



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 88810631.7

⑮ Int. Cl.⁴: D 06 P 3/10
D 06 P 1/613

⑭ Anmeldetag: 15.09.88

⑯ Priorität: 14.10.87 CH 4024/87

⑰ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.89 Patentblatt 89/16

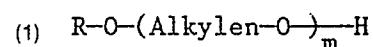
⑱ Erfinder: Mosimann, Walter, Dr.
Pappelstrasse 26
CH-4106 Therwil (CH)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

Mäusezahl, Dieter, Dr.
Langgartenstrasse 19
CH-4105 Biel-Benken (CH)

⑲ Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern mit Reaktivfarbstoffen.

⑳ Natürliche Polyamidfasern, besonders Wolle werden mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Esteren oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, gefärbt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines Fettalkohol-Polyalkylenglykolethers der Formel

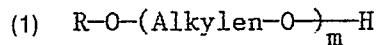


worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und m 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

EP 0 312 493 A1

Beschreibung**Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern mit Reaktivfarbstoffen**

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern, besonders Wolle mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Estern oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines Fettalkohol-Polyalkylenglykolethers der Formel



worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und \bar{m} 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

Sowohl die Komponenten (a) und (b) als auch der Polyglykolether (c) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Das Mengenverhältnis von der Kombination von Komponenten (a) und (b) zu der Komponente (c) liegt vorteilhafterweise zwischen 2:1 und 1:1, vorzugsweise 1,6:1 und 1,2:1.

Der Substituent R stellt vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeutet R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol, sowie synthetische Alkohole, z.B. Oxo-Alkohole wie insbesondere 5-Methylheptan-3-ol, 2-Ethyl-hexanol, Octan-2-ol, Trimethyl-nonylalkohol, Decanol, Hexadecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen.

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodencylalkohol, Hexadecenylalkohol oder vor allem Oleylalkohol.

Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Soja-Fettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talg-Oelen ableiten.

m ist bevorzugt 10 bis 20 oder besonders 12 bis 18.

(Alkylen-O) $_{\bar{m}}$ -Ketten sind bevorzugt vom Ethylen-, Propylen-, Ethylenpropylenglykol-Typus; besonders bevorzugt ist erstere.

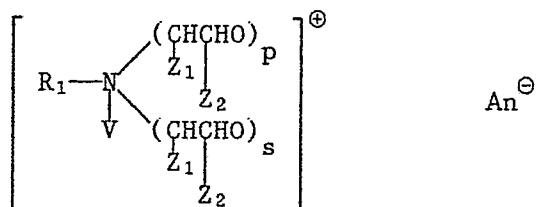
Die Einsatzmengen, in denen die Fettalkohol-Polyglykolether (c) in den Färbeflotten vorhanden sind, bewegen sich je nach Farbstoff zweckmässigerweise von 0,3 bis 2,5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Färbegut.

Als quaternäre Ammoniumsalze für die Komponente (a) des Hilfsmittelgemisches können Umsetzungsprodukte von Alkylenoxyd-Anlagerungsprodukten aus aliphatischen oder araliphatischen Mono- und/oder Diaminen, welche tertiäre Aminogruppen und einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen enthalten, mit einem Quaternisierungsmittel eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind z.B. in der CH-PS 465 553 beschrieben.

Vorzugsweise besteht die Komponente (a) aus einer quaternären Ammoniumverbindung der Formel

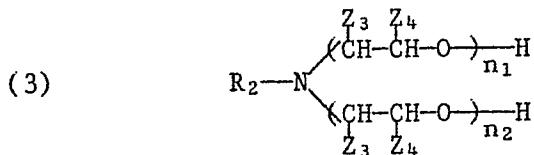
45

50 (2)



55 in der R_1 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Alkyl- oder Alkenylrest, mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, V einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, von Z_1 und Z_2 eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff, An^{\ominus} ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure und p und s je 1 bis 100 bedeuten, wobei die Summe von p und s 2 bis 100 ist.

60 Als Komponente (b) eignen sich vorteilhafterweise saure Ester oder deren Salze von Verbindungen der Formel



oder ein quaterniertes Produkt des sauren Esters oder dessen Salze, worin R₂ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, von Z₃ und Z₄ eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff und n₁ und n₂ ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe n₁+n₂ 2 bis 100 ist.

