ,



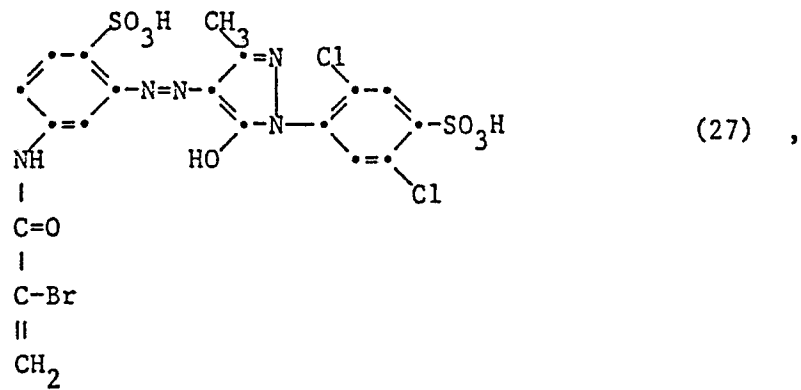
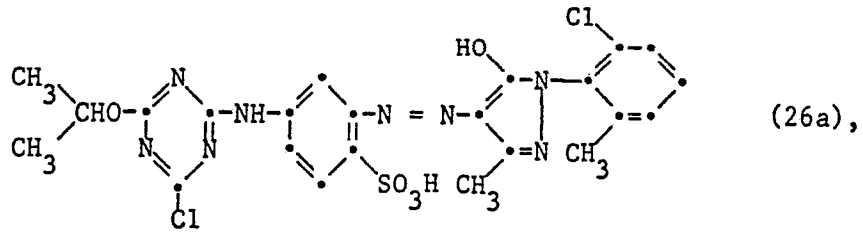
(42) ,

1 : 2-Chromkomplexe

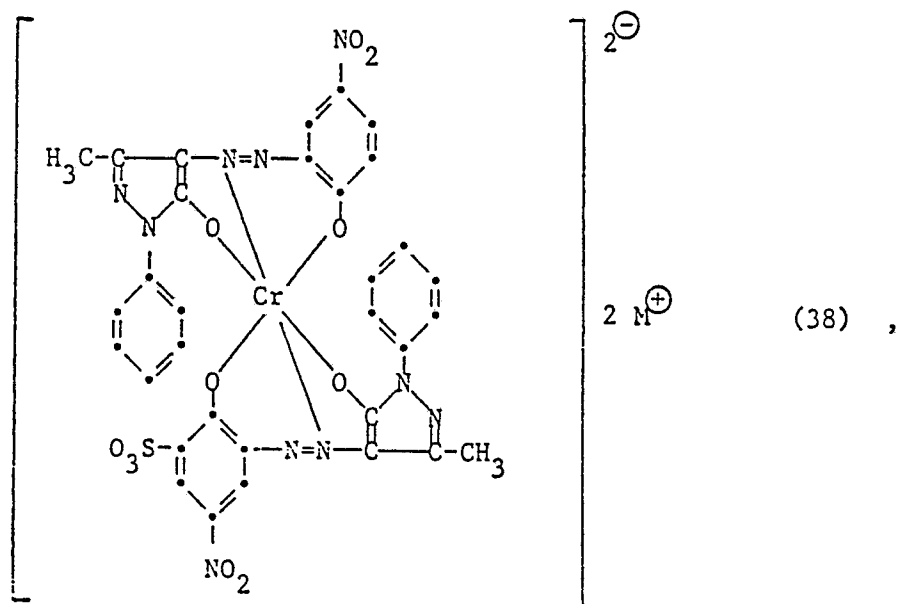
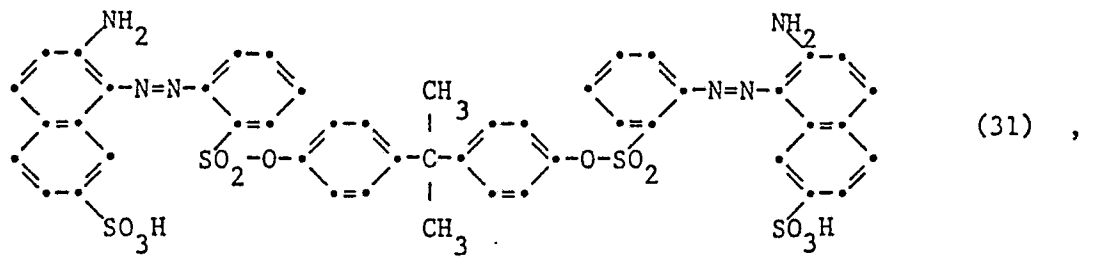
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (26) + (26a) + (27)



(26) ,

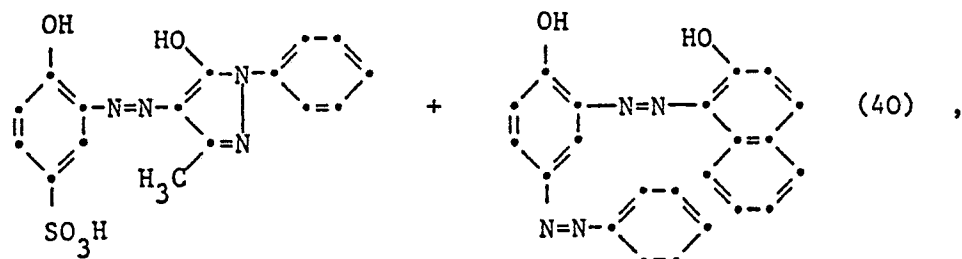


Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (31) + (38)

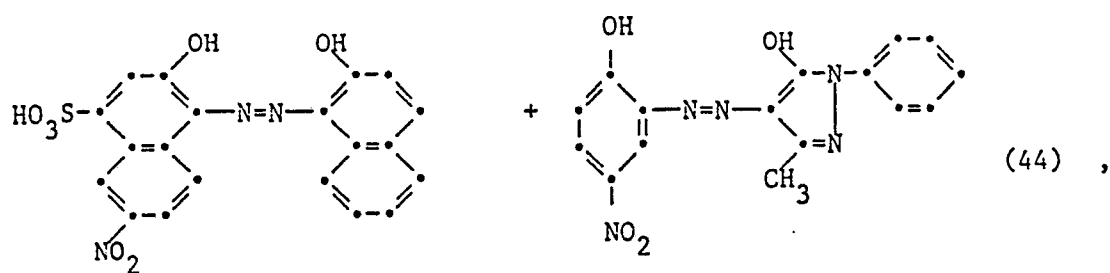


EP 0 135 198 B1

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (40) + (44)

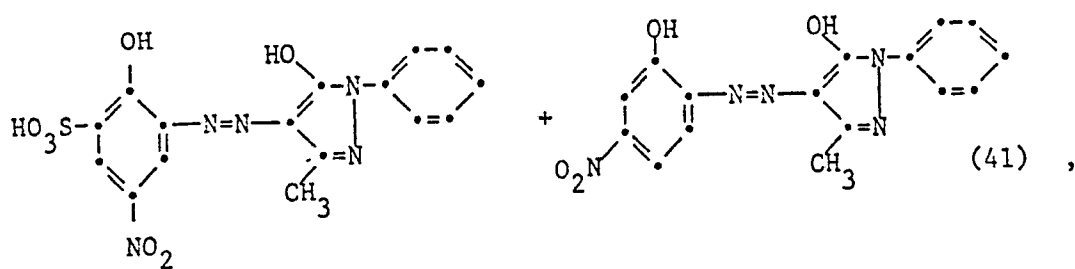


1 : 2-Chromkomplex

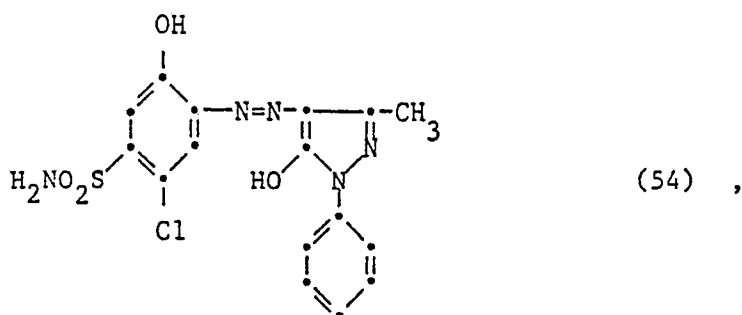


1 : 2-Chromkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (41) + (54)

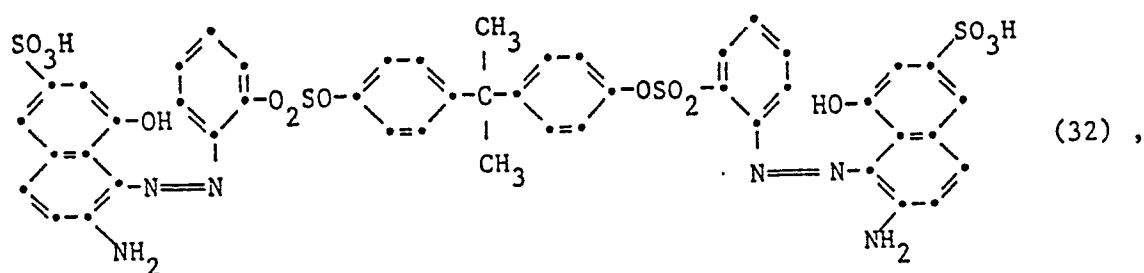


1 : 2-Chromkomplex

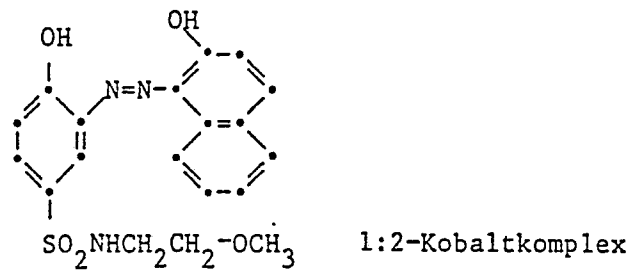
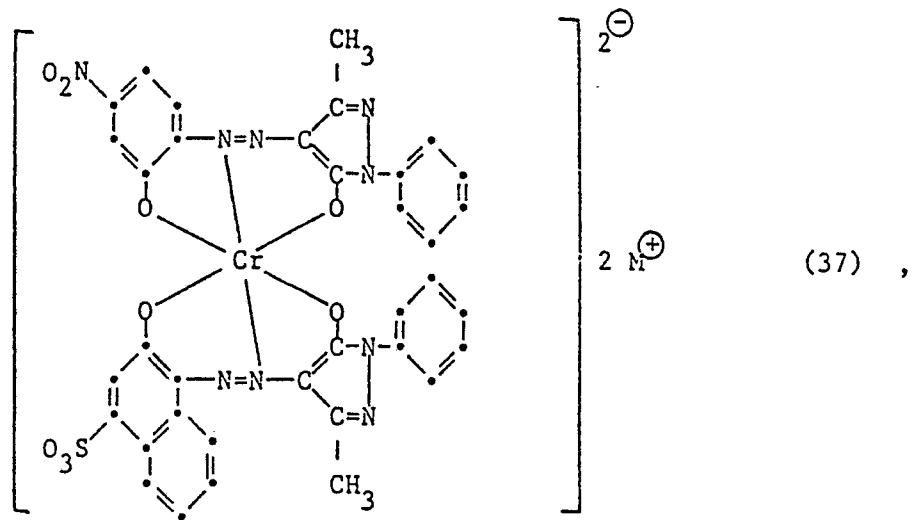


1 : 2-Chromkomplex

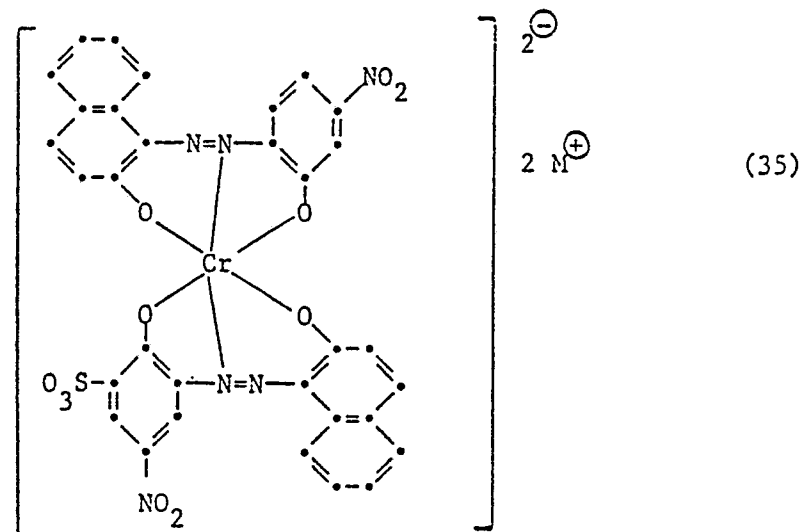
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (32) + (37) + (56)

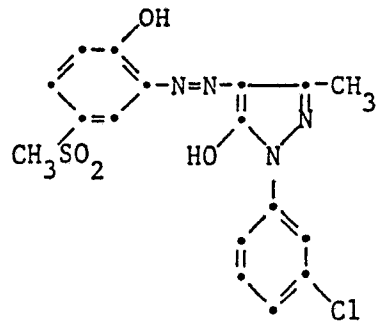


EP 0 135 198 B1



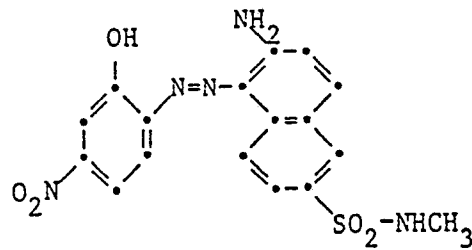
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (35) + (39) + (53) + (57)





(53) ,

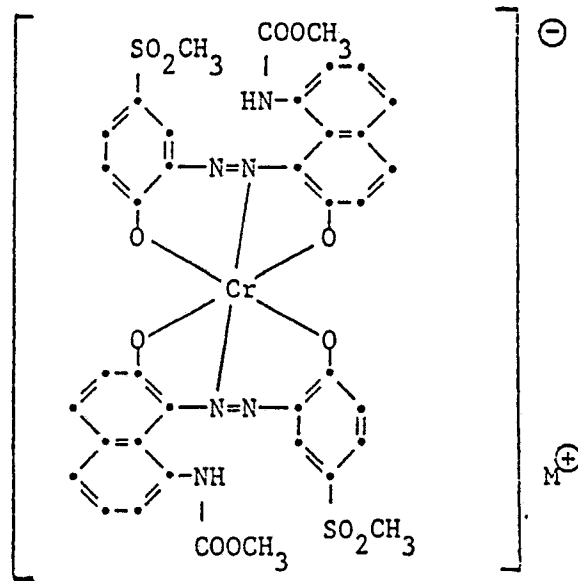
1:2-Chromkomplex



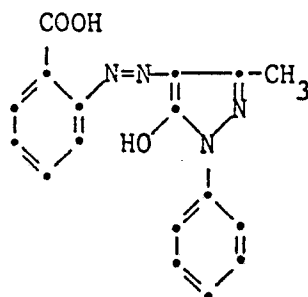
(57) ,

1:2-Kobaltkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (36) + (51) + (53)



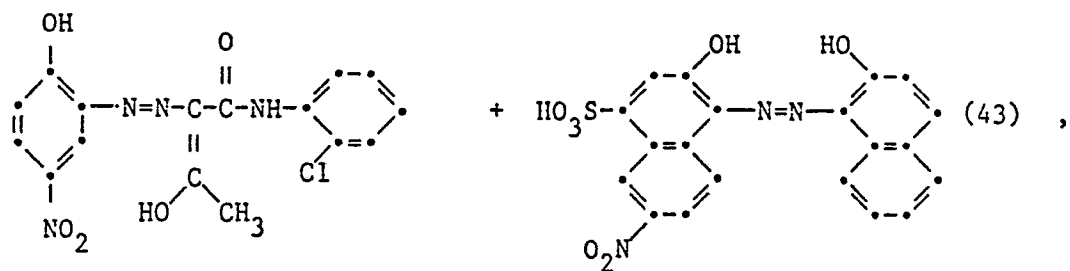
(36)



