

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 442 844 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**21.01.1998 Patentblatt 1998/04**

(51) Int Cl.6: **D06P 1/607, D06P 3/14**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**01.02.1995 Patentblatt 1995/05**

(21) Anmeldenummer: **91810078.5**

(22) Anmeldetag: **05.02.1991**

**(54) Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen**

Process for dyeing of wool with reactive dyes

Procédé de teinture de la laine avec des colorants réactifs

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

(72) Erfinder: **Hannemann, Klaus, Dr.**  
**W-7850 Lörrach (DE)**

(30) Priorität: **14.02.1990 CH 477/90**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.08.1991 Patentblatt 1991/34**

**EP-A- 0 089 004 CH-A- 472 370**  
**GB-A- 2 168 364 US-A- 3 529 922**  
**US-A- 3 919 283**

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**4057 Basel (CH)**

**EP 0 442 844 B2**

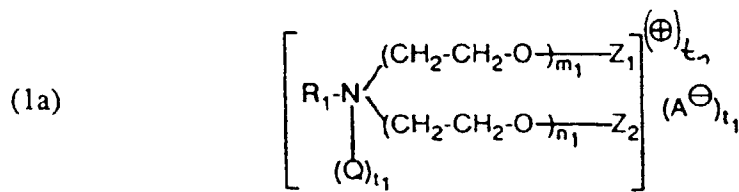
**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum faser- und flächeneqalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen, das nach dem neuen Verfahren gefärbte Material und ein Mittel zur Ausführung des Verfahrens.

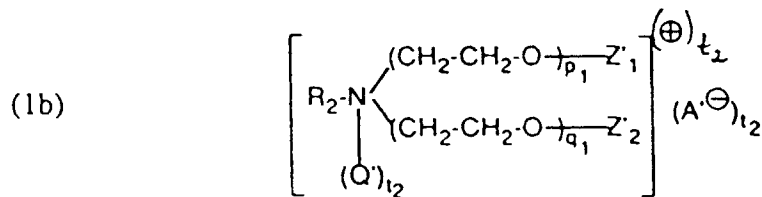
Aus der US-A-4 444 564 ist es bekannt, Fasern aus natürlichen Polyamiden im faserschonenden pH-Bereich zu färben. Allerdings können mit diesem Verfahren mit Reaktivfarbstoffen nur dunkle Farbtöne zufriedenstellend hergestellt werden.

Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das es ermöglicht, auch Wolle mit Reaktivfarbstoffen im faserschonenden pH-Bereich faser- und flächeneqal besonders in hellen bis mittleren Farbtönen herzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum faser- und flächeneqalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) mindestens eine Verbindung der Formel

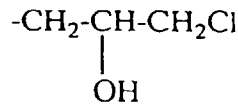


und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel

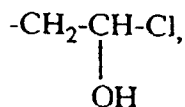


enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen, Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,



oder



A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

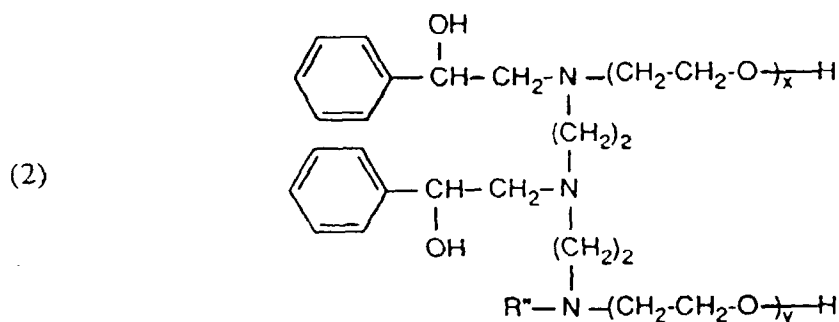
EP 0 442 844 B2

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, t<sub>1</sub> 0 oder 1 und t<sub>2</sub> 0 oder 1 bedeuten, wobei wenn t<sub>1</sub> 0 ist, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, und wenn t<sub>2</sub> 0 ist, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub> + n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub> + q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

Das vorliegende Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von hellen bis mittleren Farbtönen.

