





fonate, p-Chlorbenzolsulfonate, p-Nitrobenzolsulfonate und insbesondere Dialkylsulfate wie Diethylsulfat und vor allem Dimethylsulfat.

Die Umsetzung (Quaternisierung) erfolgt zweckmässigerweise bei 30-90°C, vorzugsweise bei 30-60°C.

Die Quaternisierung kann in einem nichtpolaren oder polaren Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, Dimethyl-  
5 formamid oder Ethanol durchgeführt werden.

Die Isolierung des quaternisierten Produktes erfolgt auf übliche Weise.

Die Herstellung der Diallylaminverbindung der Formel (2) erfolgt in an sich bekannte Weise durch Umset-  
zung von Diallylamin mit einem  $\alpha$ -Epihalogenhydrin, worauf die erhaltene Halogenhydrinverbindung isoliert  
wird. Setzt man dem Reaktionsprodukt z.B. ein Alkalimetallhydroxid wie Natriumhydroxid zu, so entsteht das  
10 1 -Diallylamino-2,3-epoxypropan.

Das Epihalogenhydrin, das mit Diallylamin umgesetzt wird, kann jedes beliebige  $\alpha$ -Epihalogenhydrin, wie  
z.B. Epibromhydrin, Epifluorhydrin, Epijodhydrin,  $\beta$ -Methylepichlorhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin  
sein.

Erfindungsgemäss verwendbare quaternäre Ammoniumsalze eignen sich insbesondere zur Verbesserung  
15 der Farbausbeute und der Nassechtheiten von Färbungen oder Drucken, welche auf Cellulosefasermaterialien  
mit anionischen Farbstoffen, wie z.B. Reaktiv- oder Direktfarbstoffen erzeugt werden.

Die Behandlung des Cellulosematerials wird vorzugsweise halbkontinuierlich nach der Kaltverweilmethode  
durchgeführt. Dabei wird das Cellulosematerial mit dem Behandlungsmittel (Fixiermittel) imprägniert z.B. durch  
Bedrucken oder vorzugsweise Klotzen und dann durch Lagerung einem Fixierprozess unterworfen. Diese  
20 Applikation kann vor dem Färben oder während des Färbens durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die  
Behandlung nach dem Klotz-Kaltverweilverfahren und insbesondere während des Färbens.

Die Imprägnierung kann bei 20 bis 50°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur vorgenommen werden.  
Der Fixierprozess erfolgt durch Lagern der imprägnierten Ware während 4 bis 48 Stunden, vorzugsweise 10  
bis 25 Stunden bei Raumtemperatur.

Die Zubereitungen (Klotzflotten oder Druckpasten) enthalten das quaternäre Ammoniumsalz der Formel  
25 (1) vorteilhafterweise in einer Menge von 10 bis 70 g/l, vorzugsweise 25 bis 50 g/l Wirkstoffgehalt. Bei den Klotz-  
flotten beträgt der Abquetscheffekt zweckmässig 60 bis 120 Gew.-%.

Ausser der kationischen, reaktiven Verbindung der Formel (1) enthalten diese Zubereitungen zweckmäs-  
sigerweise noch alkalisch reagierende Verbindungen, wie z.B. Kaliumhydroxid oder vorzugsweise Natrium-  
30 hydroxid. Bevorzugt wird eine 30%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung, die in einer Menge von 20 bis 50  
ml/l, vorzugsweise 25 bis 40 ml/l der Zubereitung zugesetzt wird.

Der pH-Wert der Zubereitungen kann somit in der Regel 8 bis 13,5, vorzugsweise 10 bis 12 betragen.

Die Zubereitungen können auch weitere übliche Zusätze z.B. Elektrolyte, wie z.B. Natriumchlorid oder  
Natriumsulfat, Harnstoff, Glycerin, Verdicker, wie z.B. Alginate, Stärkeether oder Polyacrylate, Reduktions-  
35 schutzmittel, Dispergier- und Netzmittel, Homopolymerisate oder Mischpolymerisate des Acrylamids oder  
Methacrylamids oder Pfropfpolymerisate, wie sie in EP-A- 111 454 und EP-A-363 319 beschrieben sind, sowie  
auch Entschäumer und weitere kationische Fixiermittel enthalten, welche letztere auch faserreaktiv sein können.

Als Fasermaterial kann regenerierte oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht kommen, wie z.B.  
Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie auch Fasermischungen mit  
40 synthetischen Fasern z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, wie z.B. Garne, Garnstränge, Gewebe, Gewirke, Filze, vor-  
zugsweise in Form von textilen Flächengebilden, wie Gewebe, Maschenware oder Teppich, die ganz oder teil-  
weise aus nativer, regenerierter oder modifizierter Cellulose bestehen.

