

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 810 320 A2** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **D06P 1/00**, D06P 5/12, D06P 1/655

(21) Anmeldenummer: 97810311.7

(22) Anmeldetag: 21.05.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE DK FR GB IE IT LI NL

(30) Priorität: 29.05.1996 CH 1346/96

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. 4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Meerschman, Guy Achilles Alfons 8790 Waregem (BE)
- Troch, Jean-Pierre
   9255 Buggenhout (BE)
- Garing, Serge Charles Jacques 1640 Rhode Saint Genèse (BE)
- (54) Verfahren zur Erzeugung von Reserven oder Mehrfarbeneffekten auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien
- (57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man vor oder nach der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, nass-auf-nass entweder zwecks Herstellung von Reserven, eine flüssige Zubereitung lokal aufbringt, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel

$$R_{1} = \begin{bmatrix} R_{2} & X^{-} \\ I & X^{-} \\ N & CH_{2} \end{bmatrix}$$
 (1),

enthält, worin  $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{10}$  -  $C_{24}$  -Alkyl- oder Alkenylrest,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und X den Rest eines Anions bedeutet, und der Benzolkern A weitersubstituiert sein kann, oder, zwecks Herstellung von Multicoloreffekten, eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, welche neben einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) zusätzlich mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, und dass man zuletzt das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden hervorragende Reserven oder Multicoloreffekte erzielt.

EP 0 810 320 A2

### Beschreibung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen unter Erzeugung von Reservierungs- bzw. Multicoloreffekten. Aus der Literatur sind Zweistufenverfahren für Ton-in-Ton Reserven oder Multicoloreffekte bekannt. Hierbei kann das Reservierungsmittel zunächst fixiert und darauf das Fasermaterial weiter gefärbt werden. Bei einem Nass-auf-Nass Verfahren kann z.B. in Gegenwart von Reservierungsmitteln gefärbt werden. Bei Verwendung von reinen faseraffinen Mitteln wird im allgemeinen keine befriedigende Reserve (oder Multicoloreffekt) erreicht. Die Auswahl geeigneter Farbstoffe ist in den letztgenannten Verfahren beschränkt.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach welchem man auf natürlichem und synthetischem Polyamidfasermaterial ausgezeichnete Reserven oder Multicoloreffekte erzielen kann, wenn man in Nass-auf-Nass-Verfahren als spezifisches Reservierungsmittel eine oder mehrere der nachfolgend beschriebenen Verbindungen verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man vor oder nach der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, nass-auf-nass entweder zwecks Herstellung von Reserven, eine flüssige Zubereitung lokal aufbringt, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel

$$R_{1} = N_{1}^{+} CH_{2} = A$$

$$R_{3}$$

$$(1)$$

enthält, worin  $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{10}$  -  $C_{24}$  -Alkyl- oder Alkenylrest,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und X den Rest eines Anions bedeutet, und der Benzolkern A weitersubstituiert sein kann, oder, zwecks Herstellung von Multicoloreffekten, eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, welche neben einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) zusätzlich mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, und dass man zuletzt das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.

Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, zwecks Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, und anschliessend das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.

Ein ebenfalls bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, zwecks Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, und zuletzt das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.

In den Verbindungen der Formel (1) kommen für  $R_1$  alle geradkettigen oder verzweigten Alkyl- und Alkenylreste mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien genannt: Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Oleyl. Vorzugsweise bedeutet  $R_1$  einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest. Besonders bevorzugt ist  $R_1$  ein geradkettiger Alkylrest mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Für  $R_2$  und  $R_3$  kommen unabhängig voneinander die folgenden Alkylreste in Betracht: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl. Vorzugsweise haben die Reste  $R_2$  und  $R_3$  gleiche Bedeutungen. Besonders bevorzugt bedeuten  $R_2$  und  $R_3$  Methyl.

Der Benzolkern A kann z.B. durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und Halogen weitersubstituiert sein. Vorzugsweise trägt der Benzolkern A keinen weiteren Substituenten.

