

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 443 631 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91104413.9**

51 Int. Cl.⁵: **C01B 33/10, C07C 305/10,
C07C 217/50**

22 Anmeldetag: **05.10.87**

Diese Anmeldung ist am 21 - 03 - 1991 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 60
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

BE CH DE ES FR GB IT LI

30 Priorität: **10.10.86 CH 4061/86**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.08.91 Patentblatt 91/35

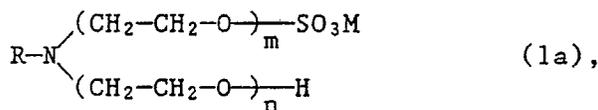
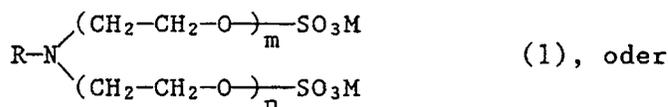
72 Erfinder: **Back, Gerhard, Dr.**
Hammerstrasse 5
W-7850 Lörrach(DE)
Erfinder: **Mosimann, Walter, Dr.**
Pappelstrasse 26
CH-4106 Therwil(CH)

60 Veröffentlichungsnummer der früheren
Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: **0 264 346**

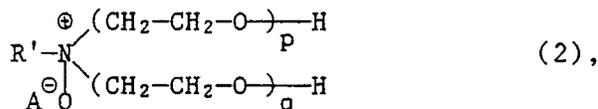
84 Benannte Vertragsstaaten:

54 **Mischungen von Egalisierungsmitteln und Ammoniumfluorosilikat.**

57 Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend eine Verbindung der Formel

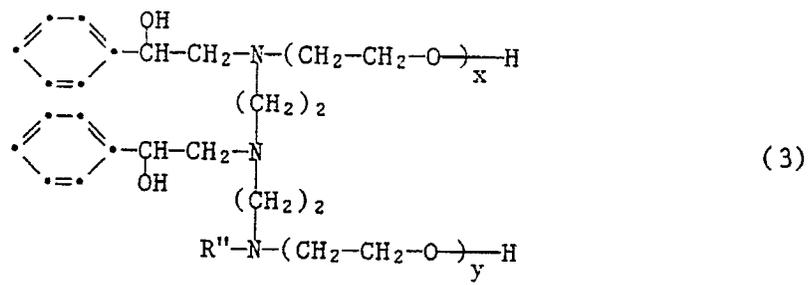


worin R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, oder der Formel



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 2 bis 50 ist, oder der Formel

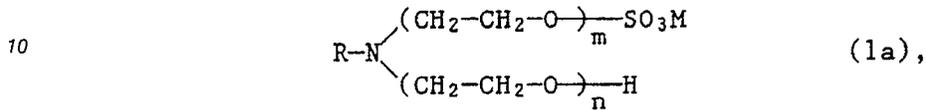
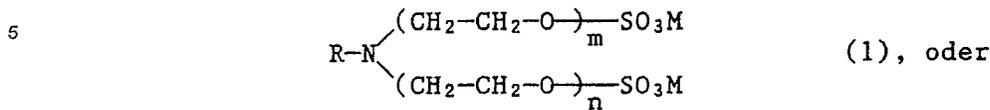
EP 0 443 631 A1



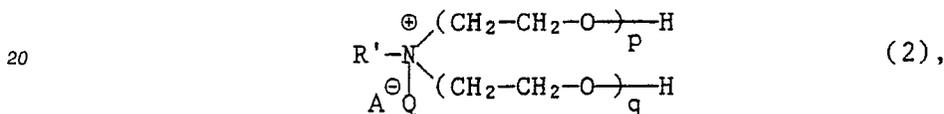
worin R'' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) oder (1a), (2) und (3) sowie 5 bis 25 Gewichtsprozent $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) oder deren Mischung.

Die erfindungsgemässen Mischungen eignen sich für Verfahren zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidmaterialien, wobei faser- und flächenegele Färbungen mit guten Echtheiten erzielt werden.

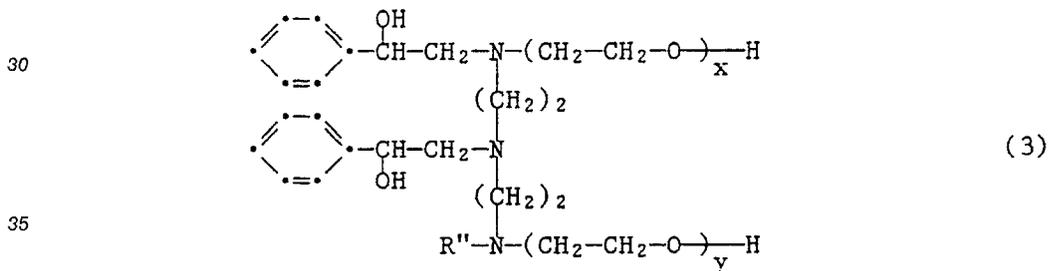
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mischungen von Egalisierhilfsmitteln und Ammoniumfluorosilikat, enthaltend eine Verbindung der Formel



15 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, oder der Formel



25 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 2 bis 50 ist, oder der Formel



40 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, eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) oder (1a), (2) und (3) sowie 5 bis 25 Gewichtsprozent $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) oder deren Mischung.