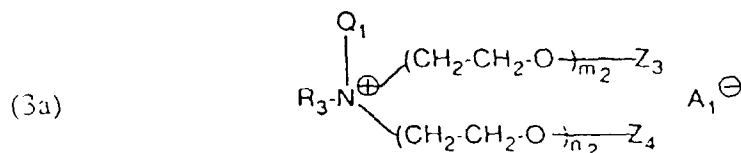
Bevorzugt sind Hilfsmittelgemisch-Komponenten der Formeln (1a) und (1b), bei denen die Summe (m<sub>1</sub> + n<sub>1</sub>) 5 bis 12 und (p<sub>1</sub> + q<sub>1</sub>) 25 bis 100 bedeuten.

Zusätzlich kann das Hilfsmittelgemisch als Komponente (c) eine nichtionogene Verbindung der Formel

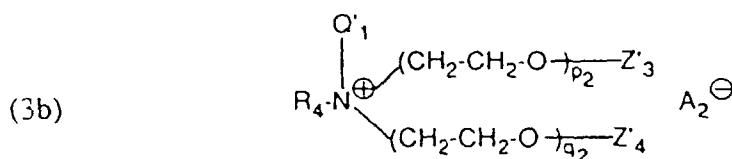


worin R<sup>\*</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthalten.

Bevorzugt kommen Hilfsmittelgemische zum Einsatz, die als Komponente (a) eine Verbindung der Formel



als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Form



und als Komponente (c) eine Verbindung der Formel (2) enthalten, worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

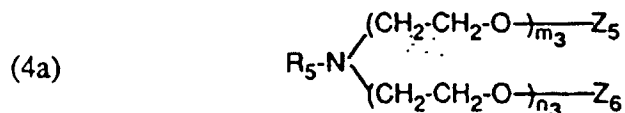
Q<sub>1</sub> und Q'<sub>1</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>.

Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z'<sub>3</sub> und Z'<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO<sub>3</sub>M,

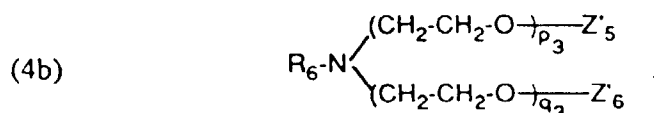
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium,

m<sub>2</sub>, n<sub>2</sub>, p<sub>2</sub> und q<sub>2</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>2</sub> + n<sub>2</sub>) 5 bis 12 und (p<sub>2</sub> + q<sub>2</sub>) 25 bis 100 ist und A<sub>1</sub><sup>⊖</sup> und A<sub>2</sub><sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten.

Ein weiteres bevorzugtes Hilfsmittelgemisch enthält als Komponente (a) eine Verbindung der Formel



10 und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel



worin

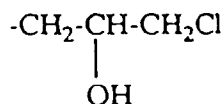
20  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,  
 $Z_5$  und  $Z_6$  Wasserstoff oder von  $Z_5$  und  $Z_6$  der eine Rest Wasserstoff und der andere  $SO_3M$ .  $Z'_5$  und  $Z'_6$  unabhängig  
voneinander Wasserstoff oder  $SO_3M$ ,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

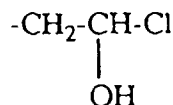
$m_3$ ,  $n_3$ ,  $p_3$  und  $q_3$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $(m_3 + n_3)$  5 bis 12 und  $(p_3 + q_3)$  25 bis 100 ist.

25 Weiterhin bevorzugt sind Hilfsmittelgemische, die als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3a) und als  
Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4b) oder Hilfsmittelgemische, die als Komponente (a) eine Verbindung  
der Formel (3b) und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4a) enthalten.

30 M in den Formeln (1), (3) und (4) bedeutet Wasserstoff, Alkalimetall, wie z.B. Natrium, Kalium und insbesondere  
Ammonium. Die Reste Q, Q', Q<sub>1</sub> und Q'<sub>1</sub> sowie A<sup>⊖</sup>, A'<sup>⊖</sup>, A<sub>1</sub><sup>⊖</sup> und A<sub>2</sub><sup>⊖</sup> in den Formeln (1) und (3) leiten sich von  
Quaternierungsmitteln ab, wobei Q C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>.



oder



ist.