Die sauren Ester können in Form von Mono- oder Diester und als freie Säuren oder vorzugsweise als Salze z.B. Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze vorliegen. Als Alkalimetallsalze seien insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze und als Ammoniumsalze die Ammonium-, Trimethylammonium-, Monoethanolammonium-, Diethanolammonium- und Triethanolammoniumsalze genannt. Vorzugsweise werden die sauren Ester als Ammoniumsalze eingesetzt.

Die als Komponente (b) in Betracht kommenden sauren Ester und die entsprechenden Ausgangsstoffe sind aus der CH-PS 465 553, der EP-A-197005, EP-A-235 088 oder der DE-OS 2 834 686 bekannt und können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die zur Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen der Formel (1) und der sauren Ester benötigten Amin-Polyglykolverbindungen werden hergestellt, indem man Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid oder deren Kombinationen an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen anlagert.

Durch Quaternierung der erhaltenen Anlagerungsprodukte gelangt man zu den quaternären Ammoniumverbindungen der Formel (1) (Komponente (a)). Sowohl die Alkylenoxidanlagerungen als auch die Quaternisierung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Herstellung der Komponente (b) erfolgt zweckmäßig durch Veresterung der Anlagerungsprodukte oder deren quaternären Ammoniumsalze mit mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren unter solchen Bedingungen, dass eine oder zwei Estergruppen, vorzugsweise in Form der genannten Salze gebildet werden.

Als mehrbasische Sauerstoffsäuren für die Bildung der sauren Ester können gegebenenfalls sulfonierte, organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, oder insbesondere mehrbasische anorganische Sauerstoffsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Orthophosphorsäure dienen. Anstelle der Säuren können deren funktionelle Derivate wie Säureanhhydride, Säurehalogenide, Säureester oder Säureamide verwendet werden. Als Beispiele dieser funktionellen Derivate seien Maleinsäureanhhydrid, Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure genannt.

Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmung, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50° und 100°C, durchgeführt. Die zunächst entstehenden, freien Säuren können anschliessend in die entsprechenden Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden. Die Ueberführung in die Salze erfolgt auf übliche Weise durch Zugabe von Basen, wie z.B. Ammoniak, Monoethanolamin, Triethanolamin oder Alkalimetallhydroxyde, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsart werden saure Schwefelsäureester in Form ihrer Ammoniumsalze direkt hergestellt, indem man die Alkylenoxydanlagerungsprodukte, zweckmässig in Gegenwart von Harnstoff, mit Sulfaminsäure erwärmt.

Geignete Ester enthalten entweder eine saure Maleinsäureestergruppe oder insbesondere eine oder zwei saure Schwefelsäureestergruppen, die vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

In den Formeln (2) und (3) bedeuten R_1 und R_2 vorzugsweise einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 sind vorzugsweise Wasserstoff. Die Summe von $p+s$ und n_1+n_2 ist jeweils vorteilhafterweise 5 bis 40. In Formel (2) ist V vorzugsweise Methyl, Ethyl, Benzyl, $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$.

Bedeuten R_1 und R_2 Alkyl, so handelt es sich um Reste, wie z.B., Lauryl, Myristyl, Cetyl, Palmityl, Stearyl, Arachidyl oder Behenyl. Als Alkenylreste für R_1 und R_2 kommen z.B. Dodecenyl, Hexadecenyl, Oleyl oder Octadecenyl in Betracht. Die Reste R_1 und R_2 können sich von chemisch einheitlichen Aminen oder von Amingemischen ableiten. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin (Laurylamin), Myristylamin, Cetylamin, Palmitylamin, Stearylamin, Arachidylamin, Behenylamin, Laurocetylamin, Oleylamin und Erucylamin genannt.

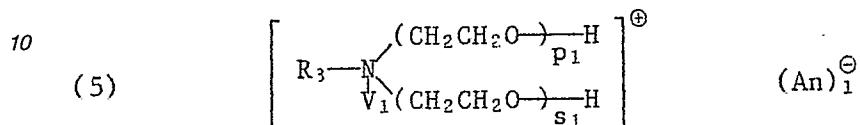
Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen, wie sie bei der Ueberführung von natürlichen Fetten oder Oelen, wie z.B. Palmkernfett, Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Bevorzugt ist Talgfettamin. Dieses ist ein Gemisch aus 30 % Hexadecylamin, 25 % Octadecylamin und 45 % Octadecenylamin.

Die Komponenten (a) und (b) werden in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 1.5:1 bis 1:1.5 eingesetzt.