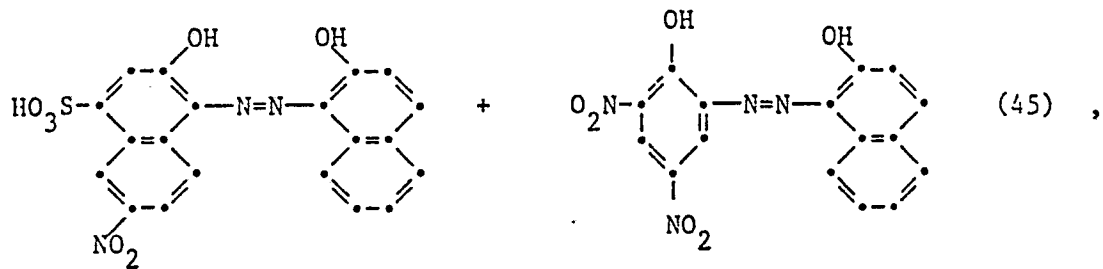
(51) ,

1:2-Chromkomplex

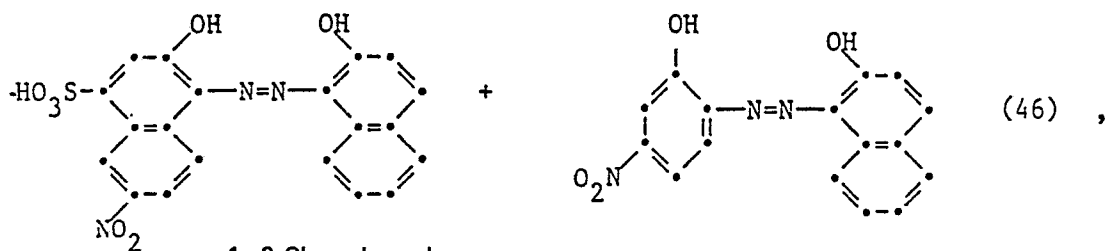
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (43) + (45) + (46) + (47) + (49)



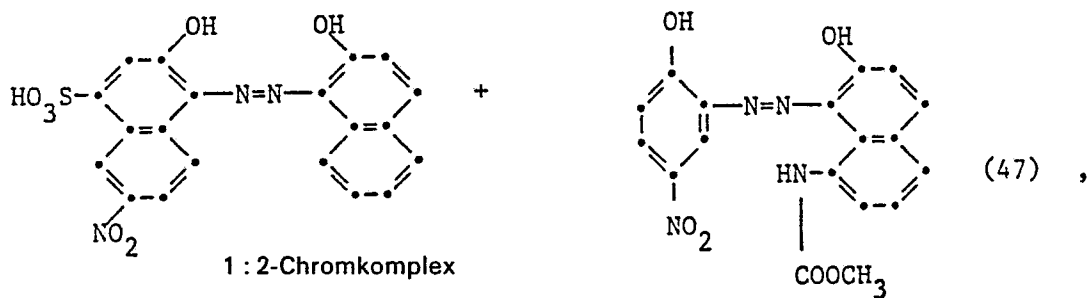
1 : 2-Chromkomplex



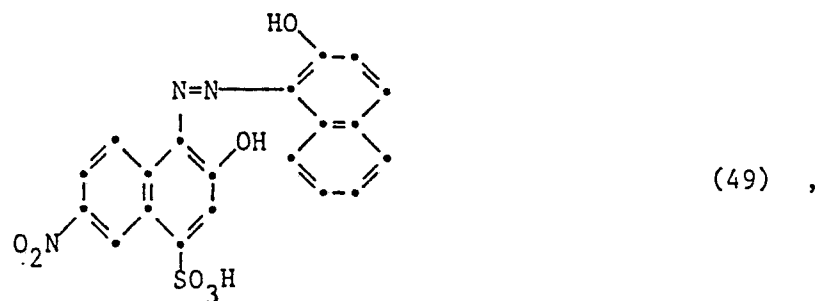
1 : 2-Chromkomplex



1 : 2-Chromkomplex



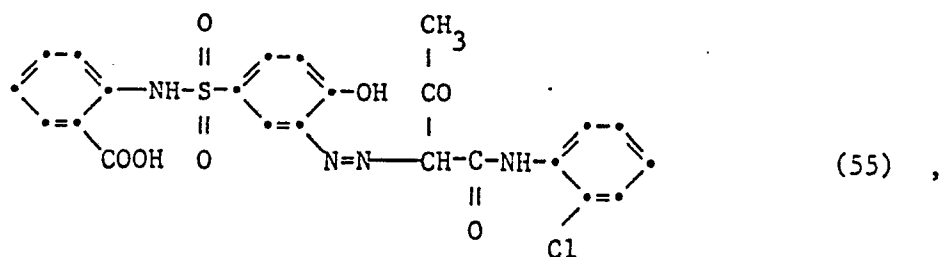
1 : 2-Chromkomplex



1 : 2-Chromkomplex

EP 0 135 198 B1

und Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (51) + (55)

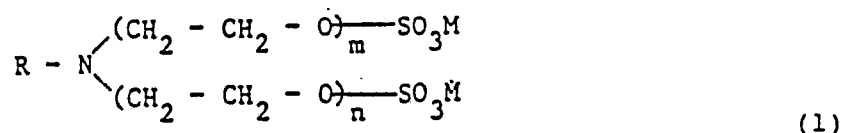


verwendet, wobei M^+ in den Formeln (35) bis (39) ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen zwischen 95° und 130°C färbt.

Claims

1. A process for dyeing synthetic polyamide fibre material with dyes or dye mixtures in the presence of a mixture of dyeing assistants, which comprises using for the dyeing of these materials an aqueous liquor which contains at least one anionic dye which, under the defined dyeing conditions, has a degree of exhaustion of at least 95 % at 1/1 standard depth of shade, and a dyeing assistant mixture containing an anionic compound of the formula

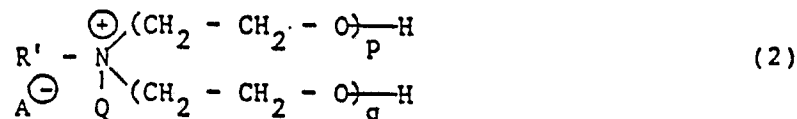


in which

R is an alkyl or alkenyl radical having 12 to 22 carbon atoms,

M is hydrogen, an alkali metal or ammonium, and

m and n are integers such that m and n add up to 2 to 14, a quarternary compound of the formula

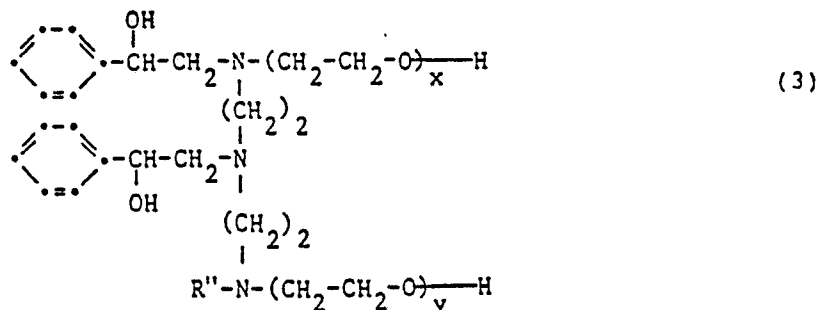


in which R', independently of R, is defined in the same way as R,

A is an anion,

Q is a substituted or unsubstituted alkyl radical, and

p and q are integers such that p and q add up to 20 to 50, and a nonionic compound of the formula



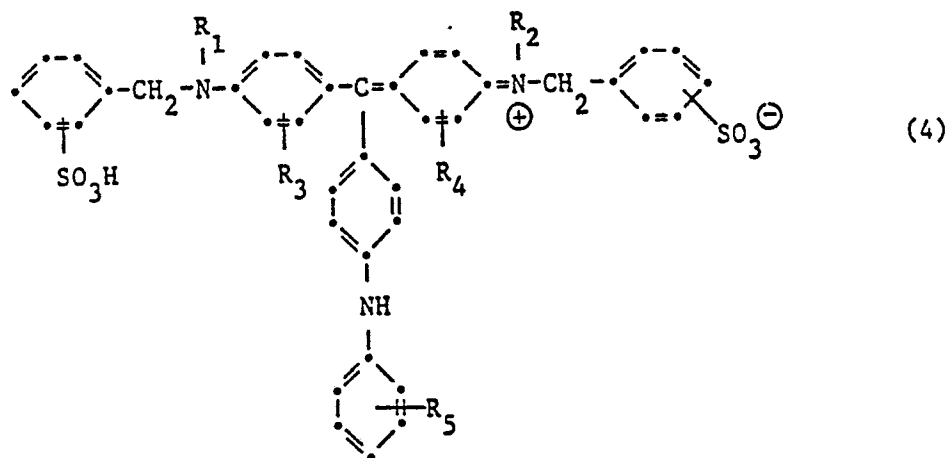
in which

R'', independently of R, is defined in the same way as R, and

x and y are integers such that x and y add up to 80 to 140, the liquor containing an alkali metal salt and an organic acid, and finishing the dyeing at pH 5 - 7, preferably pH 5.5 - 6, and at a temperature of 95° to 130°C .

2. A process according to claim 1, wherein the anionic dyes used are triphenylmethane dyes having at least two sulfonic acid groups, monoazo and disazo dyes which are free of heavy metal but which each have one or more sulfonic acid groups and, if desired, one or more fibre-reactive groups, monoazo, disazo, azomethine and formazan dyes which contain heavy metals, and anthraquinone dyes.

3. A process according to claim 2, wherein the anionic dyes used are dyes or mixtures of dyes of the formulae (4) to (8)

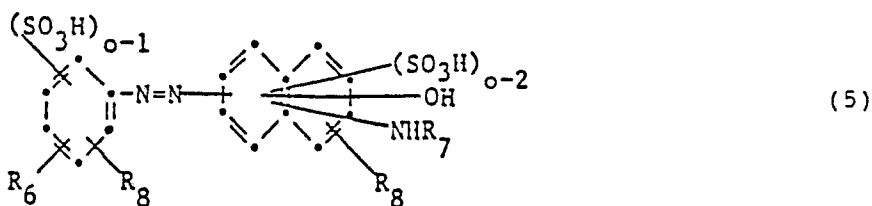


in which

R₁ and R₂, independently of each other, are C₁₋₄alkyl,

R₃ and R₄ are hydrogen or C₁₋₄alkyl and

R₅ is C₁₋₄alkyl, C₁₋₄alkoxy or hydrogen;

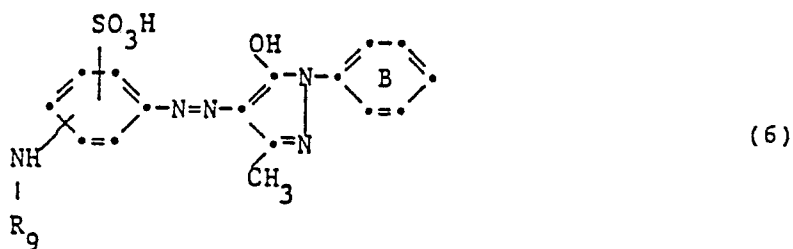


in which

R₆ is a fibre-reactive group bonded via an -NH-group or benzoylamino, phenoxy, chlorophenoxy, dichlorophenoxy or methylphenoxy,

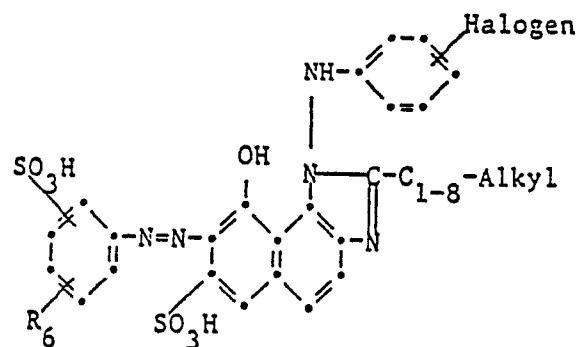
R₇ is hydrogen, benzoyl, phenyl, C₁₋₄alkyl, phenylsulfonyl, methylphenylsulfonyl or a fibre-reactive group which can be bonded via aminobenzoyl, and the

R₈, independently of each other, are each hydrogen or a phenylamino or N-phenyl-N-methylaminosulfonyl radical;



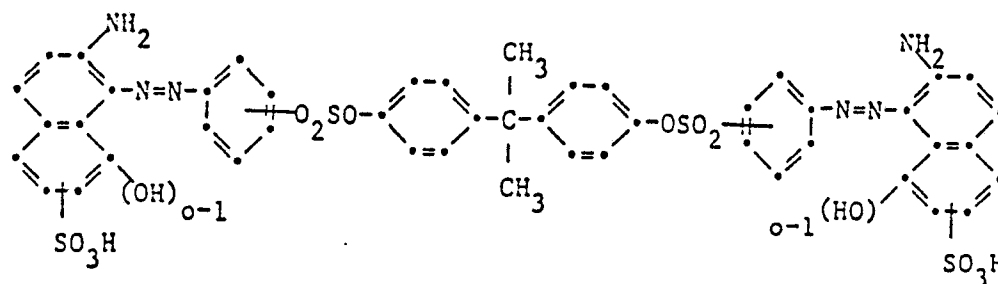
in which

R₉ is a fibre-reactive group and the phenyl ring B can be substituted by halogen, C₁₋₄alkyl and sulfo;



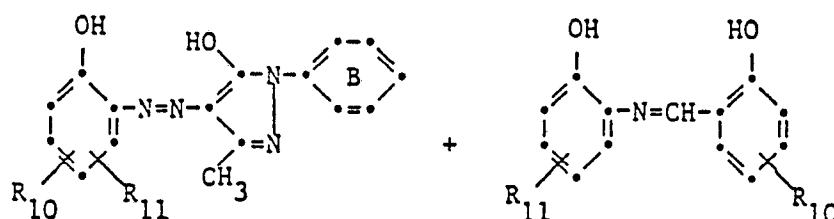
(7)

in which R_6 is as defined under the formula (5);



(8)

the 1 : 2 chromium complex dyes, of azo and azomethine dyes of the formula (9)



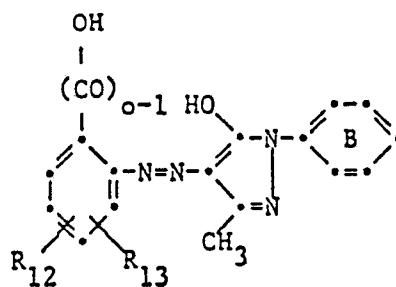
(9)

in which

R_{10} is hydrogen, sulfo or phenylazo,

R_{11} is hydrogen or nitro, and the phenyl ring B can contain the substituents given under the formula (6);

symmetrical 1 : 2 chromium complex dyes of azo dyes of the formulae (10) and (11)

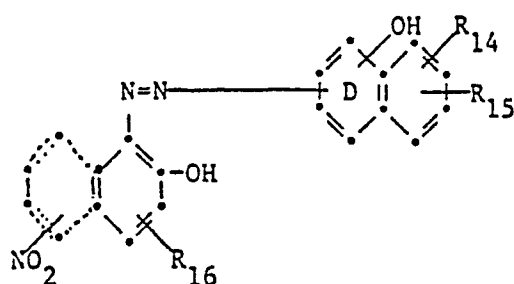


(10)

in which the phenyl ring B can contain the substituents given under the formula (6), and

R_{12} and R_{13} , independently of each other, are hydrogen, nitro, sulfo, halogen, C_{1-4} alkylsulfonyl, C_{1-4} alkylaminosulfonyl or $-SO_2NH_2$;

(11)