Die vorgenannten Verbindungen der Formel (1) werden als Salze z.B. der Halogenwasserstoffsäuren oder der Schwefelsäure, wie z. B. als Chloride und Sulfate, eingesetzt. X bedeutet als Anion z.B. ein Halogenanion, wie z.B. -Cl<sup>-</sup>, -Br<sup>-</sup>, oder ein Sulfation. Vorzugsweise bedeutet X<sup>-</sup> das Chloridion.

Interessante Verbindungen der Formel (1) entsprechen z.B. den Formeln

55

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren können auch Mischungen von Verbindungen der Formel (1) eingesetzt werden. Als Mischungen kommt z.B. in Betracht: Die Mischung der Verbindungen der Formeln

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow C\overline{I} \\ C_{18}H_{\overline{35}} - \overline{N} - CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow C\overline{I} \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C\overline{I} \\ \downarrow C\overline{I} \\ CH_3 \end{array}$$

im Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 2:1.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren können natürliche oder synthetische Polyamidfasermaterialien reserviert oder für Multicolorzwecke eingesetzt werden. Als natürliches Polyamidfasermaterial kommt insbesondere Wolle in Betracht. Als synthetisches Polyamidfasermaterial kommen z.B. Polyamid-6- und Polyamid-66-Fasermaterialien in Betracht. Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Polyamid-6- und Polyamid-66-Teppichfasermaterialien eingesetzt.

In dem erfindungsgemässen Verfahren können anionische Farbstoffe verwendet werden. Als anionische Farbstoffe kommen z.B. solche wie im Colour Index, Third Edition, Volume 1, unter Acid Dyes, Seiten 1001 bis 1562 angege-

benen Farbstoffe sowie die entsprechenden Farbstoffe in den Ergänzungsbänden in Betracht.

Bevorzugt kommen in dem erfindungsgemässen Verfahren anionische Farbstoffe in Betracht, deren K-Wert < 5 ist. Vorzugsweise kommen sowohl für die Färbung (Fondfärbung) des Textilmaterials, wie auch für die Erzeugung der Multicoloreffekte Farbstoffe mit einem K-Wert < 5 in Betracht.

Der K-Wert ist eine dem Färbereifachmann bekannte Grösse, für ihre Bestimmung sei auf die GB-PS 1 489 456, auf Bayer-Farbenrevue 21, 32 (1972) oder auf Melliand 6, 641 (1973) verwiesen. Dieser Wert ist eine Grösse für das Färbeverhalten anionischer Farbstoffe in Verbindung mit deren Kombinationsmöglichkeiten.

Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren ein oder mehrere der folgenden Farbstoffe eingesetzt:

$$HO_3S$$
  $\longrightarrow$   $NO_2$   $N=N$   $\longrightarrow$   $NO_3S$   $\longrightarrow$   $NH$   $\longrightarrow$   $N=N$   $\longrightarrow$   $N=N$   $\longrightarrow$   $N=N$ 

20 
$$SO_3H$$
  $N=N$   $N=N$ 

$$H_2N$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 

55

5

10

15

10

20 Insbesondere verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren als roffärbenden Farbstoff mindestens einen der Farbstoffe der Formeln

50 
$$(CH_3, CH_3-O, H)$$
  $C_2H_5$   $C_2H_5$   $CH_3$   $C$ 

$$CF_3$$
  $CF_3$   $CF_3$ 

$$H_2N$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 

Als gelb- oder orangefärbende Farbstoffe verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise mindestens einen der Farbstoffe der Formeln

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ R_{17} & & & \\ R_{18} & & & \\ R_{20} & & & \\ R_{20} & & & \\ R_{30} & & & \\ R_{3$$

worin  $R_{17}$  Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy, Äthoxy, o-Methylphenoxy, Phenoxy, Acetylamino, Phenylsulfonyl, p-Methylphenylsulfonyl, p-Chlorphenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, p-Methylbenzoyl oder p-Chlorbenzoyl,  $R_{18}$  Wasserstoff, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, o-Methylphenoxy, o-Chlorphenoxy, o-Chlorphenoxysulfonyl,  $-SO_2NH_2$ ,  $-SO_2NH_2$ , -