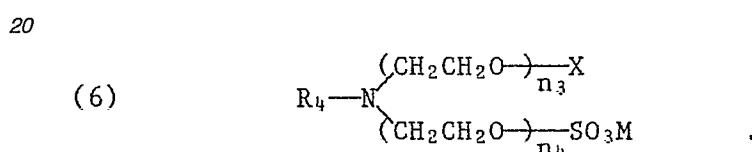
Die Einsatzmengen, in denen das aus Komponenten (a) und (b) bestehende Hilfsmittelgemisch den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich von 0,05 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.% bezogen auf das zu färbende Fasermaterial.

5 Bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Hilfsmittelgemische enthalten als Komponenten (a) und (b) folgende Komponenten:

(Aa) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



15 und
(Bb) einen sauren Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel



25 In Formeln (5) und (6) bedeuten X Wasserstoff oder SO_3M , M Wasserstoff, Alkalimetall oder $-\text{NH}_4$, R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, je Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, V_1 Methyl, Ethyl, Benzyl, $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2$ oder $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$,

30 $(\text{An})_1^{-}$ das Chlorid- oder Methosulfation, s_1 , p_1 , n_3 und n_4 ganze Zahlen, wobei die Summe von $(\text{p}_1 + \text{s}_1)$ und $(\text{n}_3 + \text{n}_4)$ jeweils von 5 bis 15 ist. Das Mischungsverhältnis ist bevorzugt 1:1,5 bis 1,5:1. In Formel (5) ist V_1 vorzugsweise Methyl oder $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ und in Formel (6) ist X vorzugsweise Wasserstoff.

35 Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Hilfsmittel eignen sich insbesondere zur Verbesserung der Faseregalität und ermöglichen zudem ein vollständiges Erschöpfen der Färbebäder. Der Zusatz der nichtionogenen Komponente (c) dient insbesondere zur Verhinderung von aus Farbstoff und Hilfsmittelgemisch sich bildenden Additionsprodukten oder Fällungen, die sich dann im noch vorhandenen Wolffett lösen und am Färbeapparat ansetzen.

40 Als Fasermaterial aus natürlichen Polyamiden, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, sind vor allem Wolle, aber auch Mischungen aus Wolle/Polyamid, Wolle/Polyester oder Wolle/Polyacrylnitril sowie Seide zu erwähnen. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Garn, Gewebe, Maschenwaren oder Teppiche. Die Wolle kann normal oder filzfrei ausgerüstet sein.

45 Für das Färben des natürlichen Polyamidfasermaterials, insbesondere von normaler Wolle bzw. von filzfrei ausgerüsteter Wolle oder des Wollanteils von Fasermischungen nach dem vorliegenden Verfahren kommen als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer reaktiven Gruppe - in Betracht.

50 Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index 3 Auflage 1971 als "Reaktive Dyes" bezeichnet. Es handelt sich dabei vorwiegend um solche Farbstoffe, die mindestens eine mit Polyhydroxylfasern (Cellulosefasern) oder Polyamidfasern besonders Wolle reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit Polyhydroxylfasern oder Polyamidfasern reaktionsfähigen Substituenten enthalten.

55 Als Grundkörper der Reaktivfarbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können.

60 Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung in Vinylsulfon- oder im Acrylsäurerest sowie die β -Sulfatoethylsulfongruppe, die β -Chlorethylsulfongruppe oder die β -Dialkylaminoethylsulfongruppe genannt.

Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche die leicht abspaltbar sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen.

65 Als solche Substituenten kommen beispielsweise 1 oder 2 Halogenatome in einem aliphatischen Acylrest z.B. in β -Stellung oder α - und β -Stellung eines Propionylrestes oder in α - und/oder β -Stellung eines Acrylsäurerestes, oder 1 bis 3 Halogenatome an folgendem Ringsystem in Betracht: Pyridazin, Pyrimidin,

Pyridazon, Triazin, Chinoxalin oder Phthalazin.

Es können auch Farbstoffe mit zwei oder mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden.

Bevorzugte Reaktivfarbstoffe enthalten als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl, α -Bromacryloyl, α, β -Dibrompropionyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-6-yl.

5

Die Reaktivfarbstoffe können saure, salzbildende Substituenten, wie z.B. Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder vorzugsweise Sulfonsäuregruppen enthalten.

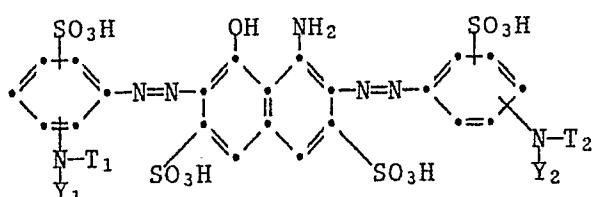
Bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, insbesondere Reaktivfarbstoffe mit einem metallfreien Azogrundkörper, welcher vorzugsweise zwei bis vier Sulfonsäuregruppen aufweist.

10

Es können auch Mischungen von Reaktivfarbstoffen oder Mischungen eines Reaktivfarbstoffes und üblichen anionischen Wollfarbstoffen eingesetzt werden, wobei Bichromie- oder Trichromiefärbungen erzeugt werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man Reaktivfarbstoffe der Formel

15



(7)

20

25

in der

T_1 und T_2 , unabhängig voneinander, je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander, je Chloracetyl, α -Bromacryloyl, α, β -Dibrompropionyl, 2,4-Dichlor-s-triazinyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-(6)-yl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-6-yl bedeuten, verwendet.

30

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind dabei diejenigen, in denen -NT₁Y₁ und -NT₂Y₂ identisch und T₁ und T₂ Wasserstoff sind. Y₁ und Y₂ sind vorzugsweise α -Bromacryloyl oder α, β -Dibrompropionyl.

35

Die Färbung erfolgt nach dem Ausziehverfahren. Die Menge der der Färbeflotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bezogen auf das eingesetzte Fasermaterial bewährt.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:30.

40

Die Färbebäder können Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren zweckmäßig aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure und/oder Salze wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumacetat enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäß verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 7, vorzugsweise 4,3 bis 6 beträgt.

45

Die Färbeflotten können auch weitere Zusätze, wie z.B. Wollschutz-, Dispergier- und Netzmittel sowie auch Entschäumer enthalten.

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparaturen, wie beispielsweise offene Bäder, Kammzug-, Stranggarn- oder Packapparate, Jigger-, Paddelapparate, Baumfärbeapparate, Zirkulations- oder Düsenfärbeapparate oder Haspelküfen verwendet werden.

50

Das Färben erfolgt mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C, vorzugsweise 70°C bis Kochtemperatur (100-102°C). Die Färbedauer hält sich in üblichen Rahmen und beträgt in der Regel 20 bis 120 Minuten.

55

Nach dem Aufziehen des Farbstoffes werden den Färbeflotten in der Regel Fixieralkalien, wie z.B. wässriges Ammoniak, Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate zugegeben. Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbebäder beträgt zweckmäßigerverweise 7,5 bis 9, vorzugsweise 8 bis 8,5.

55

Das Färben des Fasermaterials wird zweckmäßig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die Säure, das Hilfsmittelgemisch aus den Komponenten (a) und (b) und den nichtionogenen Zusatz(c) enthält und eine Temperatur von 40 bis 60°C aufweist, kurz behandelt und dem gleichen Bade den Reaktivfarbstoff zusetzt. Hierauf steigert man die Temperatur langsam, um in einem Bereich von 80 bis 100°C und während 20 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten zu färben. Anschliessend wird das Färbegut nach Zusatz von Fixieralkalien, vorzugsweise wässrigem Ammoniak, noch 10 bis 20 Minuten alkalisch bei 70 bis 90°C behandelt. Am Schluss wird das gefärbte Material herausgezogen

60

65

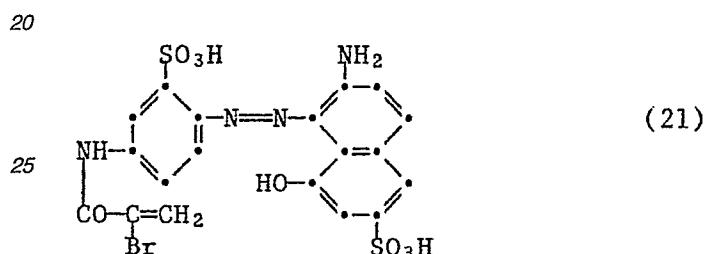
und wie üblich gespült, abgesäuert und getrocknet.

Man erhält nach dem erfundungsgemässen Färbeverfahren gleichmässige und farbkräftige Färbungen, die sich auch durch gute Reibechtheiten und Farbausbeuten auszeichnen. Zudem werden die anderen Echtheiten der Färbungen, wie z.B. Lichtechnheit und Nassechtheiten durch den Zusatz der nichtionogenen Komponente (c) nicht negativ beeinflusst. Insbesondere wird mit dem erfundungsgemässen Verfahren eine vollständige Erschöpfung des Färbebades ohne Farbstoffausfällungen und -ansetzungen im Färbebad erreicht.