Als Beispiele solcher Quaternierungsmittel kommen z.B. Acetylbromide, Ethylbromide, Ethylenchlorhydrin, Ethy-  
lenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und insbesondere Chloracetamid in Be-  
tracht.

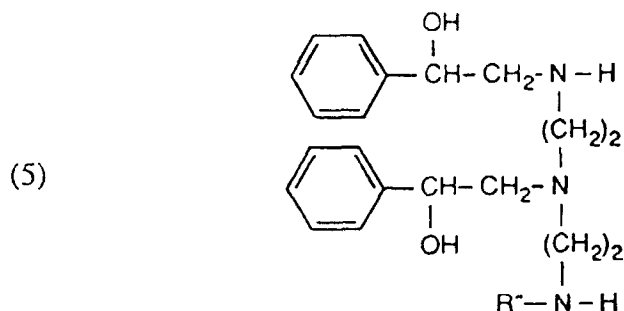
Als aliphatische Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  in den Formeln (1), (3) und (4) kommen Alkyl- oder Alkenylreste  
mit 12 bis 24, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien genannt: der n-Dodecyl-,  
Myristyl-, n-Hexadecyl-, n-Heptadecyl-, n-Octadecyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Dodeceny-, Hexadeceny-, Oleyl- und Oc-  
tadecenyrest.

Die Verbindungen der Komponenten (a), (b) und (c) sind z.B. (teilweise) aus der US-A-4 444 564 bekannt.

Die Verbindungen der Komponente (a) entsprechend Formel (1a) werden hergestellt, indem man 2 bis 15 Mol  
Ethylenoxid an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert  
und gegebenenfalls das Anlagerungsprodukt in den sauren Monoester und gegebenenfalls den sauren Monoester in

die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt oder das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternierungsmittel umsetzt. Die Verbindungen der Komponente (b) entsprechend Formel (1b) werden hergestellt, indem man 25 bis 200 Mol Ethylenoxid an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und gegebenenfalls das Anlagerungsprodukt in den sauren Ester und gegebenenfalls den sauren Ester in die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt oder das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternierungsmittel umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (2) werden hergestellt, indem man 80 bis 140 Mol Ethylenoxid an eine Verbindung der Formel



worin R" die unter Formel (2) angegebene Bedeutung hat, anlagert.

Die Amine, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1), (3) und (4) benötigt werden, können gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 24, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Amine können chemisch einheitlich sein oder in Form von Gemischen vorliegen. Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen, wie sie bei der Ueberführung von natürlichen Fetten oder Oelen wie z.B. Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachidylamin, Behenylamin und Octadecenylamin genannt. Bevorzugt ist ein Gemisch aus C<sub>18</sub> bis C<sub>22</sub>-Fettaminen und Talgfettamin. Talgfettamin ist ein Gemisch aus ca. 30 % Hexadecylamin, 25 % Octadecylamin und 45 % Octadecenylamin.

Sowohl die Ethylenoxidanlagerung als auch die Veresterung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Zur Veresterung können Schwefelsäure oder deren funktionelle Derivate wie z.B. Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure dienen.

Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, durchgeführt. Die freien Säuren können anschliessend in die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden, indem auf übliche Weise Basen wie z.B. Ammoniak, Natrium- oder Kaliumhydroxid zugegeben werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren verwendet man ein Hilfsmittelgemisch, das 10 bis 80 Teile, vorzugsweise 20 bis 70 Teile der Komponente (a), 5 bis 70 Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Teile der Komponente (b) und 0 bis 70, vorzugsweise 0 bis 50 Teile der Verbindung der Komponente (c) und ad 100 Teile Wasser enthält.

Die Einsatzmengen, in denen das Hilfsmittelgemisch bestehend aus den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) dem Färbebad zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 0,5 und 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial. Vorzugsweise verwendet man 1 bis 2 Gewichtsprozent des Hilfsmittelgemisches, bezogen auf das Fasermaterial.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) liegt zwischen 1:5 und 10:1, vorzugsweise zwischen 1:2 und 5:1.

Als Fasermaterial, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, kommt Wolle in Betracht. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedenen