

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 447 352 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.12.94**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/66**, D06P 3/62,
D06P 1/52

21 Anmeldenummer: **91810016.5**

22 Anmeldetag: **10.01.91**

54 **Verfahren zur Verbesserung der Ausbeute und der Nassechtheiten von mit anionischen Farbstoffen auf Cellulosefasermaterial erzeugten Färbungen oder Drucken.**

30 Priorität: **15.03.90 CH 848/90**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.09.91 Patentblatt 91/38

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

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

56 Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 626 410
DE-A- 3 720 508

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 321 () 31 Oktober 1986, & JP-A-61 133213 (SUMIMOTO CHEM CO LTD) 20 Juni 1986

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 16, 21 Oktober 1985 Columbus, Ohio, USA "Improvement of dyeing fastness of textiles"

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

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

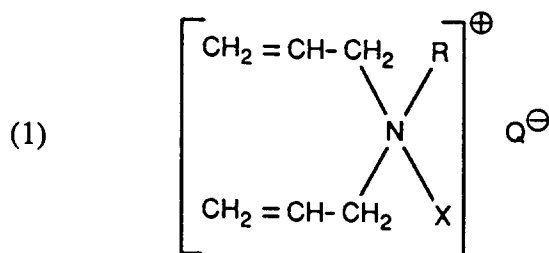
EP 0 447 352 B1

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

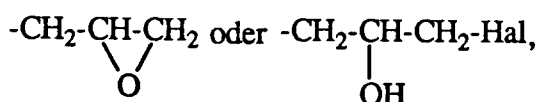
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Ausbeute und der Nassechtheiten von mit anionischen Farbstoffen auf Cellulosefasermaterial erzeugten Färbungen oder Drucken. Aus der DE-A-3 626 410 ist es bekannt, daß zur Verbesserung der Färbung von Cellulose fasern monomere Kationische Verbindungen, wie Imidazoliumsalze, eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man Cellulosefasermaterial vor dem Färben oder während des Färbens mit einem quaternären Ammoniumsalz der Formel



worin
R C₁-C₃-Alkyl,
X die Gruppe



Hal ein Halogenatom und
Q[⊖] das Anion einer aromatischen Sulfonsäure oder besonders ein C₁-C₃-Alkylsulfation, wie z.B. Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Ethylsulfat (CH₃CH₂SO₄) oder vor allem das Methylsulfat (CH₃SO₄),
bedeuten, behandelt.

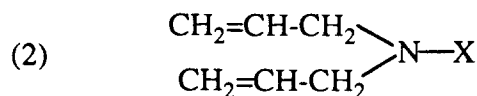
Geeignete Alkylgruppen für R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl. Bevorzugt sind Ethyl und besonders Methyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Brom, Fluor, Jod oder vorzugsweise Chlor.

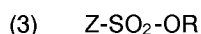
Spezifische Ammoniumsalze der Formel (1), die erfindungsgemäss verwendet werden können, sind
N-Epoxy-2,3-propyl-N-methyl-N,N-diallylammoniummethylsulfat,
N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-methyl-N,N-diallylammoniummethylsulfat,
N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-ethyl-N,N-diallylammoniummethylsulfat,
N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-methyl-N,N-diallylammonium-p-toluolsulfonat,
N-Epoxy-2,3-propyl-N-ethyl-N,N-diallylammoniummethylsulfat und
N-Epoxy-2,3-propyl-N-methyl-N,N-diallylammonium-p-toluolsulfonat.

Die zwei erstgenannten Vertreter sind besonders bevorzugt.

Die Herstellung der quaternären Ammoniumsalze der Formel (1) erfolgt dadurch, dass man ein tertiäres Diallylamin der Formel



worin X die angegebene Bedeutung hat, mit einem Sulfonsäurealkylester der Formel



worin Z einen Arylrest oder -OR bedeutet und R die angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

Das so hergestellte quaternäre Ammoniumsalz enthält praktisch kein Dihalogenpropanol wie Dichlorpropanol.

5 Gut geeignet unter den Sulfonsäureestern sind z.B. Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, p-Brombenzolsulfonate, 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, Dimethylformamid oder Ethanol durchgeführt werden.

10 Die Isolierung des quaternisierten Produktes erfolgt auf übliche Weise.

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

15 Das Epihalogenhydrin, das mit Diallylamin umgesetzt wird, kann jedes beliebige α -Epihalogenhydrin, wie z.B. Epibromhydrin, Epifluorhydrin, Epijodhydrin, β -Methylepichlorhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin sein.