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

Beispiel 1

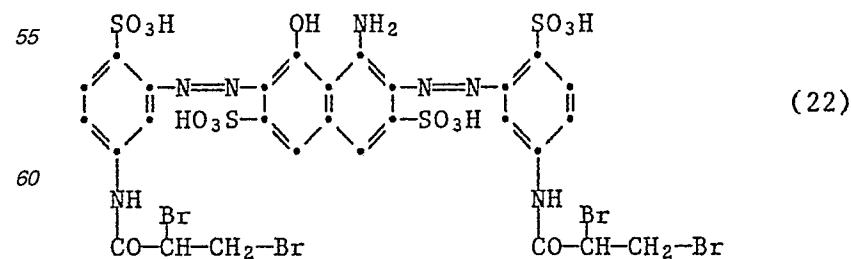
10 10 g Wollkammgarn werden bei 50°C in einem Färbebad, welches
 200 ml Wasser
 0,3 g Essigsäure (80 %)
 0,1 g eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch und
 15 0,2 g des Hilfsmittelgemisches A₁ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) enthält, während 15 Minuten vorbehandelt, wobei der Materialträger mit dem Wollgarn, bei stehender Flotte, in ständiger Bewegung gehalten wird. Hierauf werden 0,24 g eines Farbstoffes der Formel



30 zugesetzt. Der pH-Wert des Färbebades beträgt 4,5-5. Die Badetemperatur wird mit 0,5-1°C pro Minute auf 60-70°C erhöht und 15 Minuten bei 60-70°C gehalten. Alsdann wird die Temperatur mit 0,5-1°C pro Minute auf Siedetemperatur gesteigert und 60-90 Minuten bei 98-100°C gehalten. Danach wird das Färbebad auf 80°C abgekühlt und mit wässrigem Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Man setzt 0,2 g eines sulfonierten Naphthalin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes zu, worauf das Färbegut 10-15 Minuten bei 85°C und pH 8,5 gehalten wird. Anschliessend wird das Färbegut wie üblich gespült, in 200 ml Wasser, enthaltend 0,2 g Ameisensäure 85 %, abgesäuert und getrocknet. Man erhält ein rotgefärbtes Kammgarn mit guten Gebrauchsechtheiten. Während des ganzen Färbeprozesses sind keine Ausfällungen eingetreten. Das Färbeglas und der Materialträger weisen keinerlei Anschmutzungen auf.

Beispiel 2

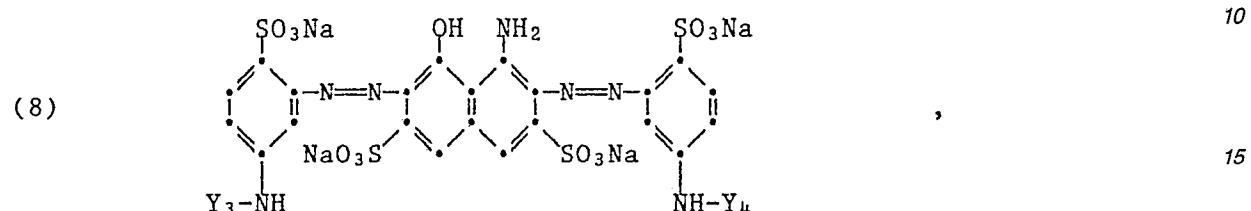
10 10 g Wollkammgarn werden bei 50°C in einem Färbebad, welches
 300 ml Wasser
 45 0,3 g Essigsäure (80 %)
 0,15 g eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch und
 50 0,2 g des Hilfsmittelgemisches A₁ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) enthält, während 15 Minuten vorbehandelt, wobei die Flotte in ständiger Bewegung gehalten wird. Hierauf werden 0,4 g eines Farbstoffes der Formel



zugesetzt. Der pH-Wert des Färbebades beträgt 4,5-5. Die Badetemperatur wird mit 0,5-1°C pro Minute auf Siedetemperatur gesteigert und 60-90 Minuten bei 98-100°C gehalten. Danach wird das Färbebad auf 85°C abgekühlt und mit wässrigem Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Alsdann wird das Färbegut 10-15 Minuten bei 85°C und pH 8,5 gehalten. Anschliessend wird das Färbegut wie üblich gespült, in 300 ml Wasser, enthaltend 0,3 g 85%ige Ameisensäure, abgesäuert und getrocknet. Man erhält ein blauschwarzes Kammgarn mit guten Gebrauchsechtheiten. Während des ganzen Färbevorganges sind keine Ausfällungen eingetreten. Das Färbeglas und der Materialträger weisen keinerlei Anschmutzungen auf.