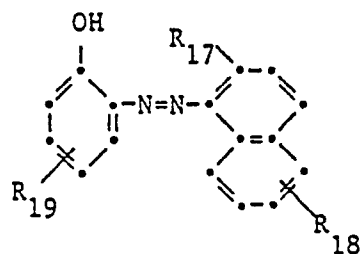


in which

R₁₄ is hydrogen, C₁₋₄alkoxycarbonylamino, benzoylamino, C₁₋₄alkylsulfonylamino, phenylsulfonylamino, methyl-phenylsulfonylamino or halogen,

R₁₅ is hydrogen or halogen,

R₁₆ is C₁₋₄alkylsulfonyl, C₁₋₄alkylaminosulfonyl, phenylazo, sulfo or -SO₂NH₂, and the hydroxyl group in the benzo ring D is bonded in the o-position relative to the azo bridge on benzo ring D;
symmetrical 1 : 2 cobalt complexes of azo dyes of the formulae (12) and (13)



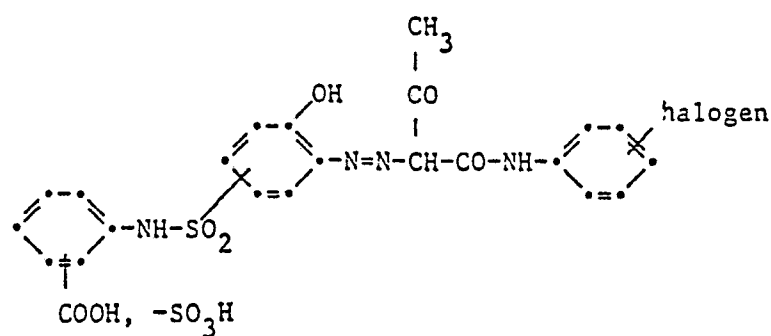
(12)

in which

R₁₇ is an -OH or NH₂ group,

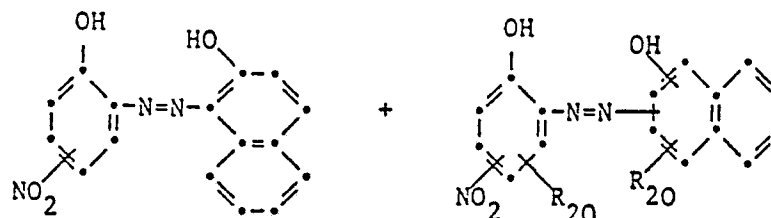
R₁₈ is hydrogen or C₁₋₄alkylaminosulfonyl, and

R₁₉ is nitro or C₁₋₄alkoxy-C₁₋₄alkyleneaminosulfonyl;



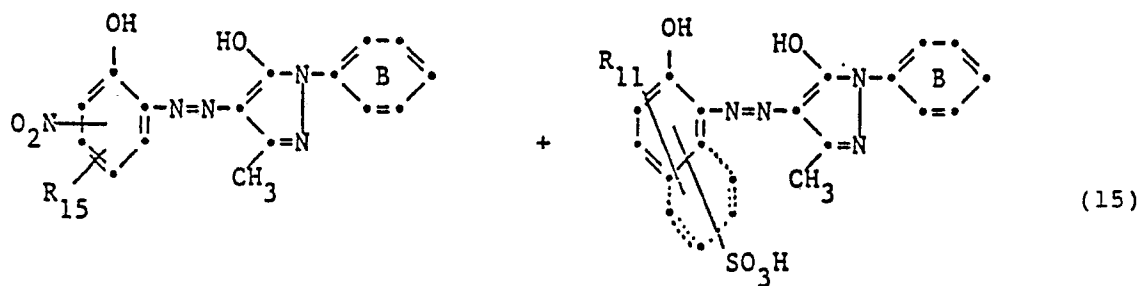
(13);

asymmetrical 1 : 2 chromium complex dyes of azo dyes of the formulae (14) to (19)



(14)

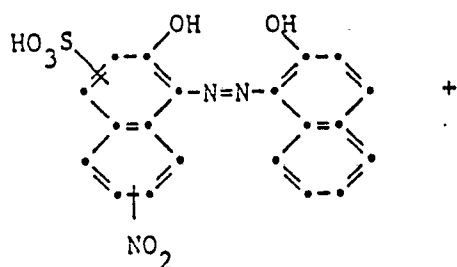
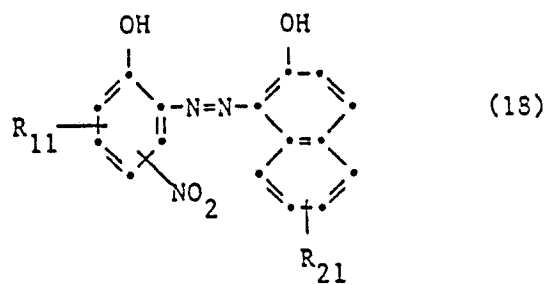
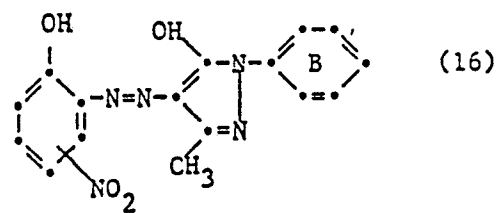
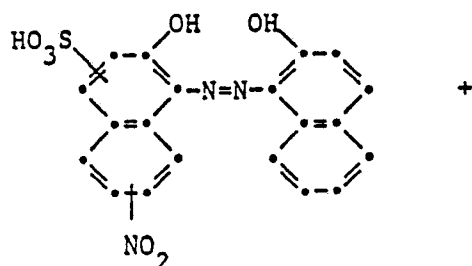
in which one R_{20} is hydrogen while the other is sulfo;



in which

R_{11} is as defined under the formula (9),

R_{15} is as defined under the formula (11) and phenyl rings B, independently of each other, can each contain the substituents given under the formula (6);



in which the phenyl ring B in the formulae (16), (17) and (19) can contain the substituents given under the formula (6),

R_{11} is as defined under the formula (9),

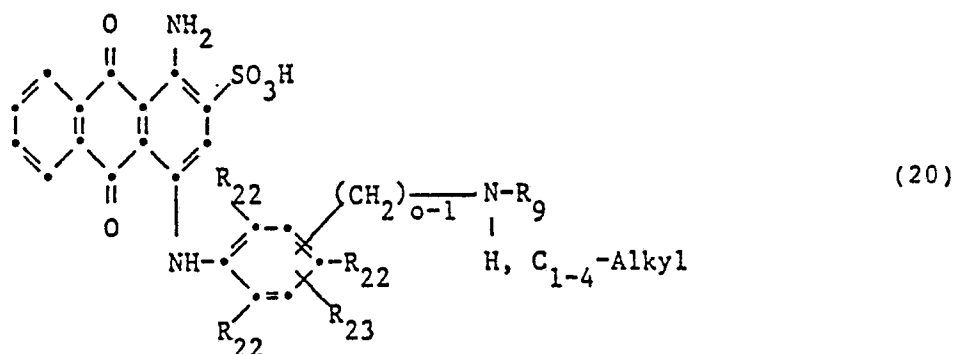
R_{21} is hydrogen, methoxycarbonylamino or acetylamino, and

R_{16} is as defined under the formula (11);

1 : 2 chromium complex dyes of azo dyes of the formulae (10) + (11);

1 : 2 chromium mixed complexes of azo dyes of the formulae (10) and (11);

anthraquinone dyes of the formulae (20) to (22)

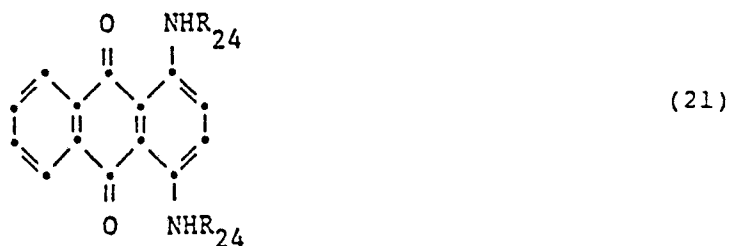


in which

R_9 is as defined under the formula (6), the

R_{22} s, independently of each other, are hydrogen or C_{1-4} alkyl, and

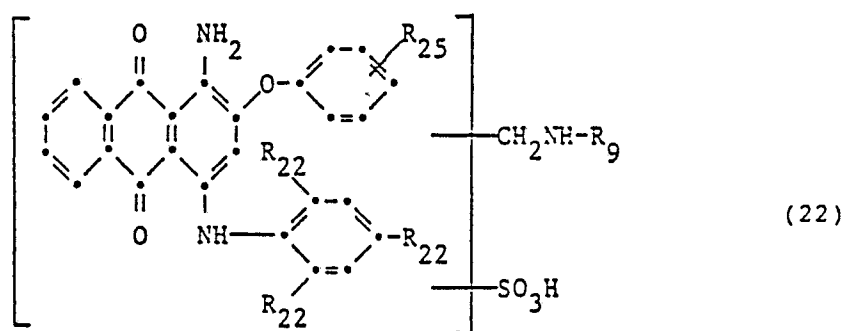
R_{23} is hydrogen, sulfo or the $-CH_2-NH-R_9$ radical;



in which the

R_{24} s, independently of each other, are cyclohexyl or a diphenyl ether radical which can be substituted by sulfo or a $-CH_2NH-R_9$ radical in which

R_9 is as defined under the formula (6); and



in which

R_9 is as defined under the formula (6),

R_{22} is as defined under the formula (20), and

R_{25} is C_{4-8} alkyl, and the benzo rings drawn with broken lines in the formulae (11) and (15) are a benzo ring which can be fused on to the phenol radical drawn with solid lines.

4. A process according to claim 3 for trichromatic dyeing, which comprises using a mixture of at least three anionic dyes from among yellow- or orange-, red- and blue-dyeing dyes.

5. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the anionic dyes used have a degree of exhaustion of at least 97 % at 1/1 standard depth of shade.

6. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the dyeing assistant mixture used consists of 5 to 70 parts of compounds of the formula (1), 15 to 60 parts of a compound of the formula (2) and 5 to 60 parts of a

compound of the formula (3), based on 100 parts of dyeing assistant mixture, and in the formulae (1), (2), and (3) R, R' and R'', independently of one another, are each an alkyl or alkylene radical having 16 to 22 carbon atoms.

7. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein, in the compound of formula (2) used, A and Q are derived from the quaternising agents chloroacetamide, ethylene chlorohydrin, ethylene bromohydrin, epichlorohydrin, epibromohydrin or preferably dimethyl sulfate.

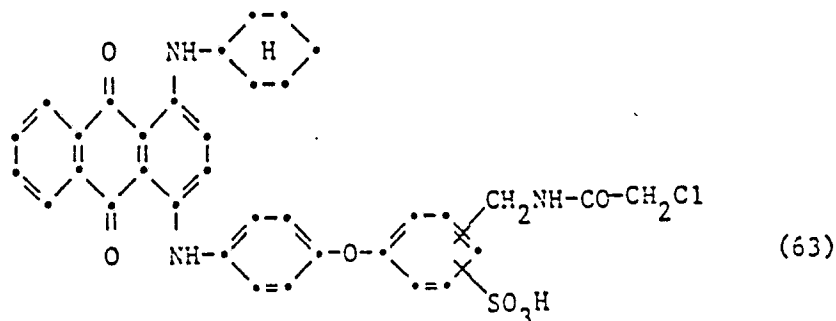
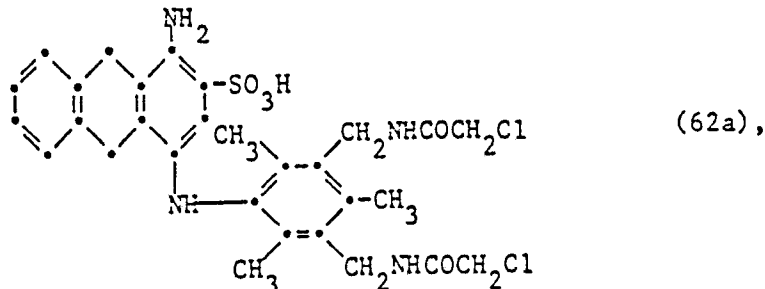
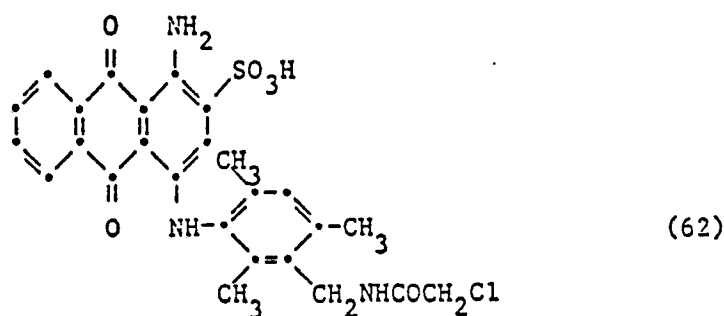
8. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the dyeing assistant mixture used, in addition to the compounds of the formulae (1), (2) and (3), also contains an adduct of 60 to 100 parts of ethylene oxide on a C₁₅₋₂₀alkenyl alcohol.

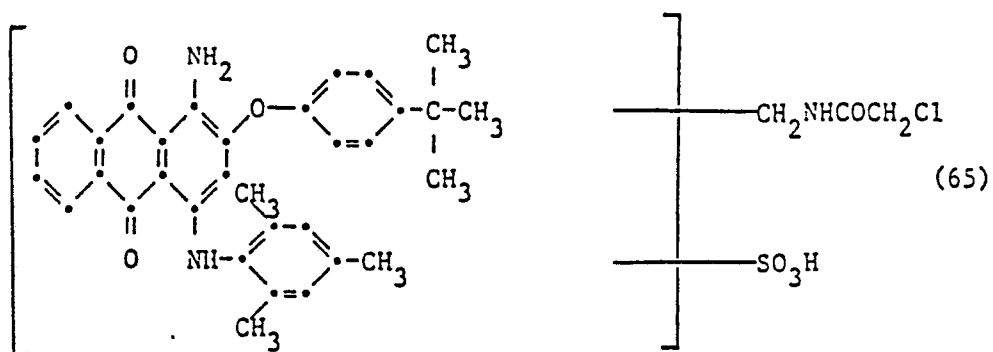
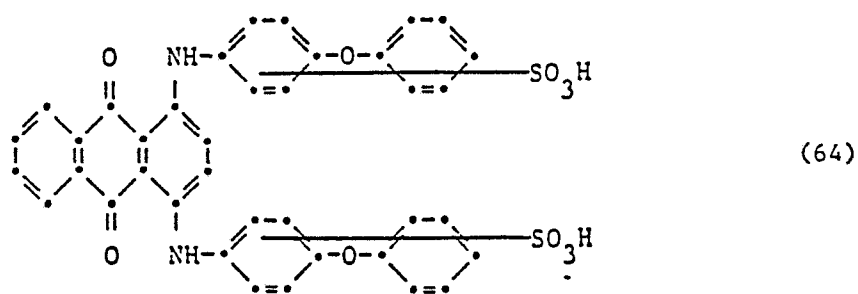
9. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the dyeing assistant mixture of the type defined is used in an amount of 0.5 to 2 per cent by weight, preferably 1 per cent by weight, on weight of fibre and the alkali metal salt used is an alkali metal acetate, in particular sodium acetate.

10. A process according to claim 9, wherein the alkali metal acetate is used in an amount of 2 g/l on weight of fibre.

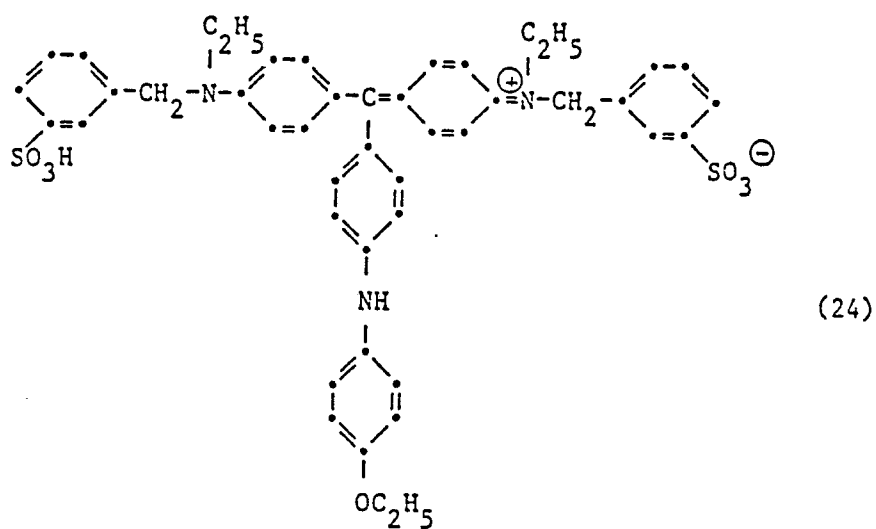
11. A process according to any one of claims 1 to 9, wherein acetic acid is used to bring the dyeing liquor to pH 5 - 7, preferably pH 5.5 - 6.0.