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

20 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 Applikation kann vor dem Färben oder während des Färbens durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung nach dem Klotz-Kaltverweilverfahren und insbesondere während des Färbens.

25 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.

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

35 Ausser der kationischen, reaktiven Verbindung der Formel (1) enthalten diese Zubereitungen zweckmässigerweise noch alkalisch reagierende Verbindungen, wie z.B. Kaliumhydroxid oder vorzugsweise Natriumhydroxid. 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.

40 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, Reduktionsschutzmittel, 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.

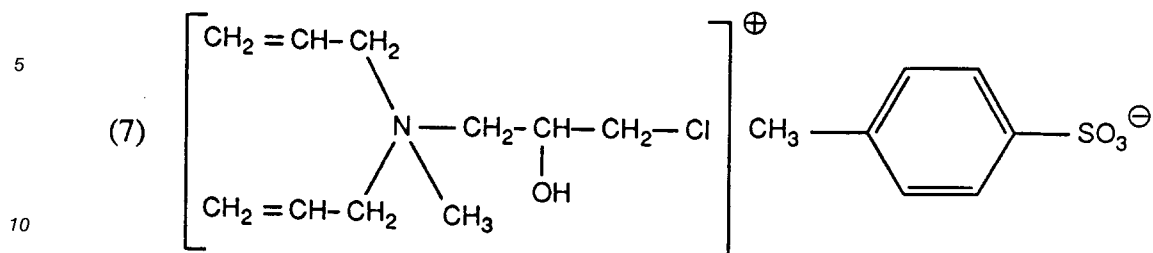
45 Als Fasermaterial kann regenerierte oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht kommen, wie z.B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie auch Fasermischungen mit synthetischen Fasern z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle.

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

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

55 Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Cellulosefasermaterials gleichzeitig mit dem Färben. Die Färbungen erfolgen mit Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise mit Substantivfarbstoffen nach dem Kaltverweilverfahren, wobei die Imprägnierung sowohl durch Bedrucken als auch durch Klotzen durchgeführt werden kann.

Das Reaktionsprodukt der Formel:



ist viskos, klar und löslich in Wasser. Aminzahl: 0,014.

15

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1: Jeweils 20 g Baumwoll-Cretonne, gebleicht und nicht mercerisiert, werden getrennt auf einem Foulard mit einer der 4 folgenden Flotten, welche im Liter

20

- 1) 20 g des Farbstoffes Direct Red 80 C.I. 35780
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)

25

- 2) 12g des Farbstoffes Direct Blue 71 C.I. 34140
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)

30

- 3) 12 g des Farbstoffes Direct Violet 66 C.I. 29125
32 ml Natriumhydroxidlösung (30 %)
35 g des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4)

- 4) 20g 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.

35

Von diesen 4 Färbungen werden folgende Echtheiten geprüft:

- Nassbügelechteit (SN ISO 105-X11)
- ISO C2S-Wäsche (ISO 105-C06)

wobei auch entsprechende stärkegleiche Färbungen, die jeweils ohne Zusatz des quaternären Ammoniumsalzes der Formel (4) erhalten worden sind, mitgeprüft werden.

40

In der folgenden Tabelle 1 sind die Echtheitsbewertungen aufgeführt.

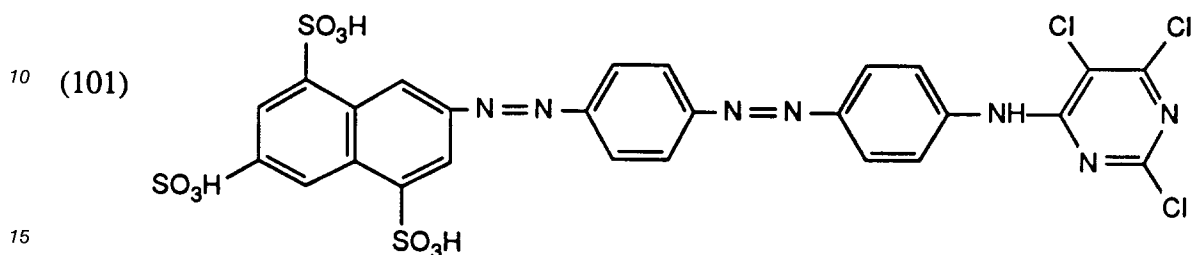
Tabelle 1:

45

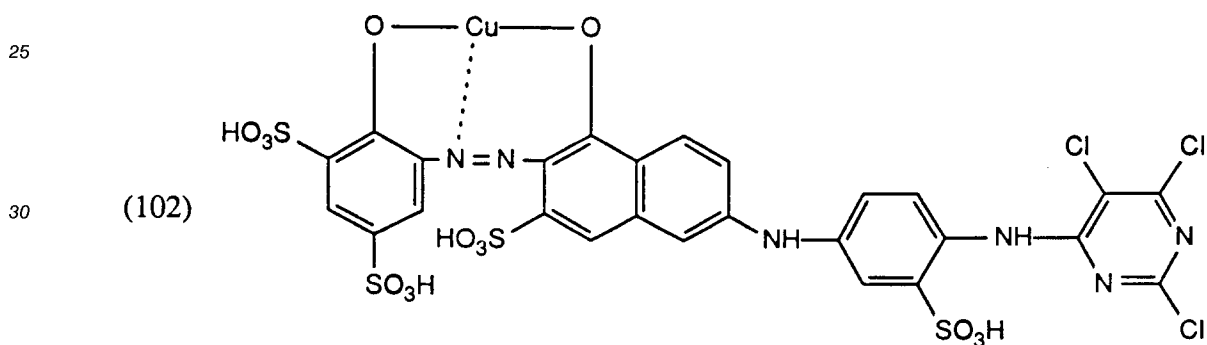
Färbungen		g/l Farbstoff	Nassbügelechteit	ISO C2S-Wäsche	
				Aendern der Nuance	Bluten auf Baumwolle
(1)	ohne	45	3-4	4	2
	mit	20	5	5	3-4
50 (2)	ohne	16	2	4	2
	mit	12	5	5	5
(3)	ohne	25	2-3	4-5	4
	mit	12	4-5	5	5
55 (4)	ohne	35	4-5	4-5	3-4
	mit	20	5	5	5

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.

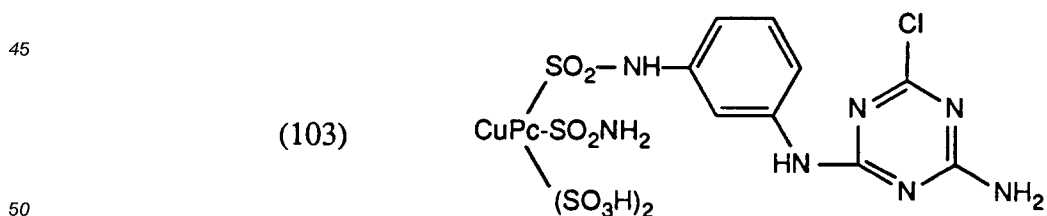
Beispiel 2: Jeweils 20 g Baumwoll-Tricot, gebleicht und mercerisiert, werden getrennt auf einem Foulard mit einer der 4 folgenden Flotten, welche im Liter
 1) 25 g eines Farbstoffes der Formel



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



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



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

4) 25 g eines Farbstoffes der Formel

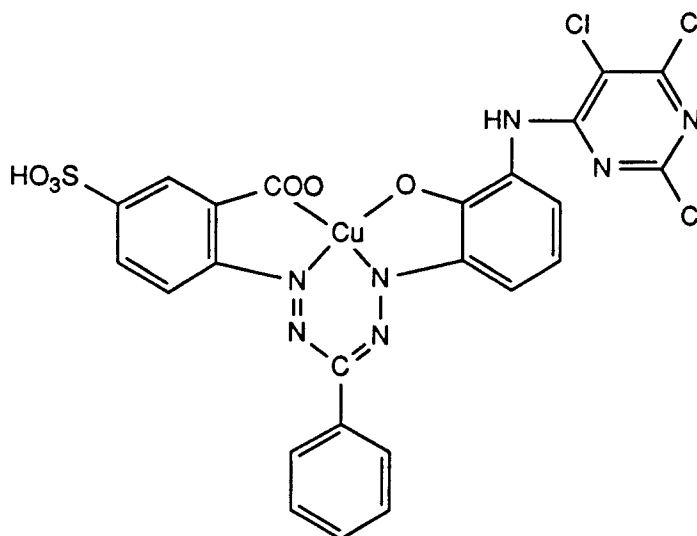
5

10

15

20

(104)



25

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

30

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.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Echtheitsbewertungen gegenübergestellt.