$$N=N$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

worin  $A_1$  Wasserstoff oder Methyl,  $F_1$  Wasserstoff oder Methyl und  $A_2$  und  $X_1$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl,  $\beta$ -Hydroxyäthyl,  $\beta$ -Hydroxypropyl,  $\beta$ -Hydroxybutyl oder  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -hydroxyäthyl ist, und die Sulfogruppe in 3- oder 4-Stellung gebunden ist,

$$Z = O, NH$$

$$Z = O_{1} + O_{2}$$

$$O_{2} + O_{3}$$

$$O_{2} + O_{4}$$

$$O_{2} + O_{5}$$

$$O_{2} + O_{5}$$

$$O_{3} + O_{5}$$

$$O_{4} + O_{5}$$

$$O_{5} + O_{5}$$

$$O_{7} + O_{7}$$

$$O_{8} + O_{7}$$

$$O_{8} + O_{7}$$

$$O_{8} + O_{8}$$

worin  $D_4$  Chlor oder Phenylaminosulfonyl und  $D_5$  Wasserstoff oder Sulfo ist und  $(D_6)_{1-3}$  für 1 bis 3 Substituenten  $D_6$  steht und  $D_6$  Wasserstoff, Chlor oder Sulfo ist, oder

40
$$H_2C \longrightarrow N=N \longrightarrow NO_2$$

$$CH_2 \longrightarrow NH \longrightarrow N=N \longrightarrow NH$$

$$N=N \longrightarrow NH$$

$$NH-SO_2-CH_3 \longrightarrow CH_3$$

Als bevorzugte gelb- oder orangefärbende Farbstoffe kommen z.B. die folgenden Farbstoffe in Betracht:

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ OCH_2 \\$$

40

45

Als bevorzugte gelb- oder orangefärbende Farbstoffe kommen z.B. die folgenden Farbstoffe in Betracht:

30

$$CI$$
 $SO_3H$ 
 $CH_3$ 
 $SO_3H$ 
 $SO_3H$ 

Weiterhin bevorzugt ist der gelbfärbende Farbstoff der Formel

Als ebenfalls bevorzugte gelb- oder orangefärbende Farbstoffe kommen die Farbstoffe der Formeln

$$N=N$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

$$N=N$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

in Betracht.

Als bevorzugte blaufärbende Farbstoffe kommen die folgenden Farbstoffe in Betracht:

25 
$$NH_2$$
  $SO_3H$   $SO_2NHCH_2CH_2OH$  ,  $CH_3$ 

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe des Verfahrens die Fond-Färbung mit einem anionischen Farbstoff, insbesondere mit einem oder mehreren der oben genannten Farbstoffe nach üblichen Methoden betrifft. Diese Färbung erfolgt auf bekannte Weise durch Foulardieren, Begiessen, Aufpflatschen u. ä. Methoden bei Raumtemperatur. Bevorzugte anionische Farbstoffe sind solche mit ein oder mehr Sulfogruppen, vorzugsweise mit einer Sulfogruppe. Die verwendbaren anionischen Farbstoffe sind aus dem Colour-Index bekannt (siehe oben). Zusätzlich können in den Flotten bekannte Hilfsmittel mitverwendet

werden, wie z.B. Verdicker, Netzmittel und Dispergatoren. Die Flotte wird auf einen pH-Wert von 4-7, bevorzugt 5-6 gebracht. Die Flottenaufnahme liegt etwa bei 60 - 200%, bevorzugt 80 - 120% (bezogen auf Warengewicht, trocken). Direkt anschliessend, d.h. ohne Zwischenwäsche oder Trocknung, erfolgt die lokale Behandlung, nach einem vorgegebenen oder zufälligen Muster, mit der Flotte oder Paste, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) enthält. Die Verbindungen der Formel (1) sollten eine gewisse Affinität gegenüber den eingesetzten anionischen Farbstoffen aufweisen. Für die Bestimmungen dieser Affinität kann folgender Test dienen: es werden zwei Farbstofflösungen hergestellt

a) 0,2 cm<sup>3</sup> einer 1% Farbstofflösung in 5 cm<sup>3</sup> entmineralisiertem Wasser

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Färbung bzw. des Druckes.

b) Lösung von a) mit Zusatz von 0,5 ml der wässrigen 0,4%-igen Lösung der Verbindung der Formel (1). Ein Tropfen der Lösung a) und b) wird bei Raumtemperatur auf eine dünne Chromatographie-Schicht gebracht und getrocknet. Der Fleck der Lösung a) ist auf der ganzen (diffusen) Schicht farbig, derjenige der Lösung b) darf nur in der Mitte gefärbt und muss zum Rand hin fast farblos sein. Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel (1) sind Dispergiermittel mit egalisierenden oder retardierenden Eigenschaften von kationaktivem Typus.