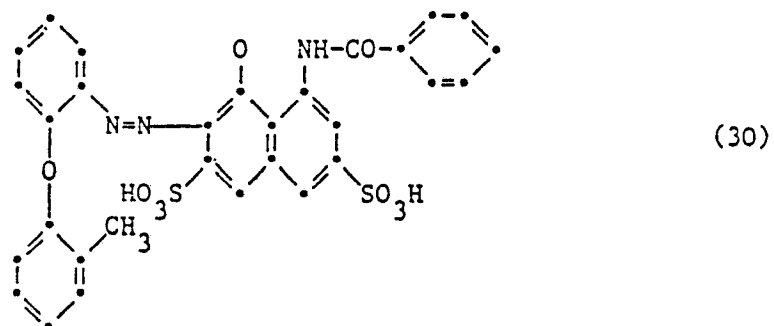
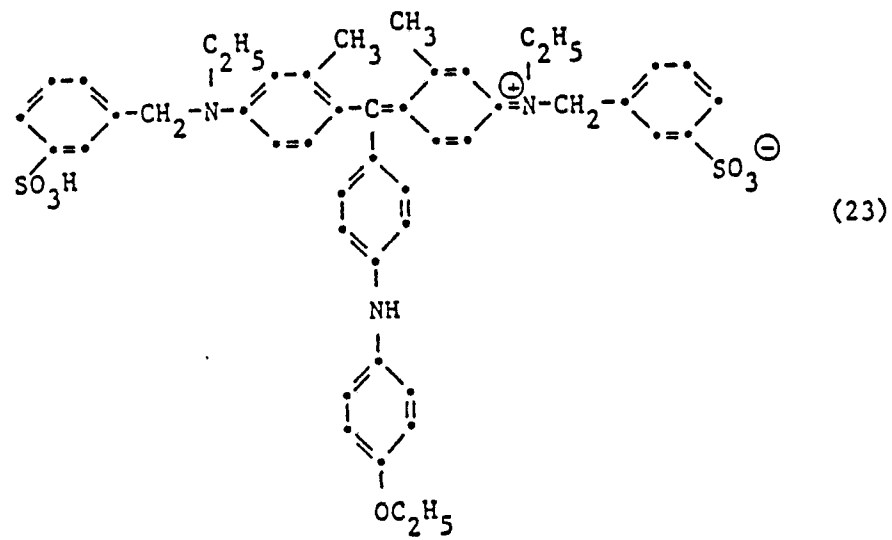
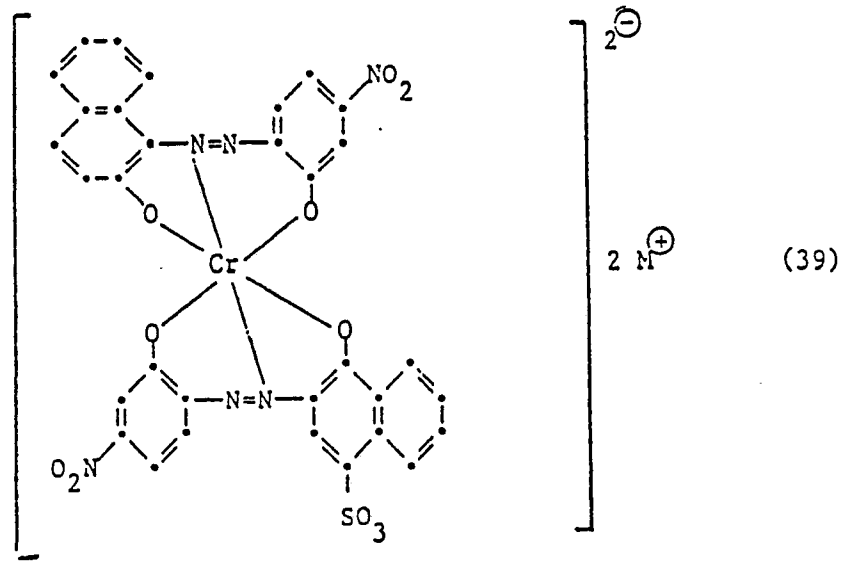
12. A process according to any one of claims 1 to 11, using dyes of the formulae (62) to (65).



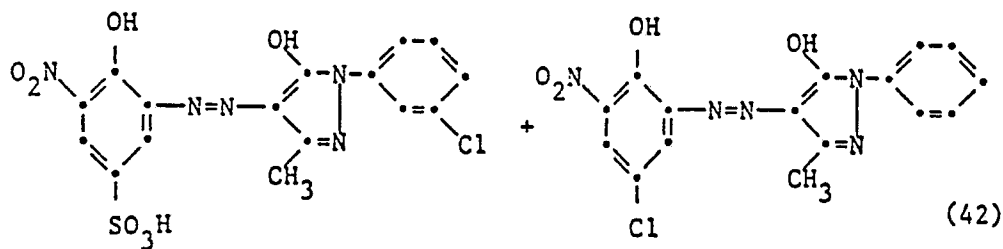
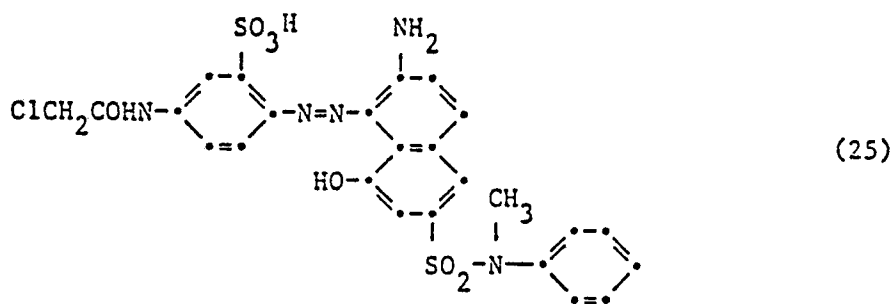


and dye mixtures of dyes of the formulae (23) + (24) + (30) + (39)



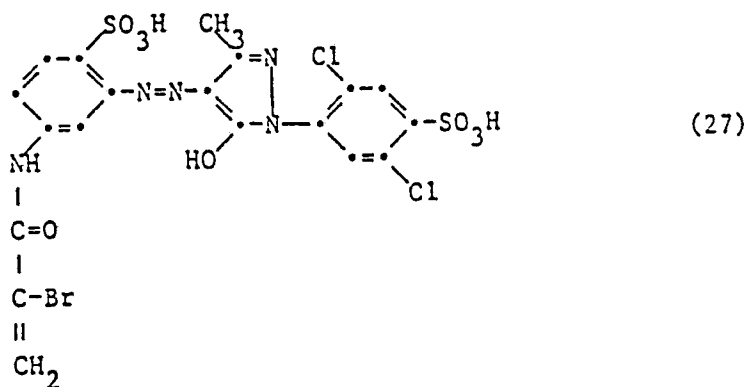
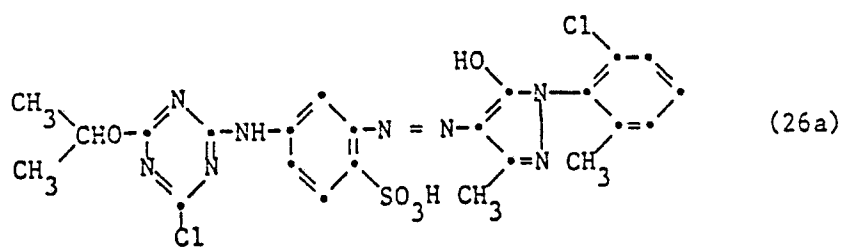
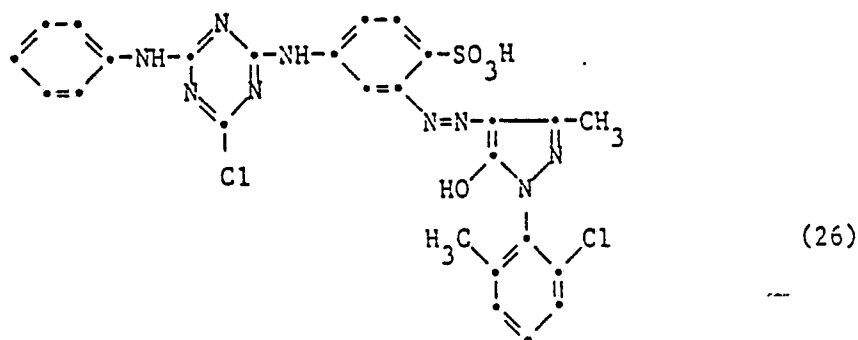


dye mixtures of dyes of the formulae (25) + (42)

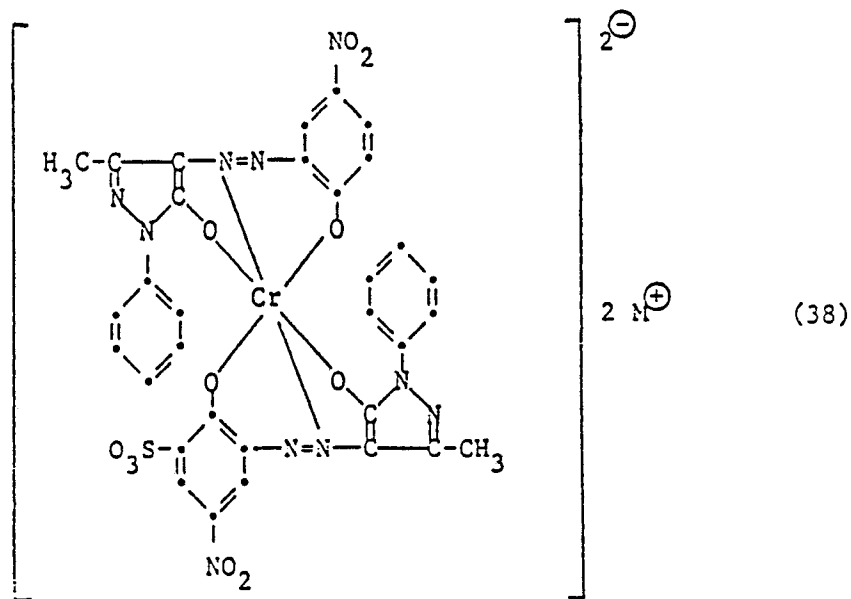
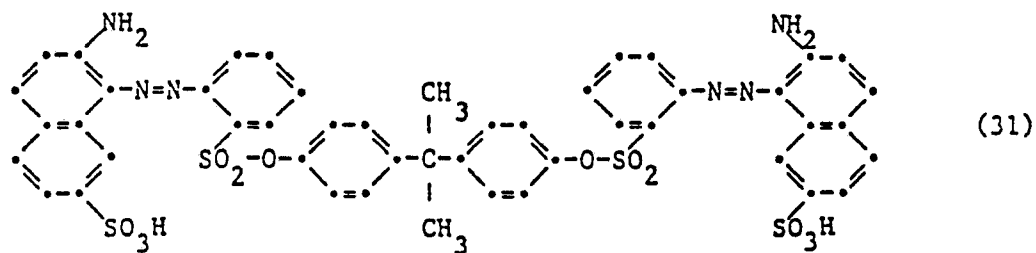


1 : 2 chromium complexes

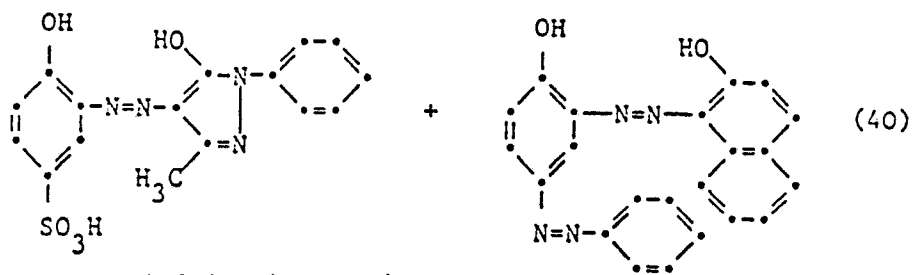
25 dye mixtures of dyes of the formulae (26) + (26a) + (27)



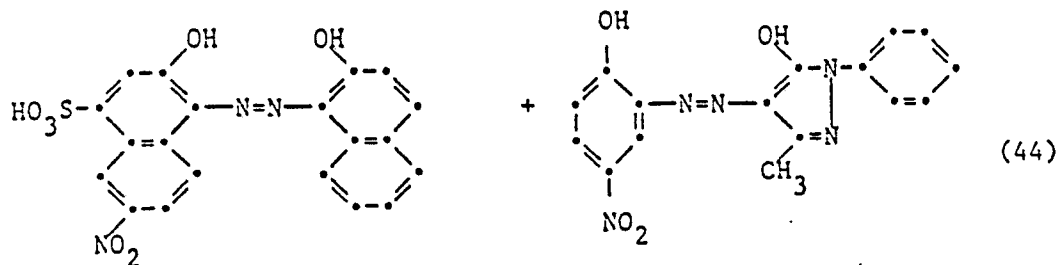
dye mixtures of dyes of the formulae (31) + (38)



dye mixtures of dyes of the formulae (40) + (44)

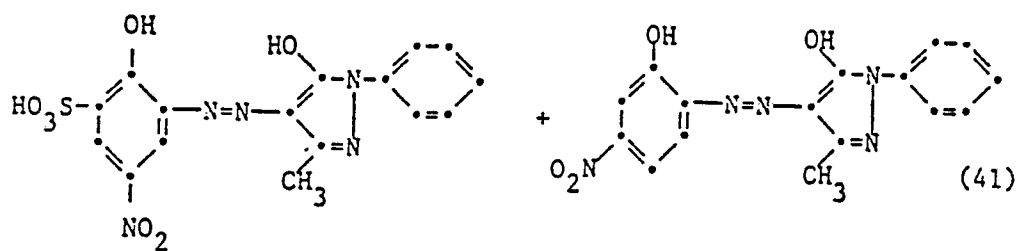


1 : 2 chromium complexes

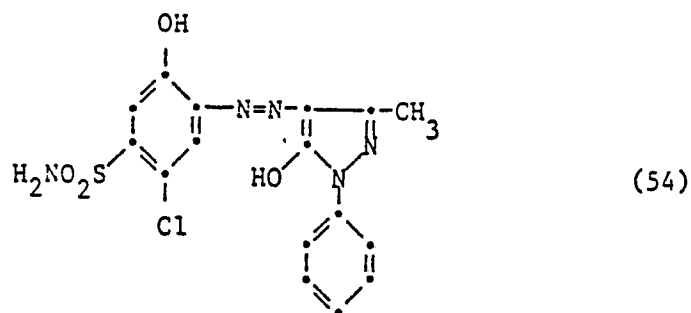


1 : 2 chromium complex

dye mixtures of dyes of the formulae (41) + (54)