Tabelle 2:

35

Färbungen		g/l Farbstoff	Nassbügelechteit	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

50

Beispiel 3: 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

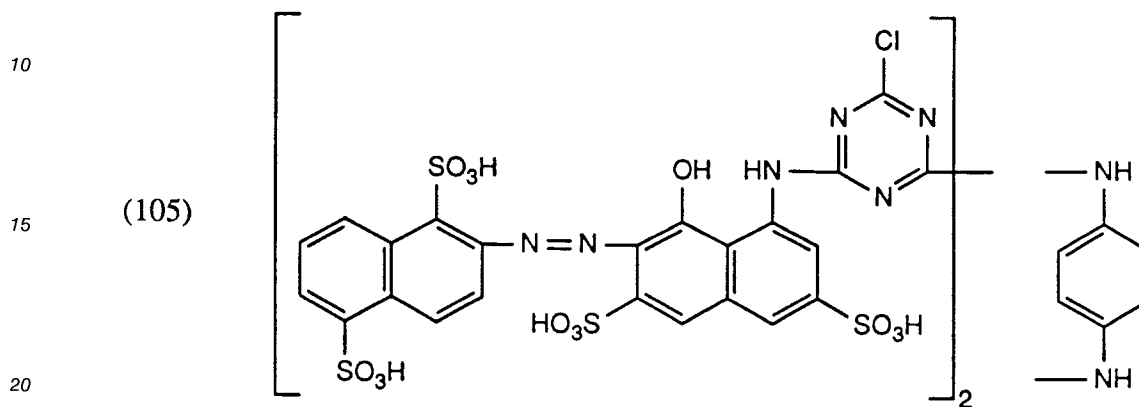
enthält. Nach dem Foulardieren wird das Tricot nass aufgerollt und in einem Plastiksack 18 Stunden bei
 Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird die Ware kalt und heiss gespült.

Das vorbehandelte Tricot wird zusammen mit 20 g nicht-behandeltem Tricot in einer wässrigen
 Färbeflotte bei 50 °C eingesenzt, 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 nichtvorbehandelte Material nur leicht angefärbt ist.

Beispiel 4: Das gemäss Beispiel 3 vorbehandelte Tricot wird zusammen mit 20 g nichtvorbehandeltem Tricot bei 98 °C in einer wässrigen Flotte eingenetzt, welche bei einem Flottenverhältnis von 1:30
 5 1 % des Farbstoffes der Formel



enthält. Hierauf senkt man die Temperatur innert 30 Minuten auf 85 °C, fügt

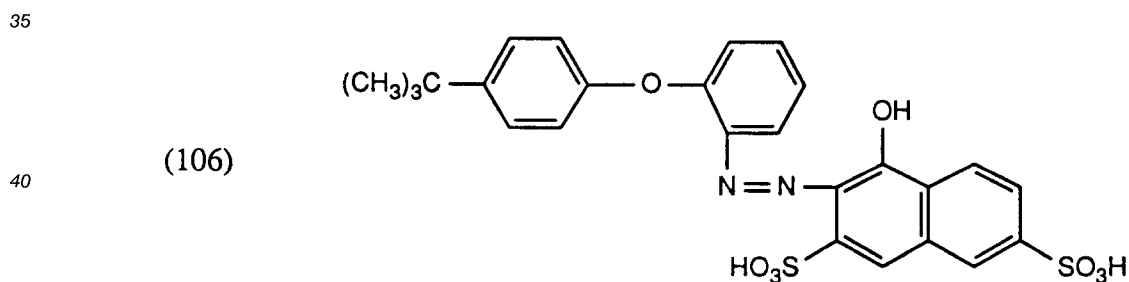
5 g/l Natriumcarbonat calc.

25 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.

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

Beispiel 5: 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 eingenetzt, die bei einem Flottenverhältnis von 1:40, 1 % eines Farbstoffes der Formel



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

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

50 Patentansprüche

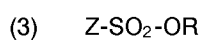
1. Verfahren zur Verbesserung der Farbausbeute und der Nassechtheiten von mit anionischen Farbstoffen auf Cellulosefasermaterial erzeugten Färbungen oder Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor dem Färben oder während des Färbens mit einem quaternären Ammoniumsalz der
 55 Formel

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.