5

Wenn man anstelle des Farbstoffes der Formel (22) eine äquimolare Menge eines Farbstoffes der Formel



worin Y_3 und Y_4 die in der folgenden Tabelle in Spalten 2 und 3 angegebenen Bedeutungen haben, verwendet, so erhält man ebenfalls blauschwarze Färbungen mit gleich guten Echtheiten.

Beispiel	Y_3	Y_4	
3	-CO- CBr=CH ₂	-CO- CBr=CH ₂	25
4	-CO- CBr=CH ₂	-CO-CHBr- CH ₂ Br	
5	-CO-CHBr- CH ₂ Br	-CO- CBr=CH ₂	30
6	-CO-CHBr- CH ₂ Br	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	
7	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	-CO-CHBr- CH ₂ Br	35
8	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	-CO- CBr=CH ₂	
9	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	40
10	-CO- CBr=CH ₂	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	45
11	-CO-CHBr- CH ₂ Br	2,4-Difluor- 5-chlor-pyrimi- din-6-yl	
12	2,4,5-Trichlor- pyrimidin-6-yl	2,4,5-Trichlor- pyrimidin-6-yl	50
13	-CO-CHBr- CH ₂ Br	2,4,5-Trichlor- pyrimidin-6-yl	
14	2,4,5-Trichlor- pyrimidin-6-yl	-CO- CBr=CH ₂	55

Beispiel 15

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1000 kg Wasser von 40°C, 2 kg 80%ige Essigsäure, 1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A₁ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) 60

65

und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5.

Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 5 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

Beispiel 16

100 kg Wollgarn als Kreuzspulen werden in einem Färbebad, welches auf

15 1000 kg Wasser von 40°C,

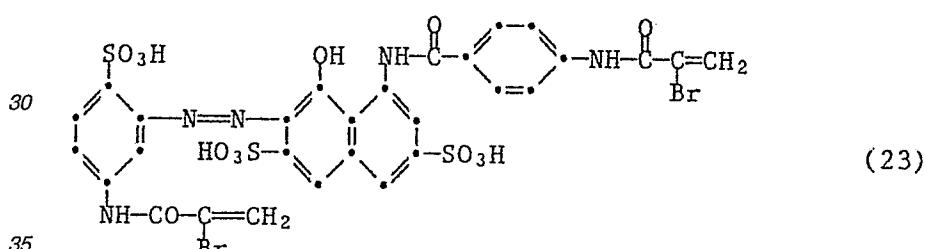
2 kg 80%ige Essigsäure,

1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A₁ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

20 1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5.

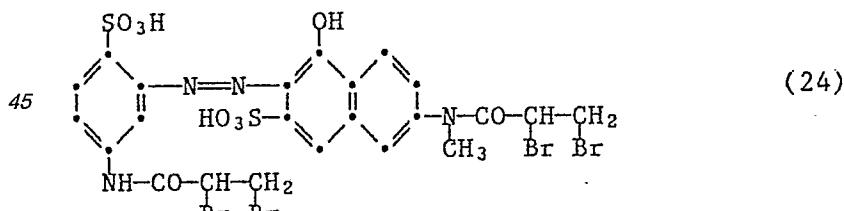
Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 5 kg eines Farbstoffes der Formel

25



und 2 kg eines Farbstoffes der Formel

40



wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das brillantrot-gefärbte Garn wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger sind absolut sauber.

60 Beispiel 17

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf

1000 kg Wasser von 40°C,

8 kg Natriumsulfat,

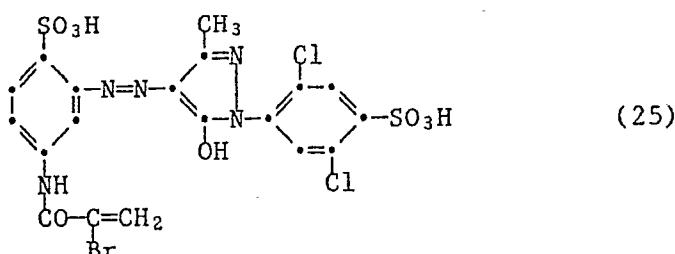
2 kg 80%ige Essigsäure,

65 1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A₁ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungspro-