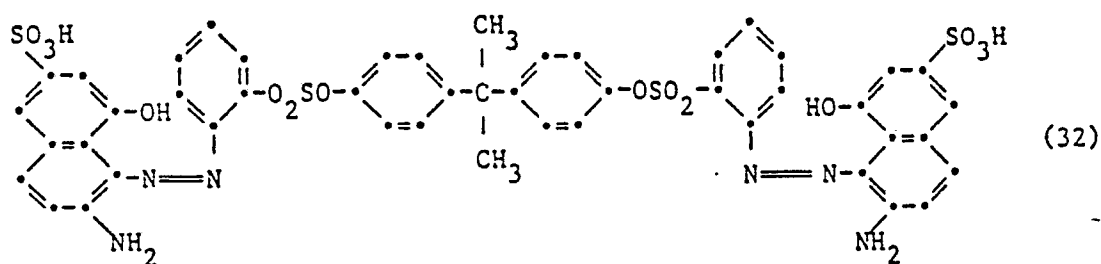


1 : 2 chromium complex

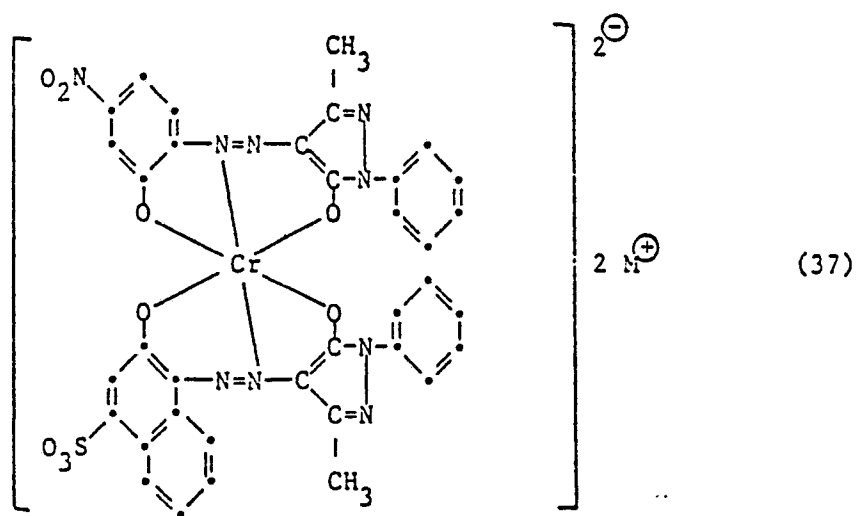


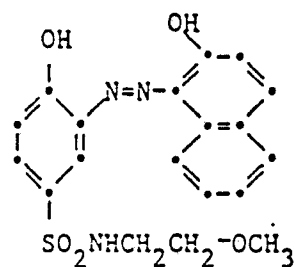
1 : 2 chromium complex

dye mixtures of dyes of the formulae (32) + (37) + (56)



1 : 2 chromium complex



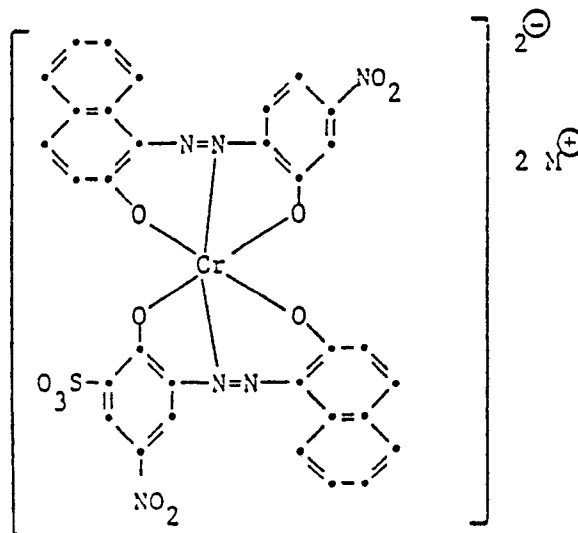


(56)

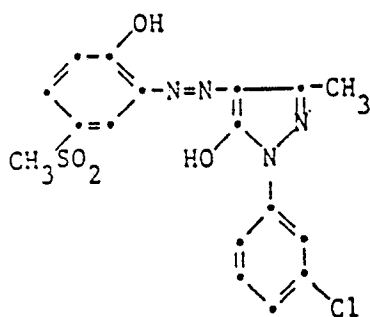
1:2 cobalt complex

1:2 cobalt complex

dye mixtures of dyes of the formulae (35) + (39) + (53) + (57)

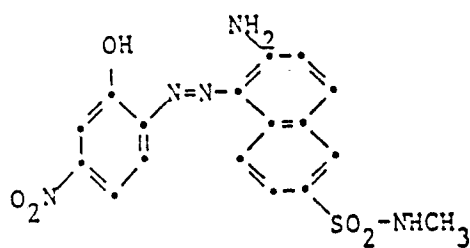


(35)



(53)

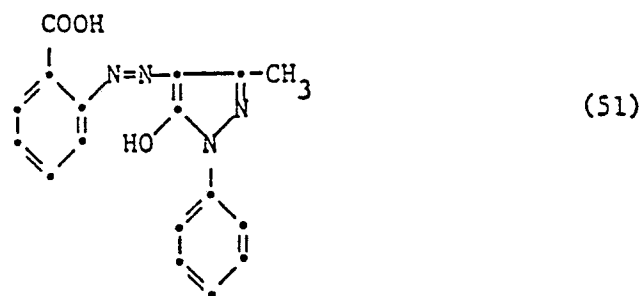
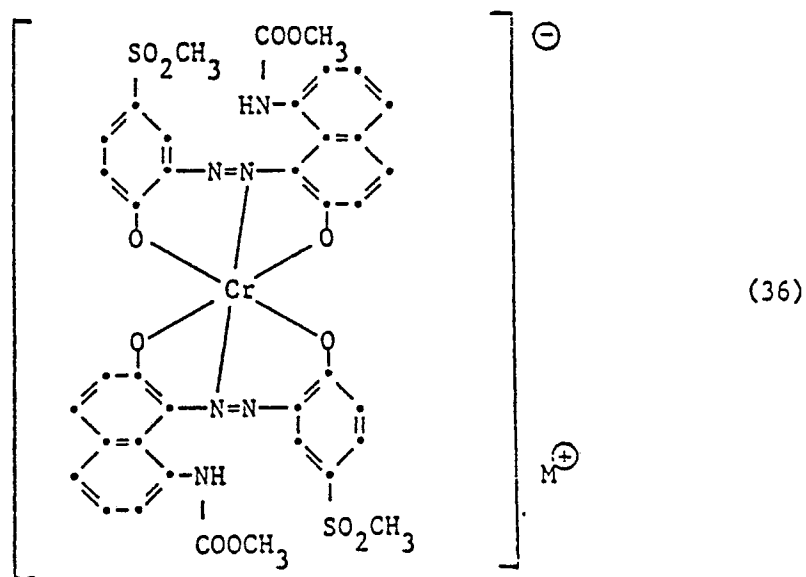
1:2 chromium complex



(57)

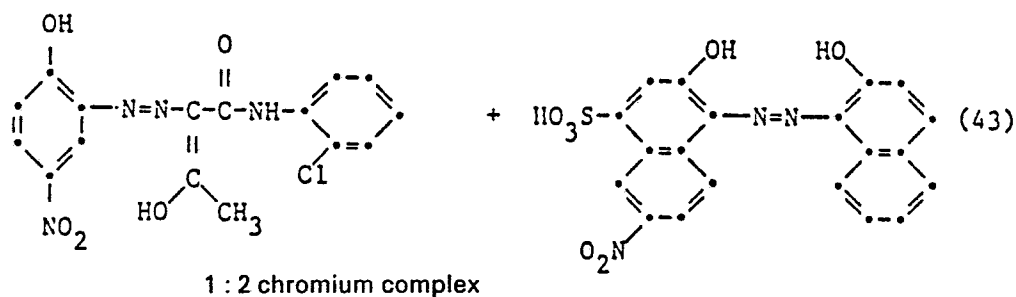
1:2 cobalt complex

dye mixtures of dyes of the formulae (36) + (51) + (53)

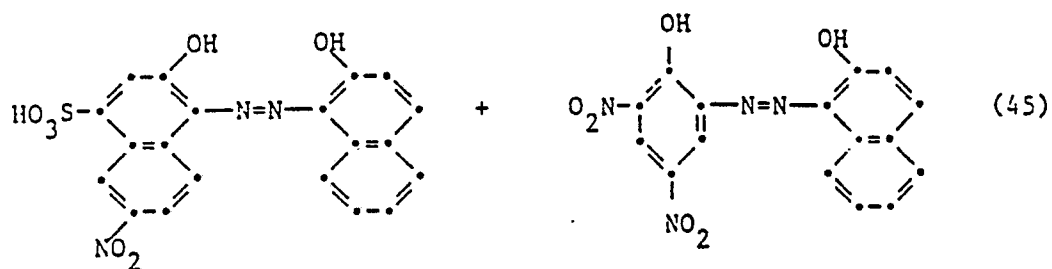


1 : 2 chromium complex

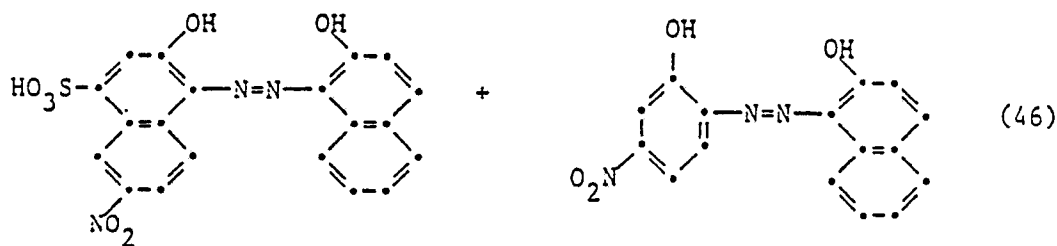
dye mixtures of dyes of the formulae (43) + (45) + (46) + (47) + (49)



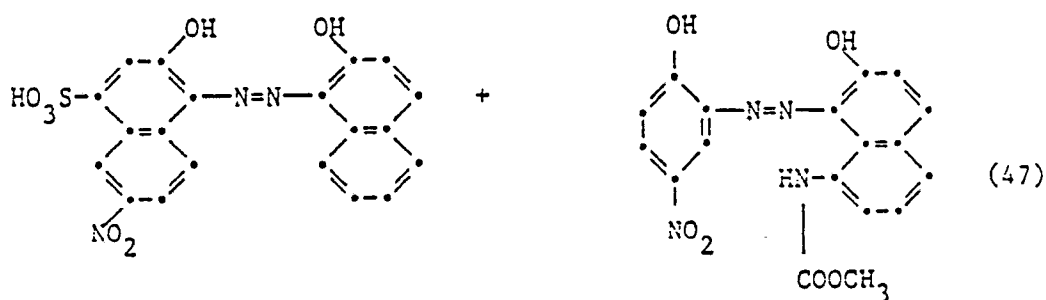
1 : 2 chromium complex



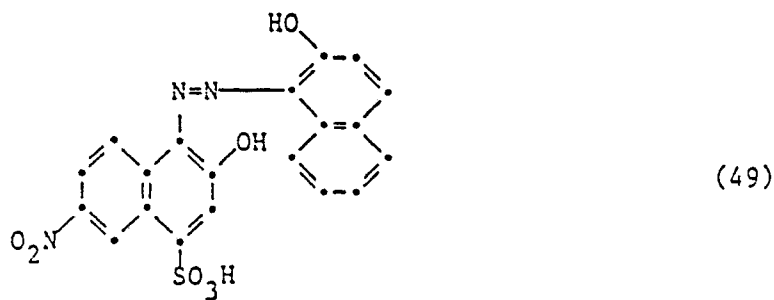
1 : 2 chromium complex



1 : 2 chromium complex

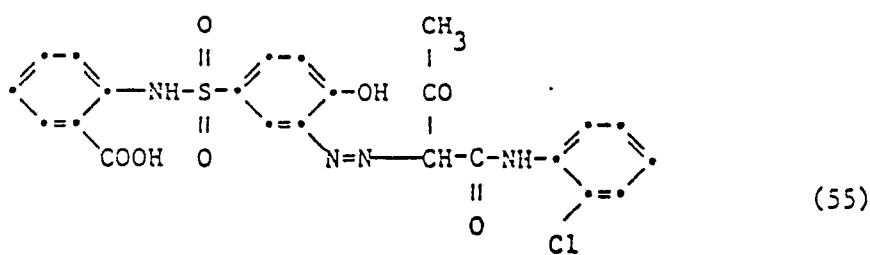


1 : 2 chromium complex



1 : 2 chromium complex

and dye mixtures of dyes of the formulae (51) + (55)

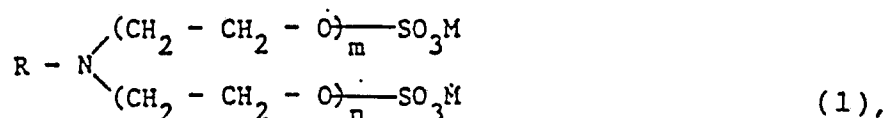


where, in the formulae (35) to (39), M^{\oplus} is an alkali metal, alkaline earth metal or ammonium ion.

13. A process according to any one of claims 1 to 12, wherein dyeing takes place at temperatures between 95° and 130° C from an aqueous liquor by the exhaust method.

Revendications

1. Procédé de teinture d'une matière fibreuse en polyamides synthétiques avec des colorants ou des mélanges de colorants en présence d'un mélange d'adjuvants, caractérisé en ce qu'on utilise pour la teinture de ces matières un bain aqueux qui contient au moins un colorant anionique qui, dans les conditions de teinture définies pour une intensité du type de référence 1/1, présente un degré d'épuisement d'au moins 95 %, et un mélange d'adjuvants contenant un composé anionique de formule

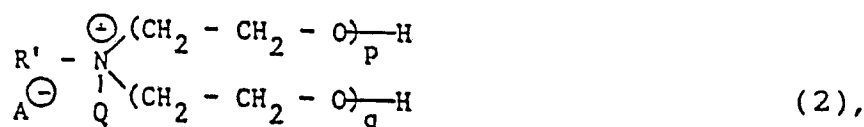


dans laquelle

R est un radical alkyle ou alcényle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

M est un hydrogène, un métal alcalin ou l'ammonium, et

m et n représentent des nombres entiers, la somme de m et n valant de 2 à 14; un composé quaternaire de formule



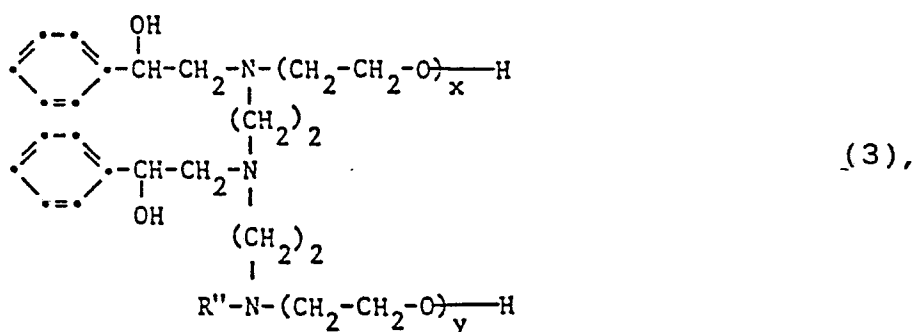
dans laquelle

R', indépendamment de R, a les significations données pour R,

A est un anion,

Q est un radical alkyle éventuellement substitué, et

p et q sont des nombres entiers, la somme de p et q valant de 20 à 50; et un composé non-ionique de formule



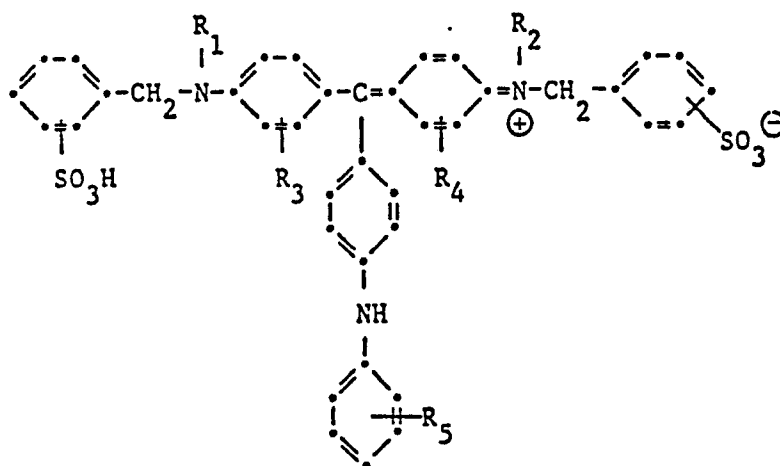
dans laquelle

R'', indépendamment de R, a les significations données pour R, et

x et y représentent des nombres entiers, la somme de x et y valant de 80 à 140, et que le bain contient un sel de métal alcalin et un acide organique, la teinture étant réalisée à un pH de 5 à 7, de préférence de 5,5 à 6, et à une température de 95 à 130°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme colorants anioniques des colorants triphénylméthanes comportant au moins deux groupes acide sulfonique, des colorants monoazoïques et disazoïques exempts de métaux lourds, comportant chacun un ou plusieurs groupes acide sulfonique et éventuellement un ou plusieurs groupes réactifs sur les fibres, des colorants monoazoïques, disazoïques, azométhines et formazans contenant des métaux lourds, et des colorants anthraquinones.