Die Vorbehandlung des Cellulosefasermaterials mit den kationischen Verbindungen der Formel (1) kann  
45 mit anderen Vorbehandlungsoperationen gekoppelt werden. Man kann z.B. dem alkalischen Bad, in dem Roh-  
baumwolle zur Entfernung von Verunreinigungen üblicherweise vor dem Färben abgekocht wird, das kationi-  
sche, reaktive Fixiermittel zusetzen und so die Reinigung und die Vorbehandlung mit dem Fixiermittel in einem  
Arbeitsgang durchführen.

Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Cellulosefasermaterials gleichzeitig mit dem Färben. Die Färbun-  
50 gen erfolgen mit Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise mit Substantivfarbstoffen nach dem Kaltverweilverfah-  
ren, wobei die Imprägnierung sowohl durch Bedrucken als auch durch Klotzen durchgeführt werden kann.

Die Menge der Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweck-  
mässig 0,1 bis 100 g pro Liter Flotte, vorzugsweise 5 bis 40 g/l Flotte.

Im Falle der Verwendung der kationischen Verbindung in einer Vorbehandlung des Cellulosefasermaterials  
55 kann die Färbung nach dem Ausziehverfahren oder durch zweistufige Prozesse, wie z.B. das Foulardierver-  
fahren oder Bedrucken erzeugt werden, wobei als Foulardierverfahren, besonders das sogenannte Pad-  
Steam-Verfahren, Pad-Fix-Verfahren oder das Klotz-Kaltverweilverfahren in Frage kommen können.

Als Substantivfarbstoffe sind die üblichen Direktfarbstoffe geeignet, beispielsweise die in Colour Index, 3.





Anwendungsbeispiele

Beispiel 1:

- 5 Jeweils 20 g Baumwoll-Cretonne, gebleicht und nicht mercerisiert, werden getrennt auf einem Foulard mit einer der 4 folgenden Flotten, welche im Liter
- 1) 20 g des Farbstoffes Direct Red 80 C.I. 35780  
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)
- 10 2) 12 g des Farbstoffes Direct Blue 71 C.I. 34140  
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)
- 3) 12 g des Farbstoffes Direct Violet 66 C.I. 29125  
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)
- 15 4) 20 g des Farbstoffes Direct Green 26 C.I. 34045  
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)
- enthalten, imprägniert. Die Flottenaufnahme beträgt jeweils 80 %. Hiernach werden die Gewebe nass aufgerollt und luftdicht verpackt 18 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird die Ware kalt und heiss gespült und getrocknet.
- Von diesen 4 Färbungen werden folgende Echtheiten geprüft:
- Nassbügelleicht (SN ISO 105-X11)
  - ISO C2S-Wäsche (ISO 105-C06)
- 25 wobei auch entsprechende stärkegleiche Färbungen, die jeweils ohne Zusatz des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4) erhalten worden sind, mitgeprüft werden.
- In der folgenden Tabelle 1 sind die Echtheitsbewertungen aufgeführt.

Tabelle 1:

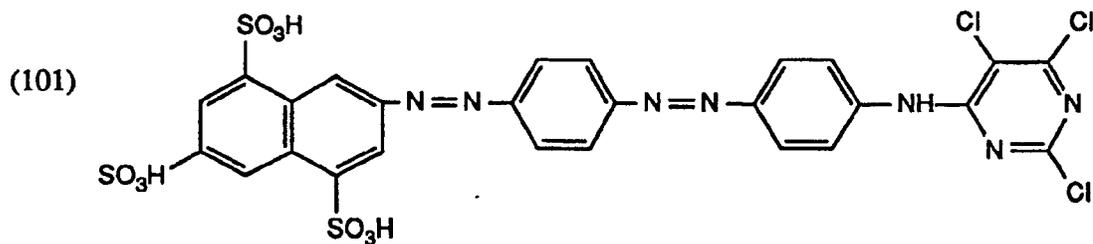
Färbungen	g/l Farbstoff	Nassbügel- echtheit	ISO C2S-Wäsche	
			Aendern der Nuance	Bluten auf Baumwolle
(1) ohne mit	45	3-4	4	2
	20	5	5	3-4
(2) ohne mit	16	2	4	2
	12	5	5	5
(3) ohne mit	25	2-3	4-5	4
	12	4-5	5	5
(4) ohne mit	35	4-5	4-5	3-4
	20	5	5	5

Aehnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn beim Färben anstelle des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4) jeweils die gleiche Menge der quaternären Ammoniumsalze der Formeln (6) und (7) verwendet wird.