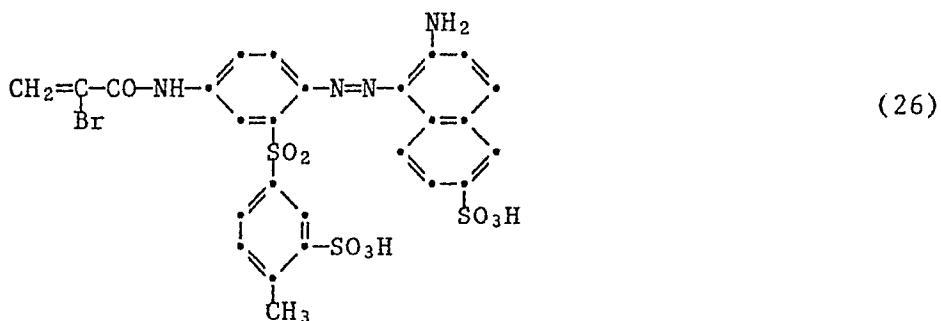
dukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5. 5

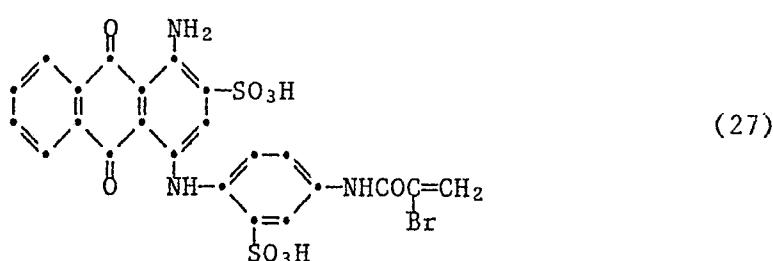
Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 2 kg eines Farbstoffes der Formel



20 3 kg eines Farbstoffes der Formel



und 2 kg eines Farbstoffes der Formel



wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen. 55

Das dunkelbraun-gefärbte Garn wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger sind absolut sauber. 60

Beispiel 18

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1000 kg Wasser von 50°C, 1,2 kg 85%ige Ameisensäure, 1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A₂ bestehend aus (1) dem mit Dimethylsulfat quaternierten Anlagerungsprodukt von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₂₀-C₂₂-Fettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65

Dischwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch enthält, während 15 Minuten bei 50°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,3.

5 Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 8 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

10 Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

Beispiel 19

15 100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1000 kg Wasser von 50°C, 1,2 kg 85%ige Ameisensäure, 1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A₃ bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Natriumsalz des Maleinsäurehalbesters des 20 Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid und 6 Mol Propylenoxid an 1 Mol Behenylamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

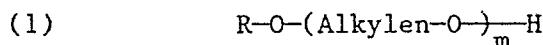
1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch enthält, während 15 Minuten bei 50°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,3.

Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 8 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

35 Patentansprüche

40 1. Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern, besonders Wolle mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Estern oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines Fettalkohol-Polyalkylenglykolethers der Formel



50 worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und m 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass "Alkylen" für Ethylen steht.

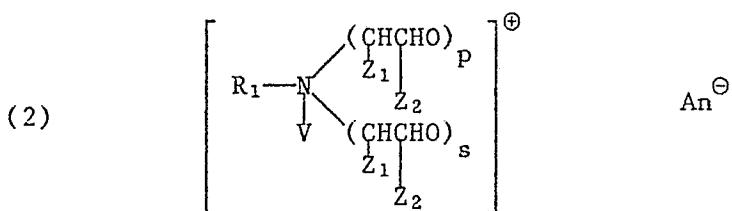
55 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass m 10 bis 20 ist.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass m 12 bis 18 ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

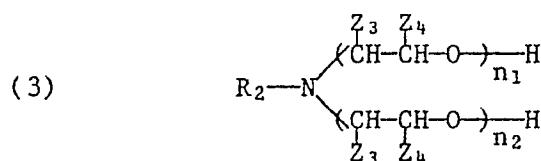
60

65



ist, in der R_1 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, V einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, von Z_1 und Z_2 eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff, An^{\ominus} ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure und p und s je 1 bis 100 bedeuten, wobei die Summe von p und s 2 bis 100 ist.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) ein saurer Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel

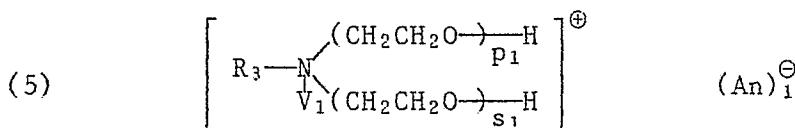


oder ein quaterniertes Produkt des sauren Esters oder dessen Salzes ist, worin R₂ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, von Z₃ und Z₄ eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff und n₁ und n₂ ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe n₁ + n₂ 2 bis 100 ist.