45 Die erfindungsgemässen Mischungen eignen sich für ein Verfahren zum faser- und flächenequalen Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien mit sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder mit Farbstoffmischungen, enthaltend sulfogruppenhaltige 1:1-Metallkomplexfarbstoffe und metallfreie sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoffe aus wässriger Flotte in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Ammoniumhexafluorosilikats, oder Alkalifluorosilikats und Ammoniumhexafluorosilikats, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes in Gegenwart eines
50 Hilfsmittels, wobei bei einem faserschonenden pH-Wert von 3 bis 5 gefärbt wird, das Färbebad praktisch vollständig ausgezogen wird, die Färbung gut durchgefärbt ist und gute Gesamtechtheiten, insbesondere gute Nassechtheiten und gute Lichtechtheit zeigt.

55 Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren für natürliche oder synthetische Polyamidmaterialien mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder Mischungen von 1:1-Metallkomplexfarbstoffen mit metallfreien Säurefarbstoffen ist, dass diese Farbstoffe oder Mischungen bei einem pH-Wert von ca. 1,9 bis 2,8 gefärbt werden müssen, um egale Färbungen zu erhalten. Dem pH-Wert des Färbebades kommt beim Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien, insbesondere beim Färben von Wolle, neben der Färbedauer eine entscheidende Bedeutung zu, da natürliche und synthetische Polyamidmaterialien, insbe-

sondere die Wolle, sowohl im stark sauren wie im alkalischen pH-Bereich stark angegriffen werden.

Ueberraschenderweise kann mit den erfindungsgemässen Mischungen ein Verfahren ausgeführt werden, das die genannten Nachteile nicht aufweist und welches erlaubt, auf einfache Art und Weise natürliche oder synthetische textile Polyamidfasermaterialien im faserschonenden pH-Bereich von 3 bis 5, insbesondere 3,5 bis 4,5, vorzugsweise 3,7 bis 4,2, zu färben.

Die Egalisierhilfsmittel der erfindungsgemässen Mischungen sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden hergestellt.

Die erfindungsgemässen Mischungen enthalten als Egalisier-Hilfsmittelgemische bevorzugt 5 bis 70 Gewichtsteile der Verbindungen der Formel (1) oder (1a), 15 bis 60 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (3), bezogen auf 100 Gewichtsteile des Egalisier-Hilfsmittelgemisches, wobei in den Formeln (1), (1a), (2) und (3) R, R' und R'' unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Vorteilweise enthalten die erfindungsgemässen Mischungen eine Verbindung der Formel (2), worin sich A und Q von den Quaternisierungsmitteln Chloracetamid, Aethylenchlorhydrin, Aethylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder vorzugsweise Dimethylsulfat ableiten.

Die erfindungsgemässen Mischungen enthalten insbesondere ein Egalisierhilfsmittelgemisch, welches ausser Verbindungen der Formeln (1) oder (1a), (2) und (3), wobei die Summe von p und q in Formel (2) vorzugsweise 20 bis 50 ist, noch ein Addukt von 60 bis 100 Molen Aethylenoxid an ein Mol C₁₅-C₂₀-Alkenylalkohol.

Ebenfalls bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Mischungen ein Egalisierhilfsmittelgemisch, welches die Verbindungen der Formeln (1) und (2) oder (1a) und (2) enthält, worin die Summe der Symbole p und q in Formel (2) 4 bis 10 ist.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Mischungen ferner ein Egalisierhilfsmittelgemisch aus Verbindungen der Formel (2), worin die Summe der Symbole p und q in Formel (2) 30 bis 40 ist und R' ein Alkylrest mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Mischungen ein Egalisierhilfsmittelgemisch, enthaltend die Verbindung der Formel (1a), worin R ein C₁₆-C₁₈-Alkylrest und $m + n = 7$ oder 8 ist, die Verbindung der Formel (2), worin R' ein C₂₀-C₂₂-Alkylrest, A und Q sich von dem Quaternisierungsmittel Dimethylsulfat ableiten, und $p + q = 7$ bis 8 ist, die Verbindung der Formel (2), worin R' ein C₂₀-C₂₂-Alkylrest, A und Q sich von dem Quaternisierungsmittel Dimethylsulfat ableiten, und $p + q = 34$ ist, und die Verbindung der Formel (3), worin R'' ein C₂₀-C₂₂-Alkylrest und $x + y = 106$ ist. Das für die erfindungsgemässen Mischungen ganz besonders bevorzugte Egalisierhilfsmittelgemisch kann ausser Wasser z.B. noch ein Addukt von 60 bis 100 Molen Aethylenoxid an ein Mol C₁₅-C₂₀-Alkenylalkohol, vorzugsweis 80 Mol Aethylenoxid an ein Mol Oleylalkohol, enthalten.