Beispiel 2:

Jeweils 20 g Baumwoll-Tricot, gebleicht und mercerisiert, werden getrennt auf einem Foulard mit einer der 4 folgenden Motten, welche im Liter

- 1) 25 g eines Farbstoffes der Formel

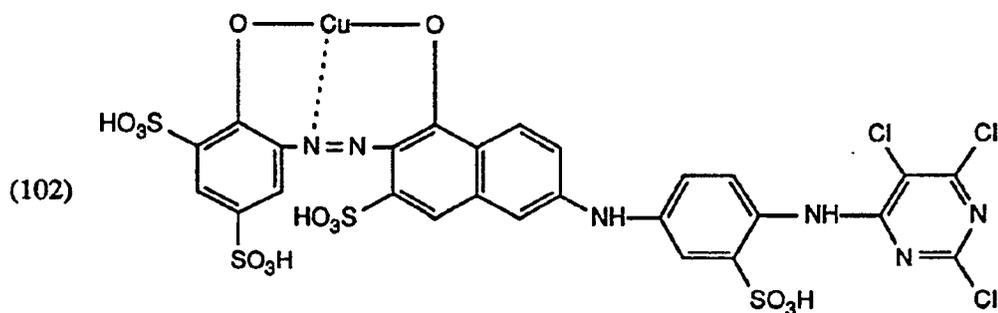


5

- 50 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (5)  
 40 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
 100 g Harnstoff und  
 3 g Natriumsalz der 3-Nitrobenzolsulfonsäure  
 2) 25 g eines Farbstoffes der Formel

10

15

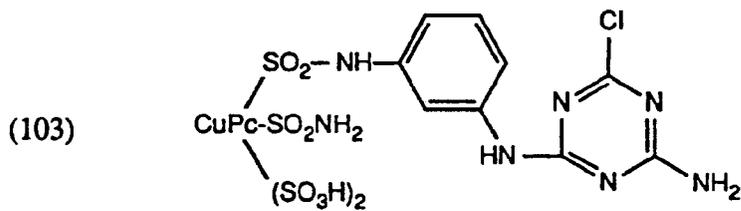


20

- 50 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (5)  
 40 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
 100 g Harnstoff und  
 3 g Natriumsalz der 3-Nitrobenzolsulfonsäure  
 3) 25 g eines Farbstoffes der Formel

25

30



35

- 50 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (5)  
 40 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)  
 100 g Harnstoff und  
 3 g Natriumsalz der 3-Nitrobenzolsulfonsäure  
 4) 25 g eines Farbstoffes der Formel

40

45

50

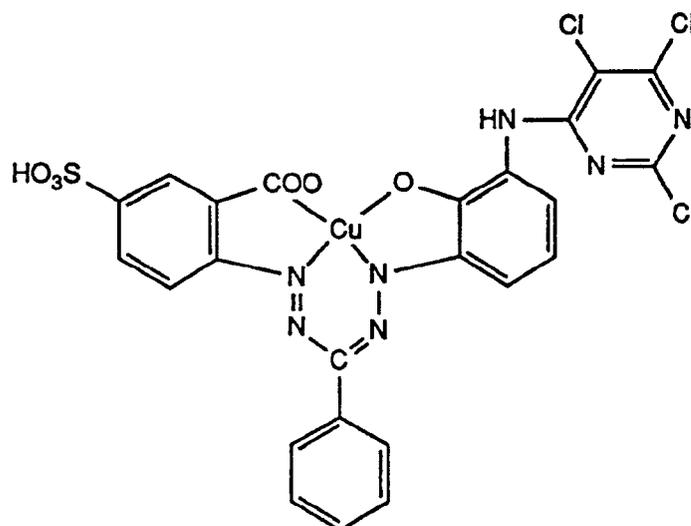
55

5

10

15

(104)



20

50 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (5)

40 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)

100 g Harnstoff und

3 g Natriumsalz der 3-Nitrobenzolsulfonsäure

25

enthalten, imprägniert. Die Flottenaufnahme beträgt jeweils 100 %. Hierauf werden die Tricotstücke nass aufgerollt und luftdicht verpackt 18 Stunden gelagert.

Anschliessend wird die Ware kalt und heiss gespült und getrocknet.

Von diesen 4 Färbungen werden die Nassbügelechteit und die ISO C2S-Wäsche geprüft, wobei auch entsprechende stärkegleiche, jeweils mit mehr Farbstoff erhaltenen Färbungen, die jeweils ohne Zusatz des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (5) erhalten worden sind, mitgeprüft werden.