Die lokale Applikation des zweiten, die Verbindung der Formel (1) enthaltenden, Ansatzes erfolgt mittels Druckanlagen vom Typ des Schablonen- und/oder Rotationsfilmdrucks, Rotationsreliefdrucks oder Spritzdrucks. Weiter sind Auftropfbemusterungsverfahren, sowie Bemusterungsverfahren von Garnen (bekannt z.B. unter der Bezeichnung Space-Dyeing) erfindungsgemäss anwendbar. Die Mengen der erfindungsgemäss zu verwendenden Hilfsmittel in der zweiten Druckflotte oder -paste betragen etwa 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 2 g/l, speziell 0,7 bis 2 g/l bezogen auf die Flotte oder Paste. Wenn Bi- oder MultiColoreffekte erwünscht sind, enthält der zweite Ansatz einen anionischen Farbstoff. Dieser anionische Farbstoff hat vorzugsweise einen K-Wert < 5 wie vorzugsweise die erste Färbung (für die Fondsfärbung). Es können auch mehrere Pasten oder Flotten gleichzeitig oder nacheinander aufgetragen werden. Bevorzugte anionische Farbstoffe sind Säure- oder Direktfarbstoffe, bevorzugt Säurefarbstoffe. Diese sind sämtlich aus dem Colour-Index bekannt. Auch die zweite Flotte kann weiter konventionelle Additive oder Hilfsmittel enthalten wie z. B Verdicker. Je nach Art des Substrates wird der pH-Wert der Flotte oder Paste auf 4 bis 7 eingestellt, z.B. mittels Säuren, wie z.B. Essigsäure oder durch Zusatz schwacher Alkalien (mit puffernder Wirkung, wie z.B. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; die Additive müssen alkaliverträglich sein). Die Fixierung geschieht auf bekannte Weise durch Heissluft oder Heissdampf, bevorzugt letzterem, bei 98-105°C innerhalb von 2-20, bevorzugt 5-10 Minuten. Die Wäsche und Trocknung erfolgen auf bekannte und übliche Weise. Das erfindungsgemässe Färbeverfahren ist ein kontinuierliches Verfahren des Nass-auf-Nass-Typs. Die Multicolor wie Reserve-Effekte sind scharf und ausgeprägt, auch mit relativ geringen Mengen der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel (1). Dies ist besonders vorteilhaft in der Teppichfärbung aus Gründen der Energie- und Wasserersparnis. Weiter kann ein Reserve-Effekt erzielt werden.

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe des Verfahren die Reservierung mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) und gegebenenfalls zur Erzeugung von Bi- oder Multicoloreffekten in Gegenwart von anionischen Farbstoffen betrifft. Die lokale Applikation des ersten, die Verbindung der Formel (1) enthaltenden Ansatzes erfolgt z.B. durch Aufbringen einer Flotte oder Paste oder z.B. mittels Druckanlagen vom Typ des Schablonen- und/oder Rotationsfilmdrucks, Rotationsreliefdrucks oder Spritzdrucks (z.B. Chromojet oder Millitron). Weiter sind Auftropfbemusterungsverfahren, sowie Bemusterungsverfahren von Garnen (bekannt z.B. unter der Bezeichnung Space-Dyeing) erfindungsgemäss anwendbar. Die Mengen der erfindungsgemäss zu verwendenden Hilfsmittel in der ersten Druckflotte oder -paste betragen etwa 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 2 g/l, speziell 0,7 bis 2 g/l bezogen auf die Flotte oder Paste. Wenn Bi- oder Multi-Coloreffekte erwünscht sind, enthält der erste Ansatz einen oder mehrere anionische Farbstoffe. Diese anionischen Farbstoffe haben vorzugsweise einen K-Wert < 5, wie vorzugsweise die zweite Färbung (für die Fondsfärbung). Es können auch mehrere Pasten oder Flotten gleichzeitig und nacheinander aufgetragen werden. Bevorzugte anionische Farbstoffe sind Säure-, oder Direktfarbstoffe, bevorzugt Säurefarbstoffe. Diese sind sämtlich aus dem Colour-Index bekannt. Auch diese Flotte kann weiter konventionelle Additive oder Hilfsmittel enthalten wie z. B Verdicker. Je nach Art des Substrates wird der pH-Wert der Flotte oder Paste auf 4-7 eingestellt, z.B. durch Säuren, wie z.B. Essigsäure oder durch schwache Alkalien (mit puffernder Wirkung, wie z.B. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; die Additive müssen alkali-