Insbesondere enthält das für die erfindungsgemässen Mischungen ganz besonders bevorzugte Egalisierhilfsmittelgemisch 20 bis 40 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (1a), 20 bis 40 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2), worin $p + q = 7$ oder 8 ist, 10 bis 25 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2), worin $p + q = 34$ ist, 3 bis 9 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (3) und gegebenenfalls bis zu 8 Gewichtsteilen des Adduktes von Aethylenoxid an einen Alkenylalkohol bezogen auf 100 Teile des wasserfreien Egalisierhilfsmittelgemisches.

Die erfindungsgemässe Mischung wird hergestellt, indem man mindestens eine Verbindung der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) mit 5 bis 25 Gewichtsprozent Ammoniumhexafluorosilikat mischt. Der Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mixern.

Die erfindungsgemässe Mischung kann zusammen mit einer Farbstoffmischung enthaltend Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorsilikat zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden.

Die mit den erfindungsgemässen Mischungen zusammen verwendbaren oben genannten Mischungen sind feste Mischungen enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff, insbesondere einen 1:1-Chromkomplexfarbstoff, und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff und 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumhexafluorosilikats bezogen auf die 1:1-Metallkomplexgewichtsmenge.

Diese werden hergestellt, indem man mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Chromkomplexfarbstoff und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff mit 10 bis 45 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs) Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorosilikat mischt. Der Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Die festen Mischungen können zum Färben von natürlichen oder synthetischen textilen Polyamidfasermaterialien verwendet werden.

Die verwendbaren sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffe sind vorzugsweise Monoazo- oder Disazofarbstoffe, die als Metallion ein Chromion enthalten. Ebenfalls können 1:1-Metallkomplexazomethin-

farbstoffe verwendet werden, die vorzugsweise ein Chromion enthalten.
Die verwendbaren sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe sind vorzugsweise sauer bis stark sauer
5 ziehende Säurefarbstoffe aus der Reihe der Monoazo- oder Polyazo-, Anthrachinon-, Triphenylmethan- oder Xanthen-Farbstoffe, welche die für Säurefarbstoffe üblichen Substituenten enthalten können. Die sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe können durch faserreaktive Reste substituiert sein.

Die Mengen, in denen die definierten Farbstoffe oder Farbstoffmischungen in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allge-
10 meinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, eines oder mehrerer Farbstoffe als vorteilhaft erwiesen.

Das Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder deren Mischung mit metallfreien Farbstoffen in Gegenwart von Alkalisulfat oder -chlorid, wie z.B. Natriumsulfat und Natriumchlorid, und gegebenenfalls einem Hilfsmittel ist seit langem bekannt. Ueberra-
15 schenderweise ermöglicht die Verwendung von Ammoniumhexafluorosilikat, oder Ammoniumhexafluorosilikat und Alkalifluorosilikat, bereits in einer Menge von 10 bis 45 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes, in Gegenwart eines Hilfsmittels, das Färben dieser Fasermaterialien im faserschonenden pH-Bereich, wobei gut und egal durchgefärbte Färbungen erhalten werden.

Als Alkalifluorosilikate werden Alkalisalze der Hexafluorokieselsäure verwendet. Vorzugsweise wird
20 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ oder eine Mischung aus Na_2SiF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ verwendet.

Verfahren zum Färben werden ausgeführt, indem man

a) die Fasermaterialien mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-
25 Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Ammoniumhexafluorosilikats, oder Ammoniumhexafluorosilikats und Alkalifluorosilikats, bezogen auf die eingesetzte Menge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs und in Gegen-
wart eines Hilfsmittels bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt;

b) in Gegenwart von Ammoniumhexafluorosilikat färbt;

c) in Gegenwart einer Mischung aus Na_2SiF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ färbt, wobei das Verhältnis $\text{Na}_2\text{SiF}_6:(\text{NH}_4)$ -
30 $_2\text{SiF}_6$ 20:80 bis 80:20 ist.

Die Menge, in der das Ammoniumhexafluorosilikat, oder Alkalifluorosilikat und Ammoniumhexafluorosili-
kat, in den Färbebädern verwendet wird, beträgt 10 bis 45 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 45
Gewichtsprozent, insbesondere 20 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gewichtsmenge des 1:1-
Metallkomplexfarbstoffs.