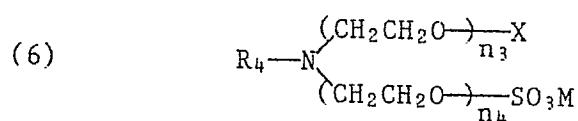
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis zueinander von 1:3 bis 3:1 vorliegen.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittelgemisch als Komponenten (a) und (b)

(Aa) ein quartäres Ammoniumsalz der Formel



und
(Bb) einen sauren Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel



enthält, worin

X Wasserstoff oder SO_3M ,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder -NH_4 ,

R₃ und R₄, unabhängig voneinander, je Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

V1 Methyl, Ethyl, Benzyl, - $\text{CH}_2\text{CO-NH}_2$ oder - CH_2- $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ - CH_2Cl , Cl

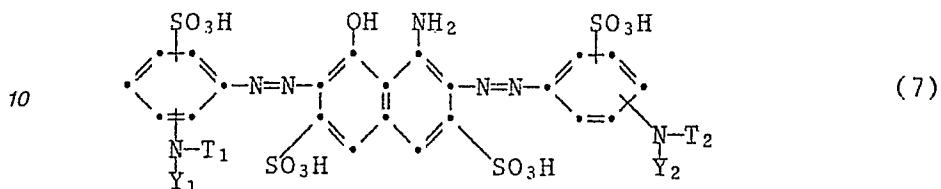
(An) \ominus das Chlorid oder Methosulfation, s_1 , p_1 , n_3 und n_4 ganze Zahlen, wobei die Summe von $(p_1 + s_1)$ und $(n_3 + n_4)$ jeweils von 5 bis 15 ist, bedeuten.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis vom Gemisch aus den Komponenten (a) und (b) zu der Komponente (c) von 2:1 bis 1:1 beträgt.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktivfarbstoffe, die mindestens zwei Sulfonsäuregruppen enthalten, verwendet.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivfarbstoffe der Formel

5



15

entsprechen, worin

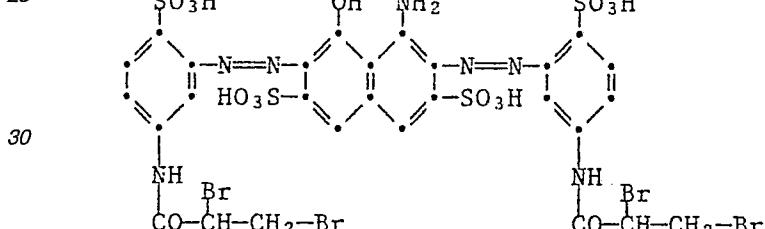
T_1 und T_2 , unabhängig voneinander, je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und
 Y_1 und Y_2 , unabhängig voneinander, je Chloracetyl, α -Bromacryloyl, α, β -Dibrompropionyl, 2,4-Dichlor-s-triazinyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-(6)-yl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-(6)-yl
bedeuten.

20

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in formel (7) Y_1 und Y_2 α -Bromacryloyl oder α, β -dibrompropionyl bedeuten.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff der Formel

25



35

entspricht.

40

45

50

55

60

65



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	CH-B- 17 413 (CIBA-GEIGY (1972)) * Spalten 19,20; Ansprüche I,3,4; Spalte 3, Zeilen 38-48; Spalte 5, Zeilen 6-68 * ---	1-4,6- 11	D 06 P 3/10 D 06 P 1/613
X	DE-A-2 802 304 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,2,7,8,12,14,19; Seite 28, Zeilen 1-13; Seite 32, Komponenten B3-B6; Seite 35, Komponente D22; Seite 36, Komponente D32; Seite 37, Komponenten D33,D34,D36,D37,E1,E2 * ---	1-10	
A	EP-A-0 112 797 (CIBA-GEIGY) * Seite 16, Zeile 1; Seite 39, Anspruch 17; Beispiel 1 * -----	1,11-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 06 P

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	28-10-1988	DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	