30

In der folgenden Tabelle 2 sind die Echtheitsbewertungen gegenübergestellt.

Tabelle 2:

35

Färbungen	g/l Farbstoff	Nassbügel- echtheit	ISO C2S-Wäsche	
			Aendern der Nuance	Bluten auf Baumwolle
(1) ohne	40	4-5	5	4-5
mit	25	5	5	4-5
(2) ohne	37	4	5	4-5
mit	25	5	5	4-5
(3) ohne	35	4-5	5	4
mit	25	5	5	5
(4) ohne	38	4-5	5	5
mit	25	5	5	5

40

45

Beispiel 3:

50

Je 20 g Baumwolltricot, gebleicht und mercerisiert, werden bei einer Flottenaufnahme von 90 % mit einer Zubereitung foulardiert, die im Liter

35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)

30 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)

55

enthält. Nach dem Foulardieren wird das Tricot nass aufgerollt und in einem Plastiksack 18 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird die Ware kalt und heiss gespült.

Das vorbehandelte Tricot wird zusammen mit 20 g nicht-behandeltem Tricot in einer wässrigen Färbeflotte bei 50°C eingenetzt, welche bei einem Flottenverhältnis von 1:40 1 % des Farbstoffes Direct Blue 71 C.I. 43140

enthält. Man steigert innert 30 Minuten die Temperatur auf 98°C und färbt 45 Minuten bei dieser Temperatur. Man erhält 2 Tricotstücke, wobei das vorbehandelte Stück tiefblau gefärbt ist, während das nicht-vorbehandelte Material nur leicht angefärbt ist.

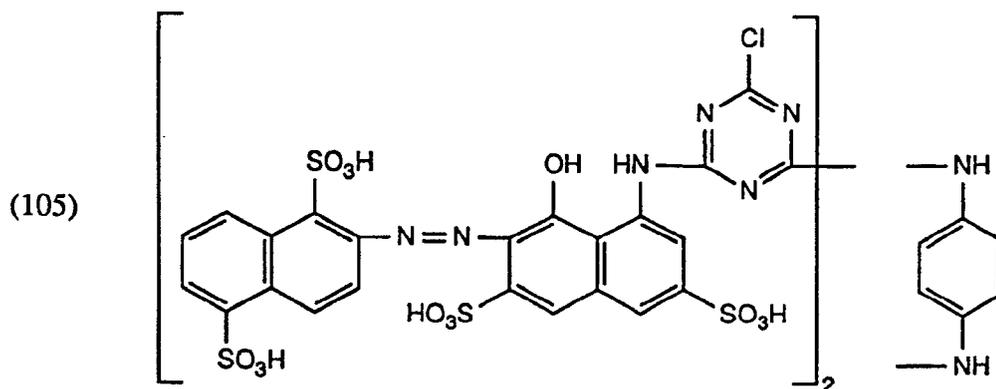
5 Beispiel 4:

Das gemäss Beispiel 3 vorbehandelte Tricot wird zusammen mit 20 g nichtvorbehandeltem Tricot bei 98°C in einer wässrigen Flotte eingesenzt, welche bei einem Flottenverhältnis von 1:30 1 % des Farbstoffes der Formel

10

15

20



25

enthält. Hierauf senkt man die Temperatur innert 30 Minuten auf 85°C, fügt 5 g/l Natriumcarbonat calc. 2 ml/l Natriumhydroxidlösung (30 %)

hinzu und behandelt das Material weitere 45 Minuten bei 85°C. Anschliessend werden die Färbungen 5 Minuten in kochendem Wasser gespült.

30

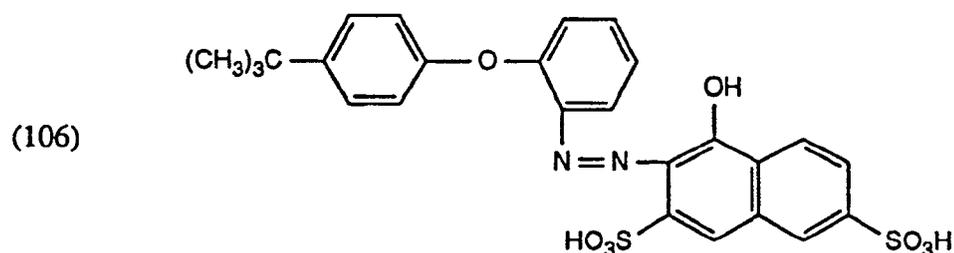
Man erhält 2 Tricots, wobei das vorbehandelte Tricot tiefrot gefärbt ist, während das nichtvorbehandelte Material nur leicht rosa gefärbt ist.

Beispiel 5:

35

Das gemäss Beispiel 3 vorbehandelte Tricot wird zusammen mit 20 g nichtvorbehandeltem Tricot und 20 g von auf gleiche Weise, jedoch nur mit 30 ml/l Natriumhydroxidlösung (30 %) behandeltem Tricot in einer wässrigen Flotte bei 50°C eingesenzt, die bei einem Flottenverhältnis von 1:40, 1 % eines Farbstoffes der Formel

40



45

enthält. Hierauf färbt man das Material 40 Minuten bei 50°C und spült es anschliessend 5 Minuten warm.

50

Man erhält 3 Tricotstücke, wobei das gemäss Beispiel 3 vorbehandelte Tricot tiefrot gefärbt ist, während die 2 übrigen Tricotstücke nur leicht angefärbt sind.

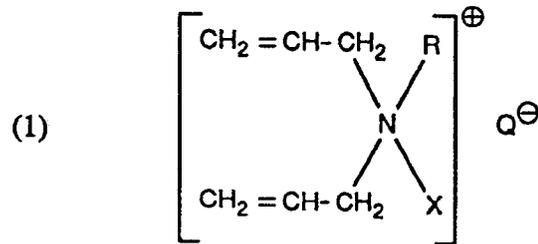
**Patentansprüche**

55

1. Verfahren zur Verbesserung der Farbausbeute und der Nassechtheiten von mit anionischen Farbstoffen auf Cellulosefasermaterial erzeugten Färbungen oder Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor dem Färben oder während des Färbens mit einem quaternären Ammoniumsalz der For-

mel

5



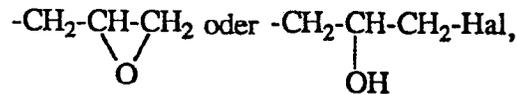
10

worin

R C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl,

X die Gruppe

15



20

Hal ein Halogenatom und

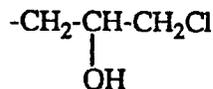
Q<sup>⊖</sup> das Anion einer aromatischen Sulfonsäure oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylsulfation bedeuten, behandelt.

25

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> in Formel (1) Methyl oder Ethyl bedeutet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass X in Formel (1) die Chlorhydringruppe

30



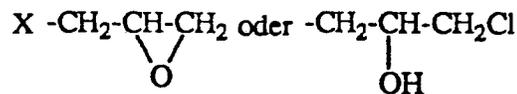
bedeutet.

35

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Q<sup>⊖</sup> in Formel (1) das Methylsulfation oder Ethylsulfation bedeutet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R Methyl,

40



und Q<sup>⊖</sup> das Methylsulfation bedeuten.

45

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung halbkontinuierlich gemäss dem Kaltverweilverfahren durchgeführt wird.

50

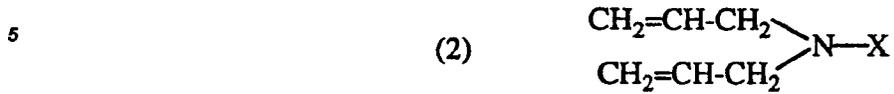
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung gemäss dem Klotz-Kaltverweilverfahren und während des Färbens durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung aus alkalischem Medium erfolgt.

55

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung zur Verbesserung der Farbausbeute und der Nassechtheiten von mit substantiven Farbstoffen erzeugten Färbungen durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternäre Ammoniumsalz der Formel (1) durch Umsetzen eines tertiären Diallylamins der Formel



10 worin X die in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebene Bedeutung hat, mit einem Sulfonsäurealkylester der Formel



worin Z einen Arylrest oder -OR bedeutet und R die in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebene Bedeutung hat, erhalten wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0016

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-3720508 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1-5, 8, 9	D06P1/66 D06P3/62 D06P1/52
A	DE-A-3626410 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument * ---	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 321 ( ) 31 Oktober 1986, & JP-A-61 133213 (SUMIMOTO CHEM CO LTD) 20 Juni 1986, * das ganze Dokument * ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 16, 21 Oktober 1985 Columbus, Ohio, USA "Improvement of dyeing fastness of textiles." Seite 75; ref. no. 124944 & JP-A-6071786 (Daifichi Kogyo Sanyachu)(23.04.1985) * Zusammenfassung * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Reschenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	14 MAI 1991	DELZANT J-F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1540 (01.82) (P0403)