Die Bezeichnung "Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes" bezieht sich auf den Rohfarbstoff,
35 d.h. auf die Gewichtsmenge eines nach üblichen Methoden (z.B. Aussalzen) isolierten Farbstoffes, der ca. 20 bis 40 Gewichtsprozent Salz enthält.

Die Menge, in der das Egalisierhilfsmittel oder das Egalisierhilfsmittelgemisch in den Färbebädern verwendet wird, kann in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen hat sich eine Menge von 0,3 bis 3
40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial, an Egalisierhilfsmittel oder Egalisierhilfsmittelgemisch als vorteilhaft erwiesen.

Als weitere Hilfsmittel können die Färbebäder Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Sulfaminsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, zweckmässig niedere, aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig-
oder Maleinsäure, enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der verwendeten
45 Flotten.

Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des pH-Wertes von 3 bis 5 mit einer organischen Säure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure.

Vorzugsweise färbt man bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,5 insbesondere 3,7 bis 4,2.

Ferner kann die Färbeflotte von Alkalifluorosilikat oder Ammoniumhexafluorosilikat verschiedene Salze,
50 insbesondere Ammonium- oder Alkalisalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder vorzugsweise Natriumsulfat als Hilfsmittel enthalten. Vorzugsweise werden 1 bis 10 Gewichtsprozent Ammonium- oder Alkalisalze, bezogen auf das Fasermaterial, verwendet.

Die verwendbaren 1:1-Metallkomplexfarbstoffe sind vorzugsweise solche, welche mindestens einen 1:1-
Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoff mit 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen, insbesondere 1 bis 2
55 Sulfonsäuregruppen, und im Fall von Farbstoffmischungen ausserdem mindestens einen metallfreien Farbstoff mit 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen enthalten.

Insbesondere werden als metallfreie sulfogruppenhaltige Farbstoffe solche mit gutem Migriervermögen verwendet. Das Migriervermögen dieser Farbstoffe soll dem Migriervermögen der 1:1-Chromkomplexazo-

oder -azomethinfarbstoffe entsprechen.

Das Migriervermögen wird auf Wolle bestimmt, indem eine in 1/1 Richttyptiefe gefärbte Probe zusammen mit einer gewichtsgleichen ungefärbten Probe in einem Blindbad behandelt wird.

Die Behandlungsbedingungen zur Bestimmung des Migriervermögens entsprechen bezüglich Flottenverhältnis, pH und Behandlungsdauer den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen. Die Bewertung erfolgt durch spektrophotometrische Bestimmung der Farbstoffmenge auf der ursprünglich ungefärbten Wolle in Prozent der ursprünglich gefärbten Wolle.

Als gutes Migriervermögen, gefärbt bei pH 4 bis 5 und als Stärkedifferenz gemessen, hat sich ein Bereich von 25 bis 50 % als vorteilhaft erwiesen.

Geeignete metallfreie sulfogruppenhaltige Farbstoffe sind beispielsweise C.I. Acid Blue 1, 7, 13, 23, 40, 40:1, 43, 45, 47, 72, 147, 258 und 277; C.I. Acid Red 1, 5, 37, 42, 52, 57 und 361; C.I. Acid Yellow 10, 17, 25, 27, 99 und 219; C.I. Acid Orange 1, 3 und 156; C.I. Acid Green 3, 9 und 16; C.I. Acid Violet 9 und 36; C.I. Acid Brown 10, 11 und 248.

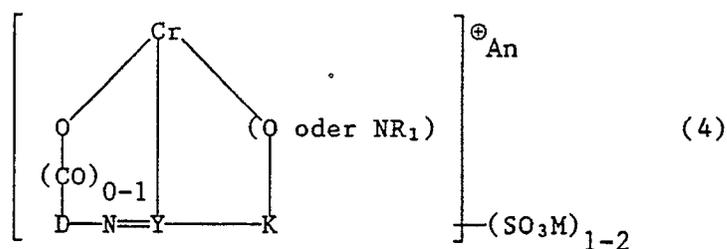
Es können gegebenenfalls auch Mischungen mehrerer definitionsgemässer Farbstoffe oder Farbstoffmischungen verwendet werden.

Insbesondere verwendet man eine Mischung definitionsgemässer Farbstoffe oder Farbstoffmischungen, welche

- mindestens zwei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff enthält; und
- mindestens drei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff enthält; oder
- zum Trichromiefärben mindestens drei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff aus gelb- bzw. orange- und/oder rot- und/oder blaufärbenden Farbstoffen enthält.

Unter Trichromie ist dabei die 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.

Insbesondere werden als 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe solche der Formel



verwendet, worin $-(\text{CO})_{0-1}-\text{O}-$ und (O oder NR_1) in Nachbarstellung zur Azobrücke an D und K gebunden sind, D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe oder der Acetessigsäurearylidreihe, R_1 Wasserstoff, oder ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Phenylrest, M ein Kation und An ein Anion ist, und Y das Stickstoffatom oder die CH-Gruppe bedeutet.