5 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



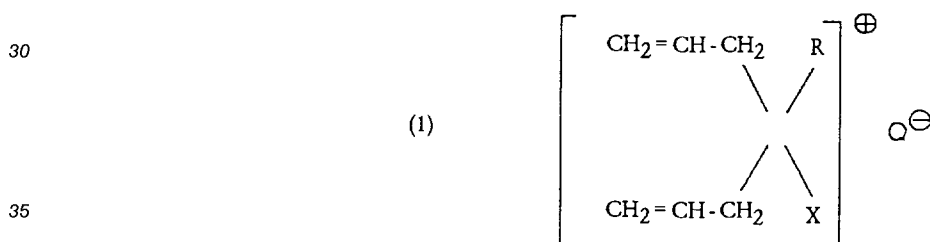
15 worin X die in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebene Bedeutung hat, mit einem Sulfonsäurealkylester der Formel



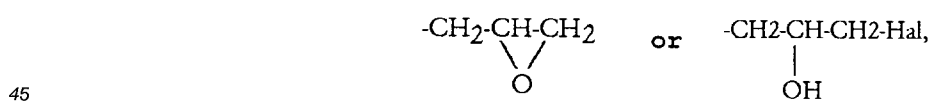
20 worin Z einen Arylrest oder -OR bedeutet und R die in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebene Bedeutung hat, erhalten wird.

Claims

25 1. A process for improving the colour yield and the wet fastness properties of dyeings or prints produced with anionic dyes on cellulose fibre material, which comprises treating the fibre material before dyeing or during dyeing with a quaternary ammonium salt of the formula



40 in which
R is C₁-C₃alkyl, X is the group

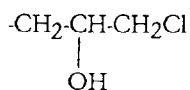


50 Hal is a halogen atom and Q⁻ is the anion of an aromatic sulfonic acid or a C₁-C₃alkyl sulfate ion.

55 2. A process according to claim 1, wherein R in formula (1) is methyl or ethyl.

3. A process according to either of claims 1 and 2, wherein X in formula (1) is the chlorohydrin group.

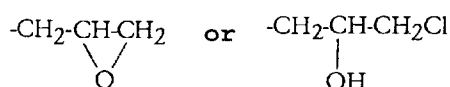
5



- 10 4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein Q⁻ in formula (1) is the methyl sulfate ion or ethyl sulfate ion.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein in formula (1) R is methyl, X is

15



20

and Q⁻ is the methyl sulfate ion.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein the treatment is carried out semicontinuously in accordance with the cold pad-batch method.

25

7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein the treatment is carried out in accordance with the cold pad-batch method and during the dyeing.

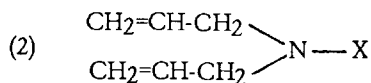
8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the treatment is carried out from an alkaline medium.

30

9. A process according to any one of claims 1 to 8, wherein the treatment is carried out to improve the colour yield and the wet fastness properties of dyeings produced with direct dyes.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, wherein the quaternary ammonium salt of the formula (1) is obtained by reacting a tertiary diallylamine of the formula

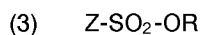
35



40

in which X is as defined in claims 1 to 9 with an alkyl sulfonate of the formula

45



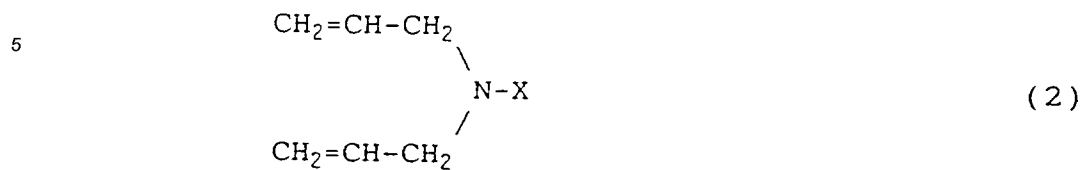
in which Z is an aryl radical or -OR and R is as defined in claims 1 to 9.

50 **Revendications**

1. Procédé pour améliorer le rendement tinctorial et les solidités au mouillé de teintures ou impressions produites par des colorants anioniques sur des matières fibreuses cellulosiques, caractérisé en ce que l'on traite la matière fibreuse, avant la teinture ou pendant la teinture, avec un sel d'ammonium quaternaire de formule :

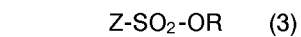
55

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on obtient le sel d'ammonium quaternaire de formule (1) en faisant réagir une diallylamine tertiaire de formule :



10

dans laquelle X a les significations indiquées dans les revendications 1 à 9, avec un ester d'alkyle d'acide sulfonique de formule :



15

dans laquelle Z représente un groupe aryle ou OR, et R a les significations indiquées dans les revendications 1 à 9.

20

25

30

35

40

45

50

55