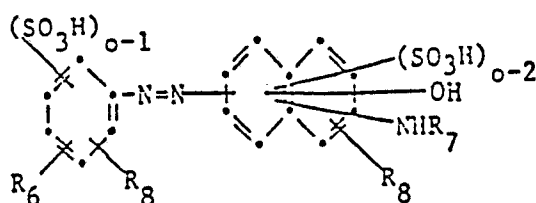
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que colorants anioniques des colorants ou des mélanges des colorants de formules (4) à (8)



(4),

où

R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un radical alkyle en C₁₋₄,
R₃ et R₄ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène ou un radical alkyle en C₁₋₄, et
R₅ est un radical alkyle en C₁₋₄ ou alcoxy en C₁₋₄ ou un hydrogène,



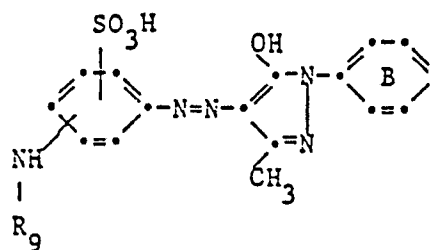
(5),

où

R₆ est un groupe réactif sur les fibres et lié par l'intermédiaire du groupe -NH, benzoylamino, phénoxy, chlorophénoxy, dichlorophénoxy ou méthylphénoxy,

R₇ est un hydrogène ou le radical benzoyle ou phényle, un radical alkyle en C₁₋₄, le radical phénylsulfonyl, méthylphénylsulfonyl ou un groupe réactif sur les fibres éventuellement lié par l'intermédiaire d'un radical aminobenzoyl, et

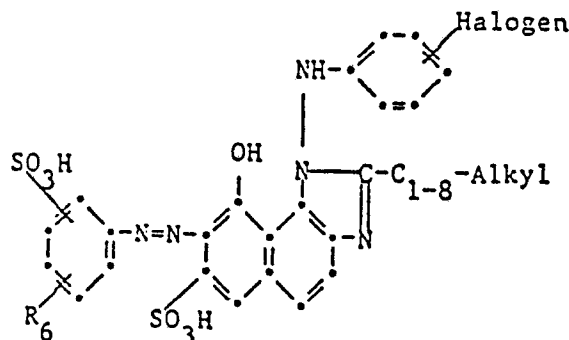
les substituants R₈, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un hydrogène ou un radical phénylamino- ou N-phényl-N-méthylaminosulfonyl,



(6),

où

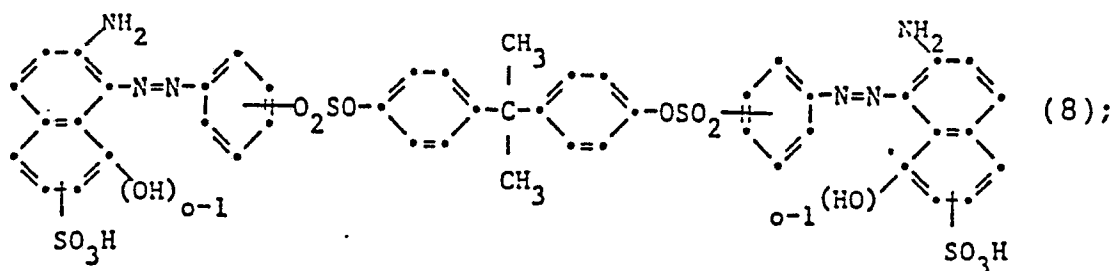
R₉ est un groupe réactif sur les fibres, et le noyau phényle B peut être substitué par un ou des halogènes, un ou des radicaux alkyle en C₁₋₄ ou un ou des radicaux sulfo,



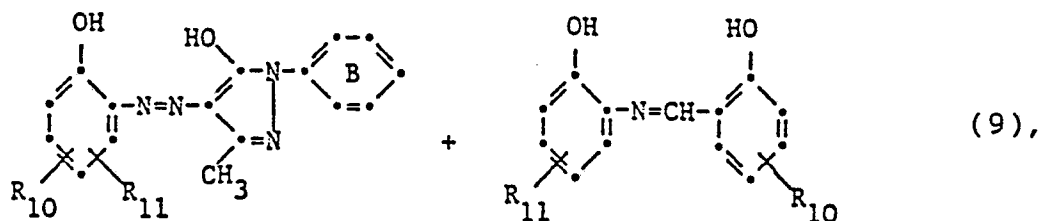
(7),

où

R₆ a les significations données à propos de la formule (5),



les colorants à complexe de chrome 1 : 2 du colorant azoïque et du colorant azométhine de formule (9)

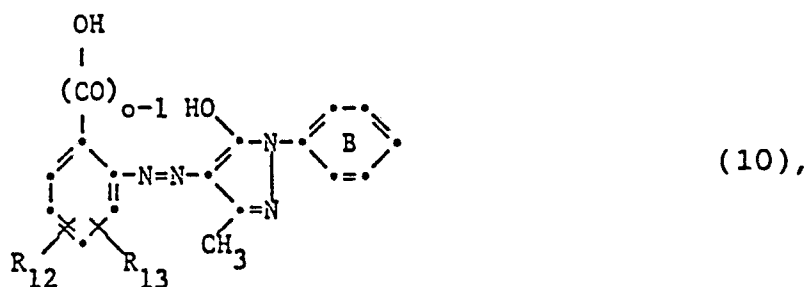


où

R_{10} est un hydrogène ou le radical sulfo ou phénylazo, et

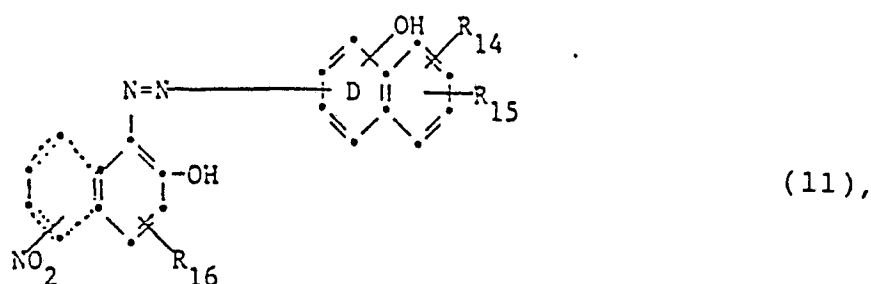
R_{11} est un hydrogène ou le radical nitro, et le noyau phényle B peut contenir les substituants nommés à propos de la formule (6);

des colorants à complexe de chrome 1 : 2 symétriques des colorants azoïques de formules (10) et (11)



où le noyau phényle B peut contenir les substituants nommés à propos de la formule (6), et

R_{12} et R_{13} , indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un hydrogène, le radical nitro ou sulfo, un halogène, un radical (alkyle en C_{1-4})sulfonyle, un radical (alkyle en C_{1-4})aminosulfonyle, ou $-SO_2NH_2$,



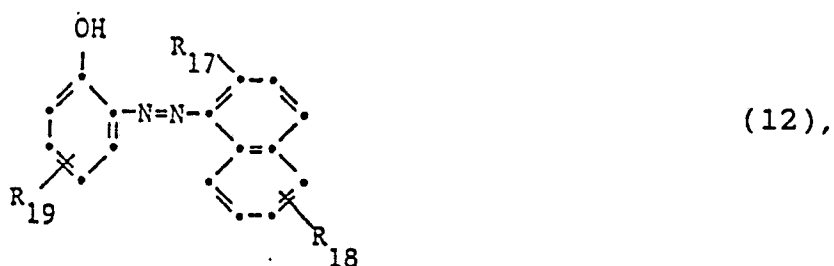
où

R_{14} est un hydrogène, un radical (alcoxy en C_{1-4})carbonylamino, le radical benzoylamino, un radical (alkyle en C_{1-4})sulfonylamino, le radical phénylsulfonylamino, méthylphénylsulfonylamino, ou un halogène,

R_{15} est un hydrogène ou un halogène, et

R_{16} représente un radical (alkyle en C_{1-4})sulfonyle, (alkyle en C_{1-4})aminosulfonyle, le radical phénylazo ou sulfo, ou $-SO_2NH_2$, le groupe hydroxy du noyau benzénique D étant fixé au noyau benzénique D en position ortho par rapport au pont azoïque;

les complexes de cobalt 1 : 2 symétriques des colorants azoïques de formules (12) et (13)

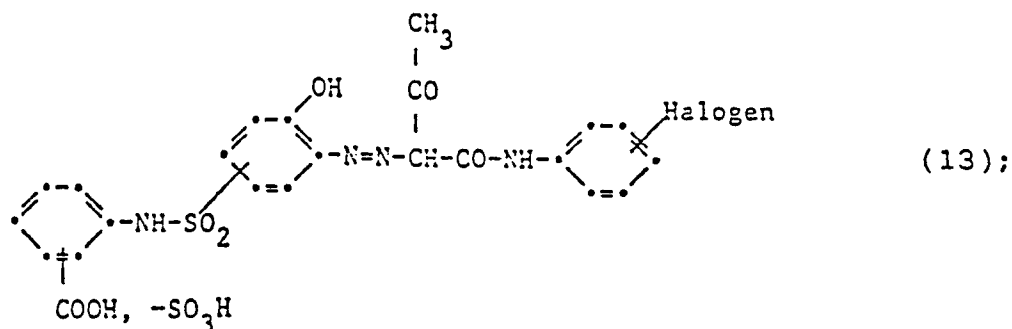


où

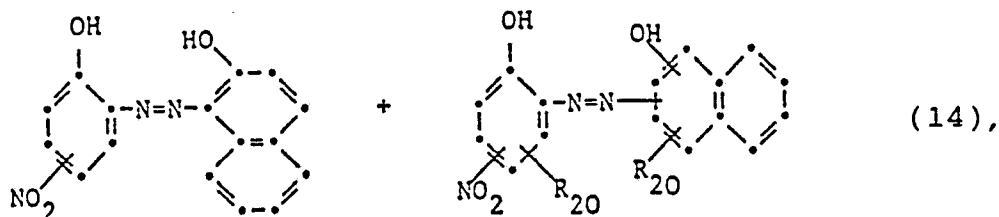
R₁₇ est le groupe -OH ou NH₂,

R₁₈ est un hydrogène ou un radical (alkyle en C₁₋₄)aminosulfonyle, et

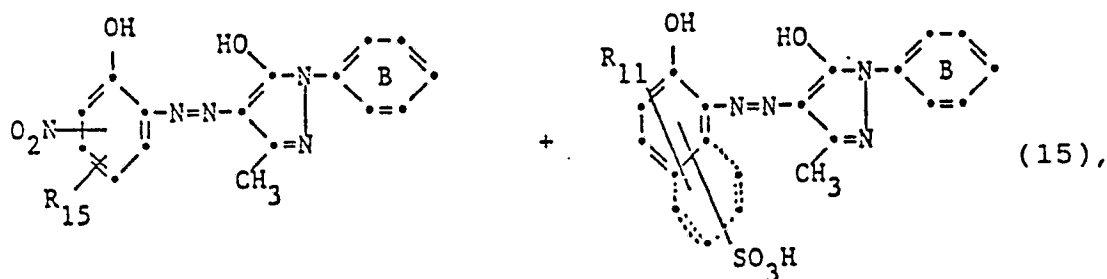
R₁₉ est le radical nitro ou un radical (alcoxy en C₁₋₄)-(alkylène en C₁₋₄)-aminosulfonyle,



les colorants à complexe de chrome 1 : 2 asymétriques des colorants azoïques de formules (14) à (19)



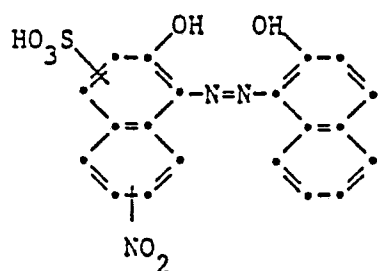
où un substituant R₂₀ est un hydrogène et l'autre est le radical sulfo,



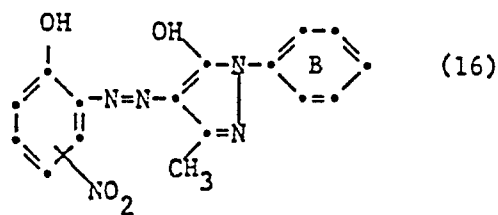
où

R₁₁ a les significations données à propos de la formule (9) et

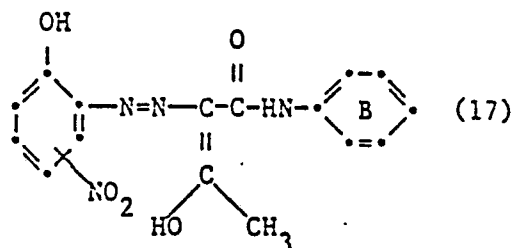
R₁₅ les significations données à propos de la formule (11), et les noyaux phényle B, indépendamment l'un de l'autre, peuvent chacun contenir les substituants nommés à propos de la formule (6),



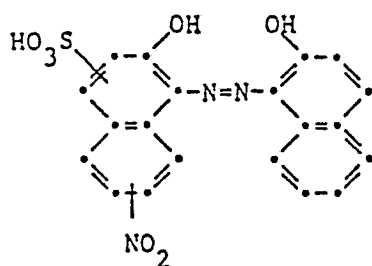
+



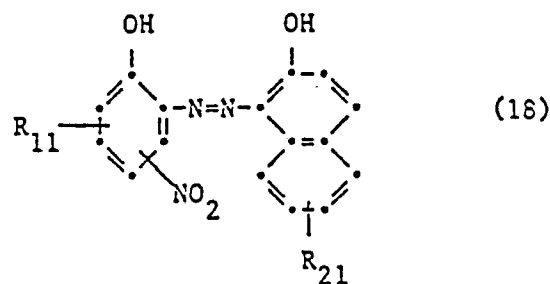
(16)



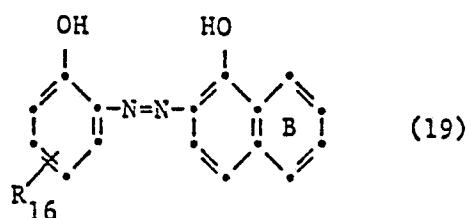
(17)



+



(18)



(19)

où le noyau phényle B, dans les formules (16), (17) et (19), peut contenir les substituants nommés à propos de la formule (6),