Insbesondere werden sulfogruppenhaltige 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe der Formel (4) verwendet, worin D ein gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Nitro oder Sulfamoyl substituierter Benzol- oder Naphthalinrest, K ein gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfamoyl oder Hydroxy substituierter Phenyl-, Naphthyl-, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-, Acetoacetamid-, insbesondere Acetacetoanilid- oder Chinolinrest, R_1 Wasserstoff und M ein Alkalikation ist.

Vorzugsweise bedeutet Y in Formel (4) das Stickstoffatom.

Insbesondere werden als sulfonsäuregruppenhaltige metallfreie Farbstoffe solche der weiter oben genannten Farbstoffreihen verwendet, die z.B. substituiert sein können durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy und Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Acetylamino und Propionylamino, Benzoylamino, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlen-

stoffatomen, Phenylamino, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, Nitro, Acetyl, Cyano, Trifluormethyl, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Sulfamoyl, Carbamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy und Sulfomethyl.

Ferner können die sulfonsäuregruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe durch einen oder mehrere faserreaktive Reste substituiert sein. Als faserreaktive Reste kommen beispielsweise die in der DE-OS 29 13 102 genannten Reste in Betracht.

Es werden vorzugsweise Mischungen von sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffen und sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffen im Gewichtsverhältnis von 40:60 bis 95:5 verwendet.

Die verwendeten sulfogruppenhaltigen Farbstoffe liegen entweder in 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.

Die verwendeten sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffe und die sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden erhalten.

Die verwendeten Farbstoffmischungen können durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stößmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

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

Die Färbebeäder können neben dem Farbstoff und den genannten Hilfsmitteln noch weitere übliche Zusätze wie z.B. Wollschutz-, Netz- und Entschäumungsmittel enthalten.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, von 1:6 bis 1:80, vorzugsweise 1:10 bis 1:30.

Das Färben erfolgt aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren z.B. bei Temperaturen zwischen 80 und 105 °C bzw. 110 °C bei Verwendung eines Formaldehyd-abspaltenden Wollschutzmittels, vorzugsweise zwischen 98 und 103 °C.

Die Färbedauer beträgt in der Regel 30 bis 120 Minuten.

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

Das Egalisierhilfsmittel und das Alkalifluorosilikat oder Ammoniumhexafluorosilikat wird zweckmässigerweise der wässrigen Farbstoff-Flotte zugemischt und gleichzeitig mit der Farbstoffmischung appliziert.

Eine interessante Verfahrensweise ist dadurch gekennzeichnet, dass man mit dem Fasermaterial in eine Flotte eingeht, die Säure und ein Ammoniumhexafluorsilikat-haltiges Egalisierhilfsmittel sowie Na₂SO₄ enthält und eine Temperatur von 30 bis 70 °C aufweist. Anschliessend werden die Farbstoffe oder Farbstoffmischungen, welche Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorsilikat enthalten, zugegeben, und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 0,75 bis 3 °C pro Minute, gegebenenfalls mit einem Temperaturstopp während des Aufheizens, gesteigert, um im angegebenen Temperaturbereich von 80 °C bis 105 °C zu färben. Anschliessend wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet.

Als textiles Fasermaterial aus natürlichen Polyamiden, das gefärbt werden kann, sind vor allem Wolle, aber auch Mischungen aus Wolle/Polyamid, Wolle/Polyester, Wolle/Cellulose oder Wolle/Polyacrylnitril sowie Seide zu erwähnen. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z.B. als loses Material, Kammzug, Garn und Stückware oder als Teppich.

Als Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden, das gefärbt werden kann, kommt solches aus allen bekannten, dafür geeigneten synthetischen Polyamiden in Betracht. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z.B. als loses Material, Kammzug, Garn und Stückware oder als Teppich.

Die verwendeten sulfogruppenhaltigen, metallfreien Farbstoffe können eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten. Vorzugsweise werden solche Farbstoffmischungen aus den definierten 1:1-Metallkomplexfarbstoffen und den sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffen verwendet, worin die verwendeten metallfreien Farbstoffe entweder alle Reaktivfarbstoffe sind, oder alle von faserreaktiven Gruppen frei sind; insbesondere werden von faserreaktiven Gruppen freie sulfogruppenhaltige, metallfreie Farbstoffe verwendet.

Eine ganz besonders interessante Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Farbstoffmischungen aus solchen definierten metallhaltigen und metallfreien Farbstoffen bestehen, die Färbungen gleicher Nuancen ergeben, d.h. beispielsweise die Verwendung einer Mischung aus mindestens

einem blaufärbenden sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einem blaufärbenden, sulfogruppenhaltigen, metallfreien Farbstoff.