In einem zweiten Verfahrensschritt wird direkt ohne Zwischenspülen, -waschen und/oder Trocknen das Textilmaterial mit einer sauren Färbeflotte, die mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, in an sich bekannter Weise imprägniert. Anschliessend wird das Textilmaterial einer Hitzebehandlung zur Fixierung der Farbstoffe unterworfen. Die Fixierung geschieht auf bekannte Weise durch Heissluft oder Heissdampf, bevorzugt letzterem, bei 98-105°C innerhalb 2-20, bevorzugt 5-10 Minuten. Die Wäsche und Trocknung erfolgen auf bekannte und übliche Weise. Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist ferner auch das Erreichen einer Nuance der Reserve im Farbton der

Das erfindungsgemässe Verfahren ist anwendbar auf mit anionischen Farbstoffen anfärbbare Textilfasern aus Polyamiden z. B. natürlichen Ursprungs, wie Wolle oder Seide, besonders jedoch für synthetische Polyamidfasern, wie z.B. Polyamid-6 oder -66. Die fertigen Textilmaterialien können Gewebe, Gewirke oder auch getuftete Teppiche sowie Garne und Kabel sein. In den nachfolgenden Beispielen sind Teile Gewichts- oder Volumenteile, Prozente sind Gewichtsprozente, Temperaturangaben erfolgen in °C.

<u>Beispiel 1:</u> Ein Schlingenteppich aus Polyamide 6-Teppichgarn wird partiell mit einer Druckpaste bedruckt die folgende Bestandteile enthält ( auf 1000 Teile):

0,5 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung, welche 80 Gew.-% des Farbstoffes, der in Form der freien Säure der

10

15

5

20

entspricht, und 20 Gew.% des Farbstoffes der in Form, der freien Säure der Formel

25

30

entspricht, enthält, wobei der K-Wert der Farbstoffmischung 4 beträgt,

- 15 Teile einer handelsübliche Guarverdickung, und
- 10 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel

35

$$C_{18}H_{37} \rightarrow CH_{2} \rightarrow CH_{2}$$
 (100).

40

45

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Danach wird die Ware mit einer Klotzflotte folgender Zusammensetzung bei einer Flottenaufnahme von 300 % übergossen. Diese Flotte enthält auf 1000 Teile:

0,7 Teile der orangefärbenden Farbstoffmischung, welche zu 18 Gew.-% den Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel

50

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

entspricht, zu 68 Gew.-% den Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel

entspricht, zu 10 Gew.-% den Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel

entspricht, und zu 4 Gew.-% den Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel

entspricht, enthält, wobei der K-Wert der Farbstoffmischung 4 ist,0,4 Teile des roffärbenden Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel

entspricht, und der einen K-Wert von 4 aufweist,

- 1,1 Teile oben angegebenen blaufärbenden Farbstoffmischung,
- 2,0 Teile Ammoniumacetat,

10

15

20

50

55

- 2,0 Teile eines handelsüblichen Netzmittels,
- 0,7 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittels zum Verhindern von Frosting, sowie
- 8,0 Teile einer handelsübliche Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 6 eingestellt.