R₁₁ a les significations données à propos de la formule (9),

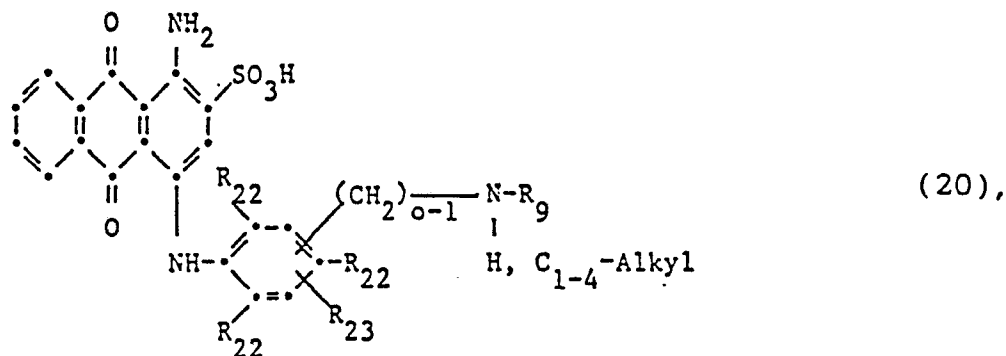
R₂₁ est un hydrogène ou le radical méthoxy-carbonylamino ou acétylamino, et

R₁₆ a les significations données à propos de la formule (11);

les colorants à complexe de chrome 1 : 2 des colorants azoïques de formules (10) + (11);

les complexes mixtes de chrome 1 : 2 des colorants azoïques de formules (10) et (11);

les colorants anthraquinones de formules (20) à (22)



où

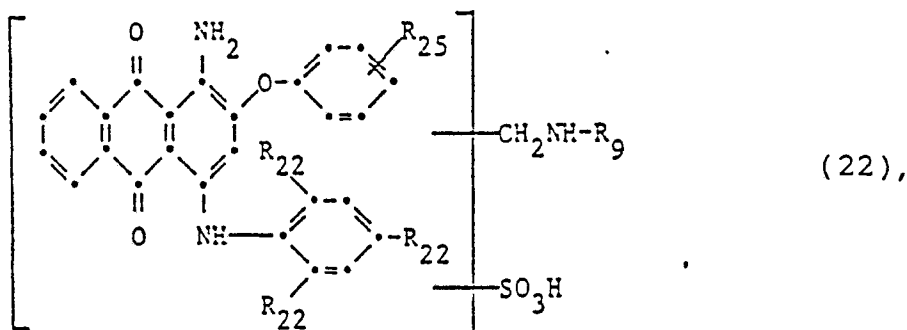
15 R_9 a les significations données à propos de la formule (6),
les radicaux R_{22} , indépendamment les uns des autres, représentent chacun un hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-4} , et

R_{23} est un hydrogène, le radical sulfo ou le radical $-CH_2-NH-R_9$;



où les substituants R_{24} , indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun le radical cyclohexyle et le radical diphenyléther, lequel peut être substitué par un ou des radicaux sulfo et $-CH_2NH-R_9$, où

R_9 a les significations données à propos de la formule (6), et



où

R_9 a les significations données à propos de la formule (6) et

R_{22} les significations données à propos de la formule (20), et

50 R_{25} est un radical alkyle en C_{4-8} , les noyaux benzéniques dessinés en tirets dans les formules (11) et (15) représentant un noyau benzénique éventuellement condensé au reste de phénol dessiné en trait plein.

4. Procédé selon la revendication 3 pour teinture en trichromie, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange d'au moins trois colorants anioniques choisis parmi les colorants colorant en jaune ou orangé, rouge et bleu.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise des colorants anioniques qui, pour une intensité du type de référence 1/1, ont un degré d'épuisement d'au moins 97 %.

55 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange d'adjuvants constitué de 5 à 70 parties des composés de formule (1), de 15 à 60 parties du composé de formule (2) et de 5 à 60 parties du composé de formule (3), par rapport à 100 parties du mélange d'adjuvants, et que, dans les formules (1), (2) et (3), les radicaux R , R' et R'' , indépendamment les uns des autres, représentent chacun un radical alkyle ou alcényle ayant de 16 à 22 atomes de carbone.

60 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un composé de formule (2) dans lequel A et Q dérivent des agents de quaternisation chloracétamide, éthylènechlorhydrine, éthylènebromhydrine, épichlorhydrine, épibromhydrine ou de préférence sulfate de diméthyle.

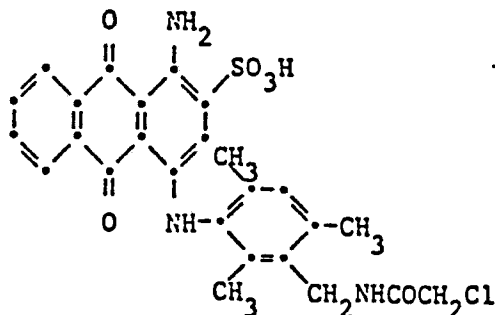
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange d'adjuvants qui, outre les composés de formules (1), (2) et (3), contient encore un produit d'addition de 60 à 100 parties d'oxyde d'éthylène sur un alcool alcénylique en C_{15-20} .

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,5 à 2 en poids, de préférence 1 % en poids, par rapport à la matière fibreuse, du mélange d'adjuvants tel que défini ci-dessus, et qu'on utilise comme sel de métal alcalin un acétate de métal alcalin, en particulier l'acétate de sodium.

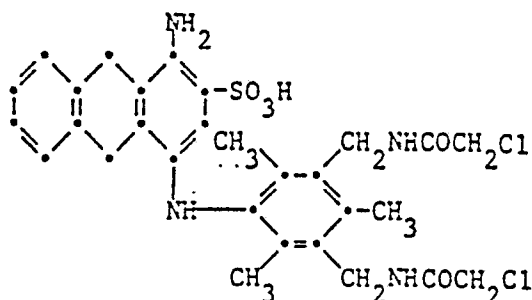
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise 2 g/l d'acétate de métal alcalin, par rapport à la matière fibreuse.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pour ajuster le pH à une valeur de 5 à 7, de préférence de 5,5 à 6,0, on utilise de l'acide acétique.

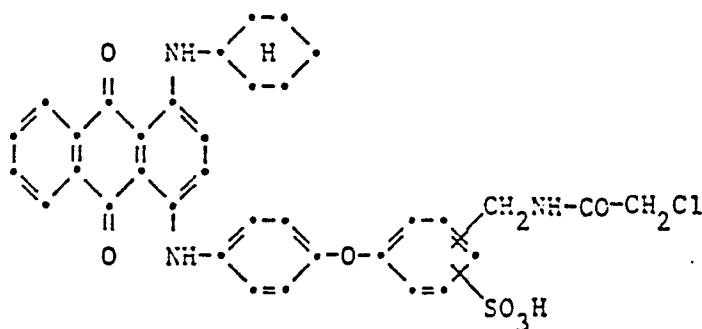
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise des colorants de formules (62) à (65)



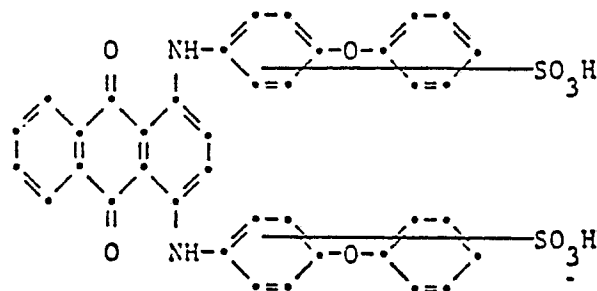
(62),



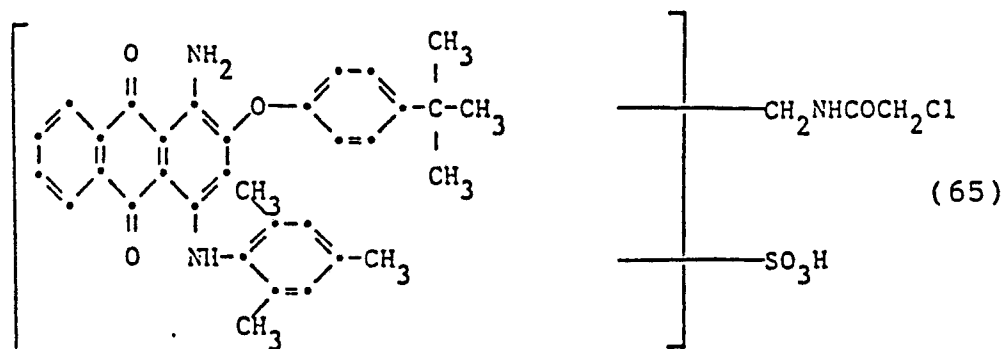
(62a),



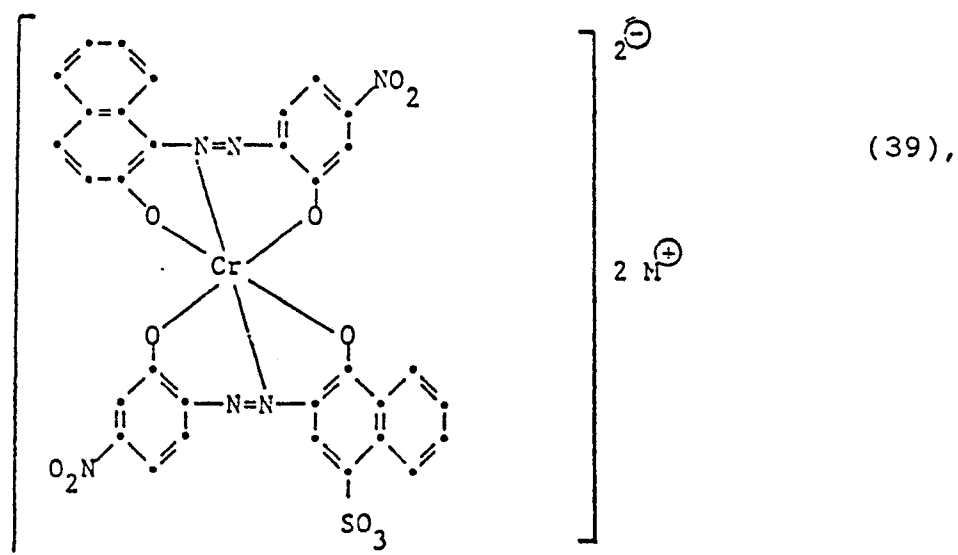
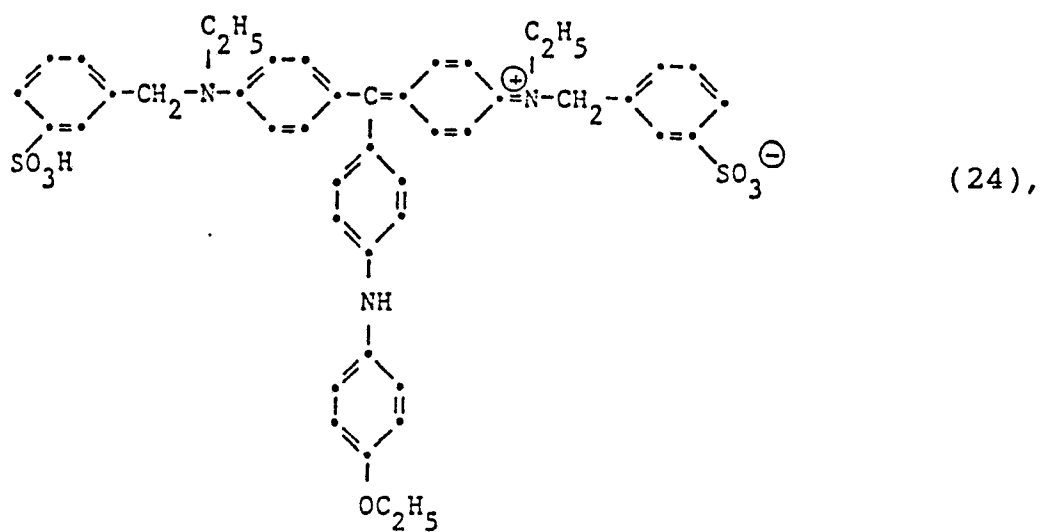
(63),

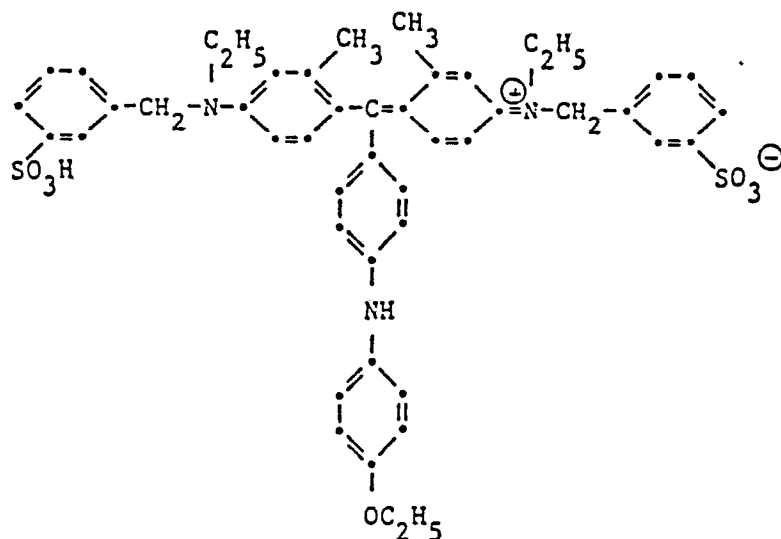


(64),

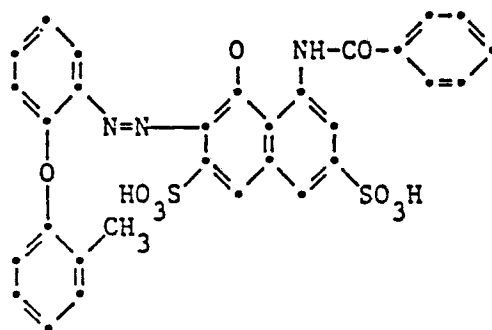


15 et des mélanges de colorants de formules (23) + (24) + (30) + (39)



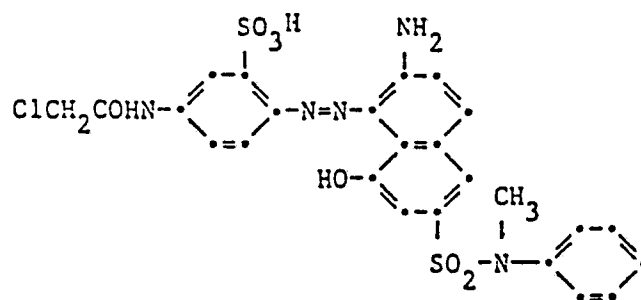


(23),

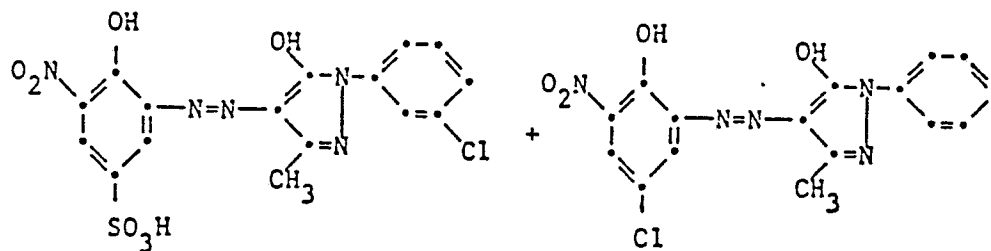


(30),

des mélanges des colorants de formules (25) + (42)