Das mit den erfindungsgemässen Mischungen ausführbare Verfahren weist gegenüber den bekannten Verfahren für Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden neben den bereits genannten noch folgende Vorteile auf. Das unter den genannten Färbebedingungen gefärbte Material zeichnet sich durch bessere Gesamtechtheiten, insbesondere bessere Nassechtheiten aus. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass die Farbstoffe praktisch vollständig aufgenommen werden.

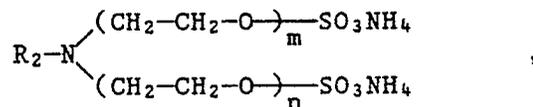
Vorzugsweise wird das Verfahren zum Färben von Wolle verwendet.

Nach beendetem Färben sind die Färbebäder nahezu vollständig ausgezogen.

Gegenüber dem aus der EP-A-O 163 608 bekannten Verfahren kommt das mit den erfindungsgemässen Mischungen ausführbare Verfahren überraschenderweise mit einer deutlich geringeren Menge an Ammoniumhexafluorsilikat, oder Alkalifluorosilikat und Ammoniumhexafluorosilikat, aus.

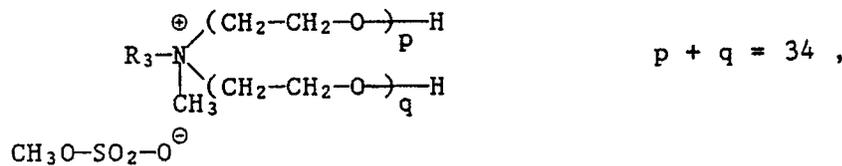
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und die Procente Gewichtsprocente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter. Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf Rohfarbstoff.

Erläuterungsbeispiel: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile Wasser von 50°, 64 Teile Natriumsulfat, 0,55 Teile (NH₄)₂SiF₆, 20 Teile 85%ige Ameisensäure und 12 Teile eines Egalisierhilfsmittels, bestehend aus 24 Teilen der anionischen Verbindung der Formel



R₂ = C₁₆-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest; m + n = 7;

24 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

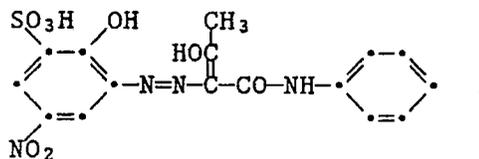


R₃ = C₂₀-C₂₂-Kohlenwasserstoffrest;

5 Teilen Ammoniumchlorid

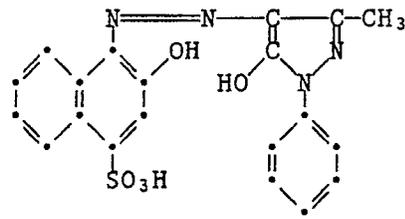
3 Teilen Oxalsäure und

44 Teilen Wasser, bezogen auf 100 Teile Egalisierhilfsmittel, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



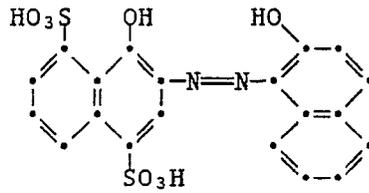
0,5 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

5



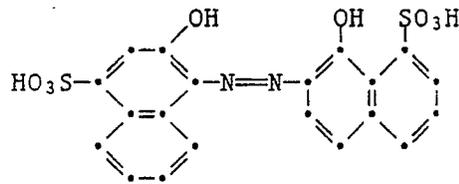
10 0,23 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

15



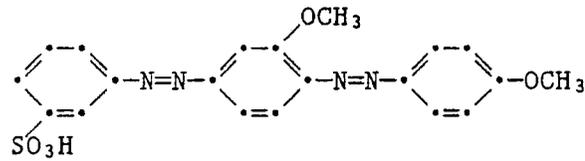
20 0,23 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

25



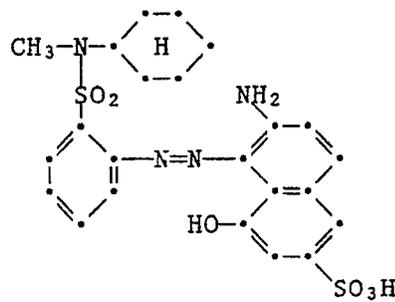
30 0,64 Teilen des Farbstoffes der Formel

35



40 0,97 Teilen des Farbstoffes der Formel

45

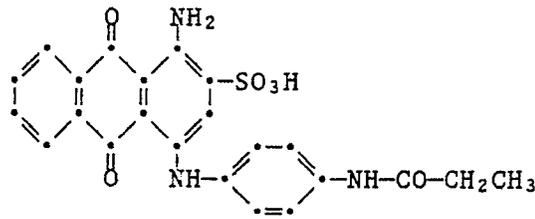


50

und 0,4 Teilen des Farbstoffes der Formel

55

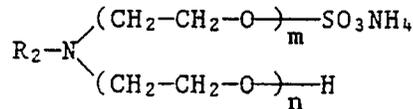
5



10 wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8°/Minute auf 98° erwärmt. Der pH beträgt zu Anfang des Färbens 3,8. Nach 90 Minuten bei 98° wird auf 50° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braungefärbte Wollgarn wird je 10 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene mittelbraune Färbung ist ausgezeichnet faseregul und weist gute Echtheiten auf.