Der Teppich wird anschliessend während 10 Min. mit Sattdampf bei 100° C behandelt und anschliessend gespült. Der Teppich zeigt an der bedruckte Stelle blaue Flecken mit scharfen Konturen und guter Brillianz auf schwarzen Fond. Beispiel 2: Ein Polyamide 6.6 Teppich wird mit einer Flotte foulardiert (Flottenaufnahme 100%), die auf 1000 Teile

## folgende Bestandteile enthält:

- 1,6 Teile der orangefärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
- 1,2 Teile des roffärbenden Farbstoffes von Beispiel 1,
- 3,3 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 2,0 Teile Ammoniumacetat
  - 2,0 Teile eines handelsüblichen Netzmittels,
  - 2,0 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittels zum Verhindern von Frosting, sowie
  - 2,0 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung.

10

5

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 6 eingestellt.

Das so vorbehandelte Teppichgut wird nacheinander mit Pasten folgender Zusammensetzung bedruckt: Druckpaste 1 ( auf 1000 Teile):

- 15 1 Teil der orangefärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 10 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (100) gemäss Beispiel 1, sowie
  - 8 Teile einer handelsübliche Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

- 20 Druckpaste 2 ( auf 1000 Teile):
  - 0,09 Teile der orangefärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 0,05 Teile des roffärbenden Farbstoffs von Beispiel 1,
  - 0,27 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
- 25 10,0 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (100) von Beispiel 1, sowie 8 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Druckpaste 3 (auf 1000 Teile):

30 (ohne Farbstoffe)

- 8 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung, sowie
- 10 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (100) von Beispiel 1.

35

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Es wird anschliessend 10 Minuten bei 100°C gedämpft und anschliessend gespült.

Der Teppich zeigt weisse, gelbe und blaue bedruckte Stellen mit scharfen Konturen auf dunkelgrauem Fond.

Beispiel 3: Eine Strickware aus Polyamide-6.6-Teppichgarn wird mit einer Flotte bei einem Flottenauftrag von 100

- % foulardiert. Diese Flotte enthält auf 1000 Teile:
  - 0,72 Teile der orangefärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 0.50 Teile des roffärbenden Farbstoffs von Beispiel 1
  - 0,60 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
- 45 2,00 Teile eines handelsüblichen Netzmittels,
  - 2,00 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittels zum Verhindern von Frosting,
  - 1,00 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung und
  - 3,00 Teile Ammoniumacetat.

50

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 6 eingestellt.

Hierauf wird mit 2 verschiedenen Druckpasten gedruckt.

Druckpaste 1 (auf 1000 Teile):

- 55 0,50 Teile der orangefärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 0,50 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung von Beispiel 1,
  - 10,00 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (100) von Beispiel 1, und
  - 8,00 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Druckpaste 2 ( auf 1000 Teile):

(ohne Farbstoffe)

10

15

20

30

35

40

45

50

5 10,00 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (100) von Beispiel 1, und 8,00 Teile einer handelsüblichen Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Anschliessend wird 10 Minuten mit Sattdampf von 100°C gedämpft und dann gespült.

Das aufgedruckte Muster zeigt rein grüne und weisse bedruckte Stellen auf dunkelbraunem Fond.

<u>Beispiel 4:</u> Ein Schlingenteppich aus Polyamid 6.6 Teppichgarn wird mit einer Spritzdruckmaschine (Chromojet oder Millitron) partiell bedruckt. Die Farbstoffpaste enthält die folgenden Bestandteile auf 1000 Teile:

0,5 Teile der blaufärbenden Farbstoffmischung, welche 80 Gew.-% des Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel

NHCOCH.CH.

entspricht, und 20 Gew.% des Farbstoffes der in Form, der freien Säure der Formel

SO<sub>3</sub>H SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

entspricht, enthält, wobei der K-Wert der Farbstoffmischung 4 beträgt, 22 Teile eines für den Spritzdruck geeigneten Verdickungsmittels und 10 Teile einer 18%-igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel

 $C_{18}H_{37} - N - CH_{2} - CH_{3}$  (100).

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Danach wird die Ware mit einer Klotzflotte folgender Zusammensetzung bei einer Flottenaufnahme von 300 % übergossen. Diese Flotte enthält auf 1000 Teile:

0,7 Teile des roffärbenden Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel

- entspricht, und der einen K-Wert von 4 aufweist,
  - 2.0 Teile Ammoniumacetat,
  - 2.0 Teile eines handelsüblichen Netzmittels.
  - 0,7 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittels zum Verhindern von Frosting, sowie
- 2,0 Teile einer handelsübliche Guarverdickung.

Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 6 eingestellt.

Der Teppich wird anschliessend während 10 Min. mit Sattdampf bei 100° C behandelt und anschliessend gespült. Der Teppich zeigt an der bedruckte Stelle blaue Flecken mit scharfen Konturen und guter Brillianz auf roten Fond.

<u>Beispiel 5:</u> Ein Schlingenteppich aus Polyamid 6-Teppichgarn wird mittels Druckschablonen partiell mit einer Druckpaste analog zu der Druckpaste aus Beispiel 1 bedruckt. Danach wird mit einer Bodenschablone der Teppich vollständig überdruckt. Die Druckpaste enthält die folgenden Bestandteile auf 1000 Teile:

0,7 Teile des roffärbenden Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel

25

30

20

5

entspricht, und der einen K-Wert von 4 aufweist,

- 2,0 Teile eines handelsüblichen Netzmittels,
- 0,7 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittels zum Verhindern von Frosting, sowie
- 10 Teile einer handelsübliche Guarverdickung.
- Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 6 eingestellt.

Der Teppich wird anschliessend während 10 Min. mit Sattdampf bei 100° C behandelt und anschliessend gespült. Der Teppich zeigt an der bedruckte Stelle blaue Flecken mit scharfen Konturen und guter Brillianz auf roten Fond. Beispiel 6: Wenn man wie in den Beispielen 1 bis 5 angegeben verfährt, jedoch anstelle der Verbindung der Formel (100) eine äquivalente Menge einer der Verbindungen der nachfolgenden Formeln bzw. die angegebene Mischung einsetzt, erhält man gleich gute Resultate:

45

sowie die Mischung

15

35

40

45

50

55

$$C_{18}H_{\overline{35}} - N - CH_{2} - CH_{3}$$

$$C_{18}H_{\overline{31}} - N + CH_{2} - CH_{3}$$

$$C_{16}H_{\overline{31}} - N + CH_{2} - CH_{3}$$

im Verhältnis 2:1.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man vor oder nach der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, nass-auf-nass entweder zwecks Herstellung von Reserven, eine flüssige Zubereitung lokal aufbringt, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel

$$R_{1} \xrightarrow{\stackrel{}{\underset{}{\stackrel{}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}$$

enthält, worin  $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{10}$  -  $C_{24}$  -Alkyl- oder Alkenylrest,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und X den Rest eines Anions bedeutet, und der Benzolkern A weitersubstituiert sein kann, oder, zwecks Herstellung von Multicoloreffekten, eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, welche neben einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) zusätzlich mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, und dass man zuletzt das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Behandlung des Textilmaterials mit

einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, zwecks Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, und anschliessend das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.

- 5 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Behandlung des Textilmaterials mit einer Färbeflotte oder Druckpaste, welche mindestens einen anionischen Farbstoff enthält, zwecks Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten eine oder mehrere flüssige Zubereitungen lokal aufbringt, und zuletzt das Textilgut zwecks Farbstoffixierung einer Hitzebehandlung unterwirft.
- 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindung der Formel (1) verwendet, worin R<sub>1</sub> ein Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl- oder Oleyl-Rest ist.
- 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Methyl bedeuten.
  - **6.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindung der Formel (1) verwendet, worin R<sub>1</sub> ein geradkettiger C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest ist.
- 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin der Benzolkern A keinen weiteren Substituenten enthält.

25

40

45

50

- **8.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X<sup>-</sup> ein Sulfation oder insbesondere ein Chloridion ist.
- **9.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Behandlung des Textilmaterials in der Färbeflotte anionische Farbstoffe verwendet, deren K-Wert < 5 ist.
- **10.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von Multicoloreffekten anionische Farbstoffe verwendet, deren K-Wert < 5 ist.
  - 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von Multicoloreffekten für alle Färbeflotten oder Druckpasten anionische Farbstoffe verwendet, deren K-Wert < 5 ist.
- 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Reserven oder Multicoloreffekten auf Teppichmaterialien, insbesondere Polyamid-6- oder Polyamid-66-Material.