(25),

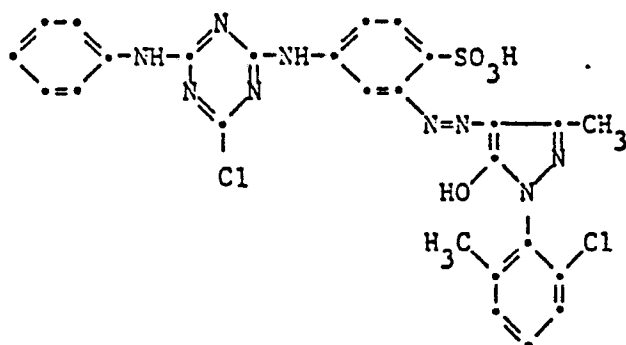


(42),

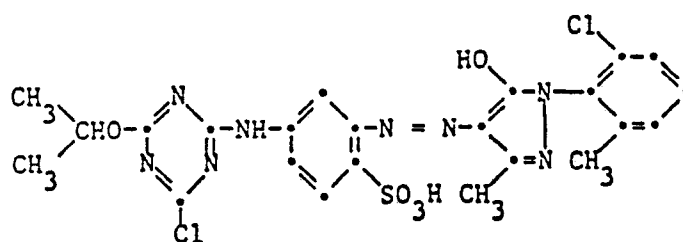
complexes de chrome 1 : 2

EP 0 135 198 B1

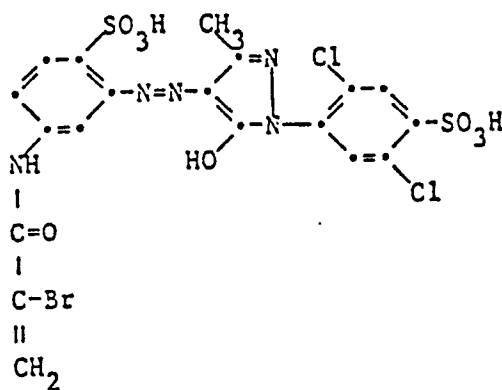
des mélanges des colorants de formules (26) + (26a) + (27)



(26),

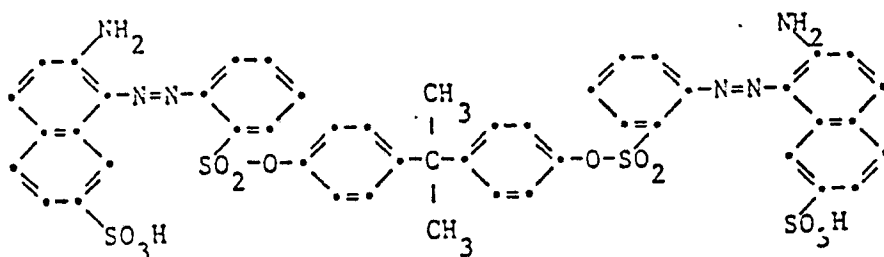


(26a),

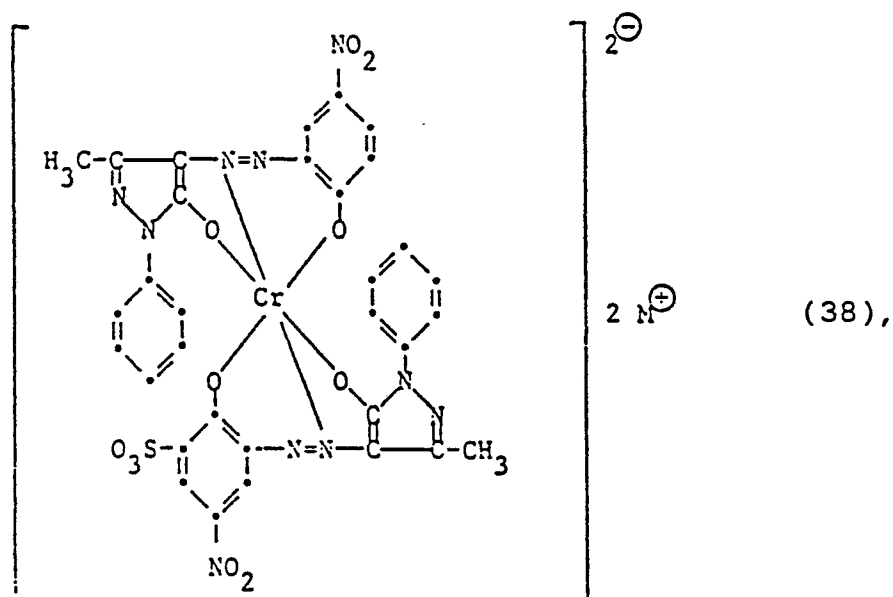


(27),

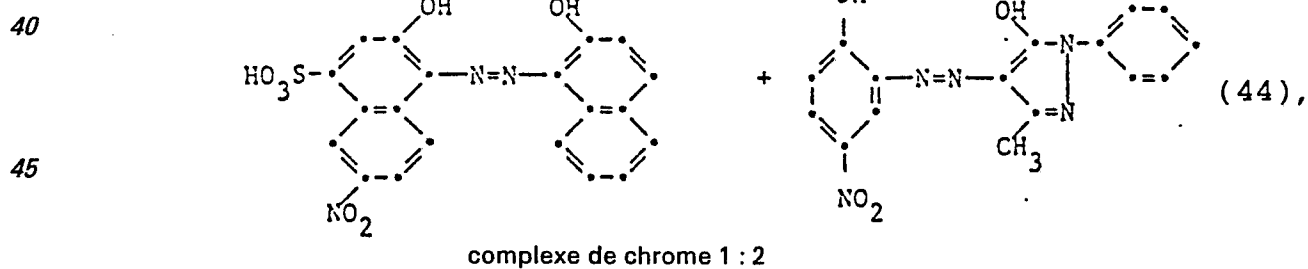
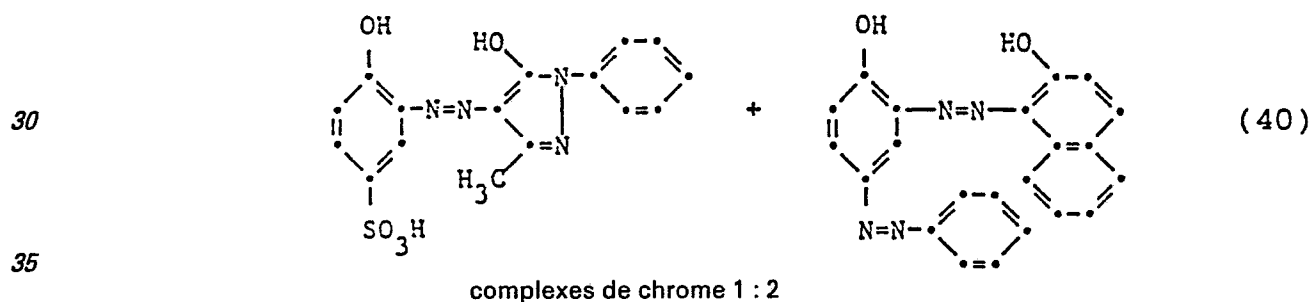
des mélanges des colorants de formules (31) + (38)



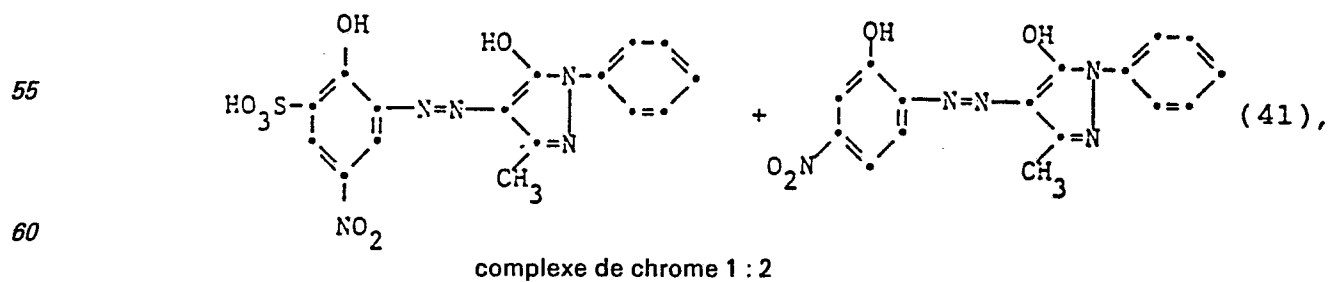
(31),

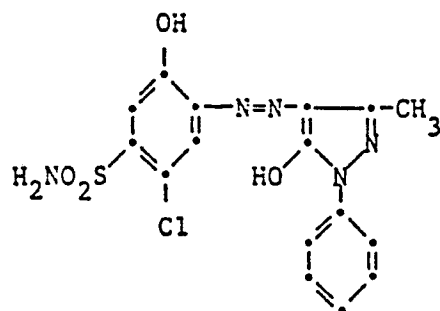


25 des mélanges des colorants de formules (40) + (44)



50 des mélanges des colorants de formules (41) + (54)

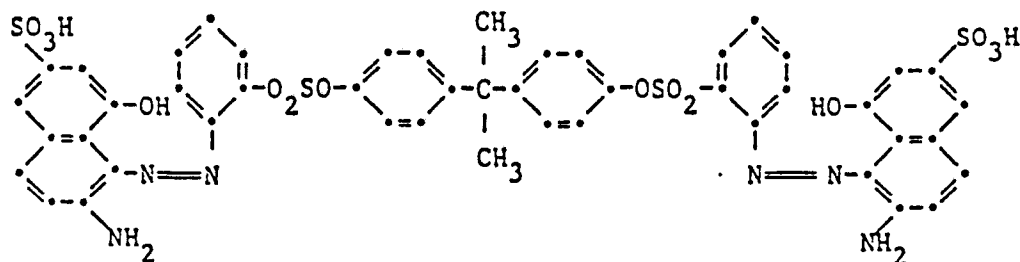




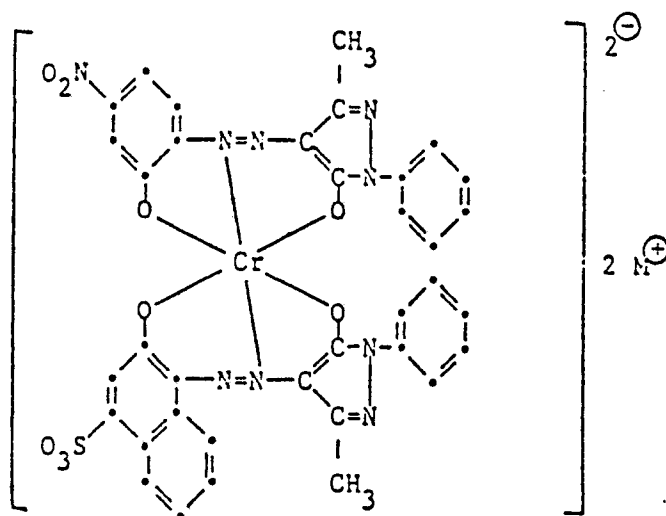
(54),

complexe de chrome 1 : 2

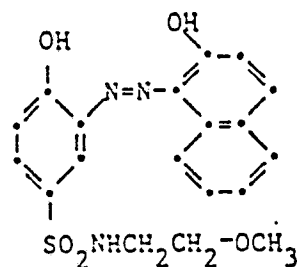
des mélanges des colorants de formules (32) + (37) + (56)



(32),



(37),



(56),

complexe de cobalt 1 : 2

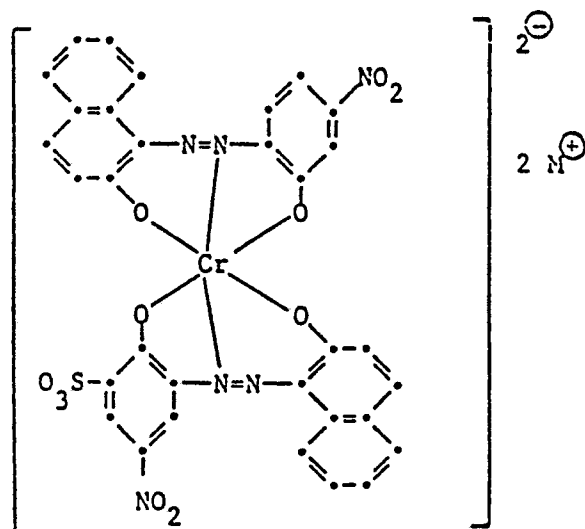
des mélanges des colorants de formules (35) + (39) + (53) + (57)

5

10

15

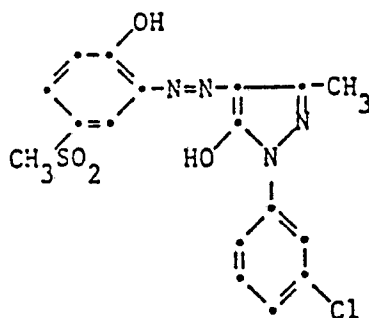
20



(35),

25

30

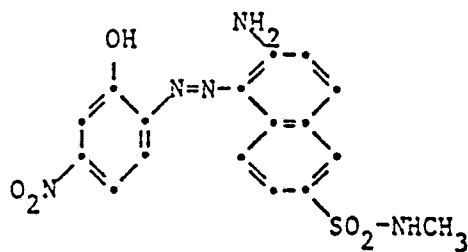


(53),

35

complexe de chrome 1 : 2

40



(57),

45

complexe de cobalt 1 : 2

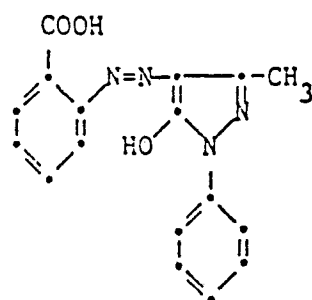
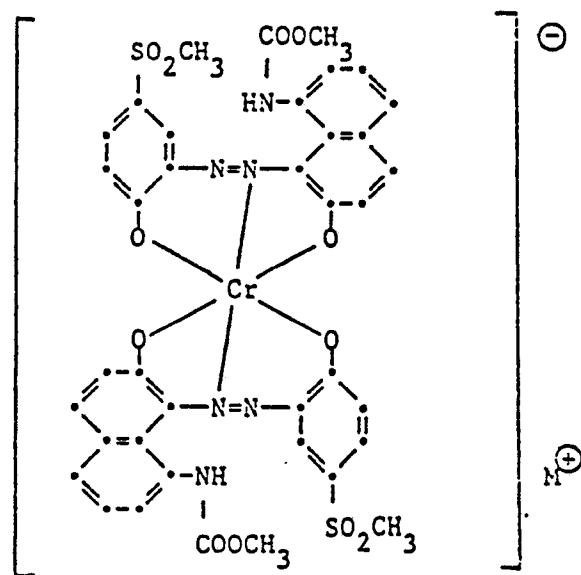
50

55

60

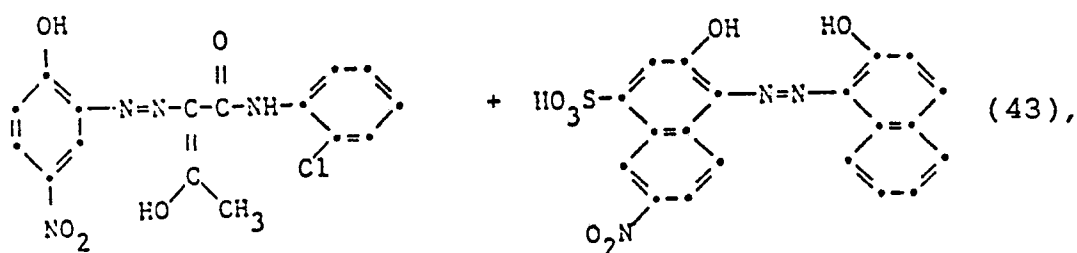
65

des mélanges des colorants de formules (36) + (51) + (53)

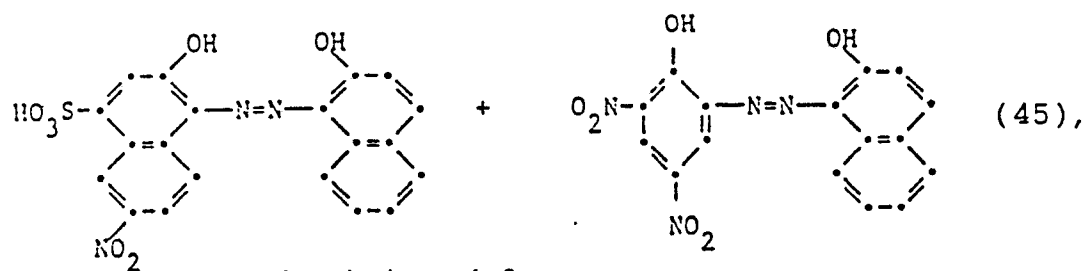


complexe de chrome 1 : 2

des mélanges des colorants de formules (43) + (45) + (46) + (47) + (49)



complexe de chrome 1 : 2



complexe de chrome 1 : 2