15 Beispiel: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 14 400 Teile enthärtetes (deionisiertes) Wasser von 50° 28 Teile Ameisensäure (85%ig), 64 Teile Natriumsulfat und 12 Teile eines Egalisierhilfsmittels, bestehend aus 10 Teilen der anionischen Verbindung der Formel

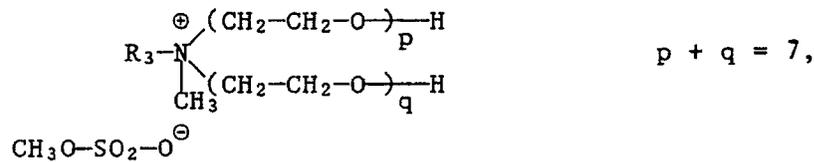
20



25

R₂ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 7;
10 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

30

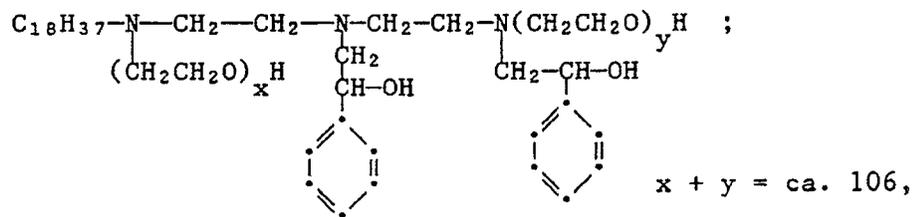


35

R₃ = C₂₀-C₂₂-Kohlenwasserstoffrest;

2 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;
2 Teilen der Verbindung der Formel

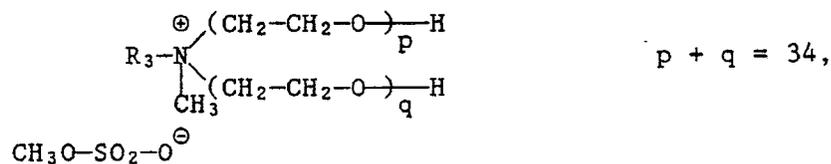
40



50

5 Teilen der quaternären Verbindung der Formel; und

55



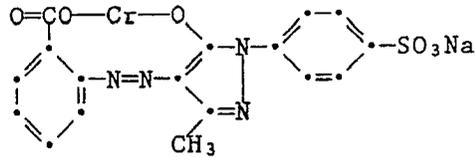
EP 0 443 631 A1

5 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

sowie 66 Teilen Wasser, bezogen auf 100 Teile des Egalisierhilfsmittelgemisches, enthält, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer 50° warmen Lösung enthaltend 1,72 Teile der Mischung aus

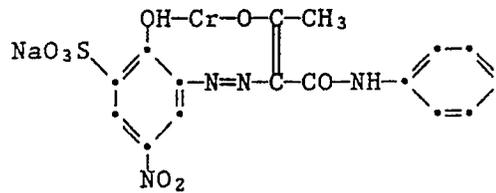
5 0,96 Teilen des Farbstoffes der Formel

10



15 0,45 Teilen des Farbstoffes der Formel

20



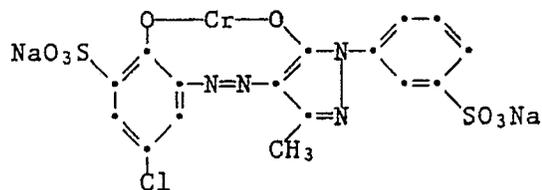
25

und 0,31 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$;

1,88 Teile der Mischung aus

1,2 Teilen des Farbstoffes der Formel

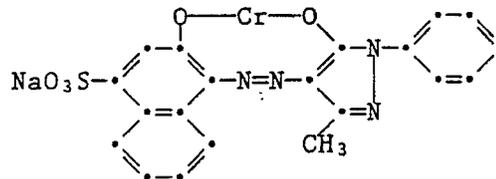
30



35

0,3 Teilen des Farbstoffs der Formel

40



45

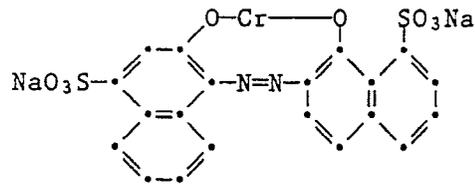
und 0,38 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; und

50 1,91 Teilen einer Mischung aus

1,5 Teilen des Farbstoffes der Formel

55

5



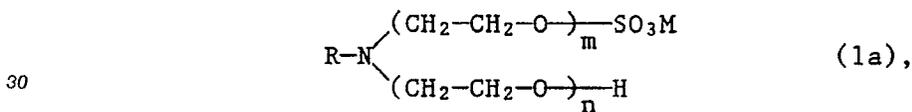
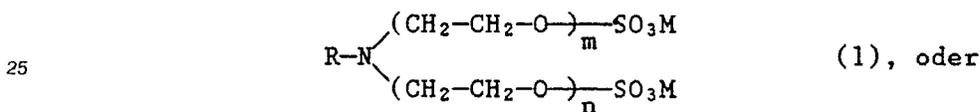
10 und 0,41 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in 1000 Teilen Wasser wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von $1^\circ/\text{Minute}$ auf 98° erwärmt. Der pH-Wert beträgt am Anfang des Färbens 3,5. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98° wird auf 50° abkühlen gelassen, das hellbraun gefärbte Wollgarn je 10 Minuten erst bei 50° und dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Der pH-Wert gegen Ende des Färbens beträgt 3,8. Die erhaltene beige Färbung ist ausgezeichnet faseregal; das gefärbte Kammgarn zeigt einen vollen, weichen Griff. Die Endflotte ist ungefärbt.

15 Eine mit den gleichen Farbstoffen nach dem obigen Verfahren, aber ohne Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ durchgeführte Garnfärbung ist stark faserunequal und ganz bedeutend schwächer. Die Endflotte ist noch deutlich gefärbt.

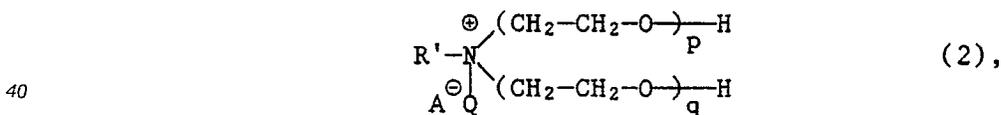
Patentansprüche

20

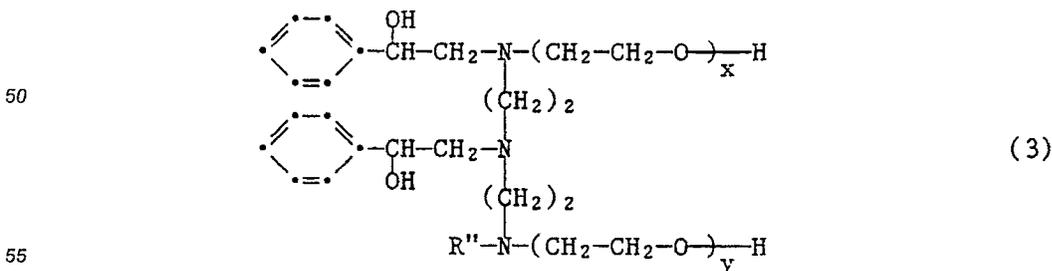
1. Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel



35 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, oder der Formel



45 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 2 bis 50 ist, oder der Formel



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, eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) oder (1a), (2) und (3) sowie 5 bis 25 Gewichtsprozent $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) oder deren Mischung.

5

2. Mischungen gemäss Anspruch 1, welche eine Verbindung der Formel (1) und eine Verbindung der Formel (2) enthalten.

3. Mischungen gemäss Anspruch 1, welche eine Verbindung der Formel (1) (2) und (3) enthalten.

10

4. Mischungen gemäss Anspruch 1, welche eine Verbindung der Formel (1a) (2) und (3) enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 203 890 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1,3,6,7; Seite 4, letzter Absatz; Seite 5, 2. Hälfte - Seite 7, Absatz 3; Seite 12, Absatz 2; Beispiel 1 *	1-4	C 01 B 33/10 C 07 C 305/10 C 07 C 217/50
D,X	EP-A-0 163 608 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1,5-7,10-13,15-17; Seite 3, vorletzter Absatz; Seite 4, 2. Hälfte - Seite 5, vorletzter Absatz; Seite 6, Absatz 4; Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, erster Absatz; Seite 10, letzter Absatz - Seite 11, Zeile 2; Beispiel 2 *	1-4	
A	US-A-4 139 425 (W.E. ECLES et al.) * Patentansprüche 10,18-21,29; Spalte 5, Zeilen 6-18; Spalte 6, Zeilen 57-50; Spalte 7, Zeile 40 - Spalte 8, Zeile 30 *	1	
A	US-A-4 284 601 (DONG M. CHAY et al.) * Patentanspruch 1; Spalte 1, Zeile 66 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 01 B C 07 C D 06 P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31 Mai 91	DEKEIREL M.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	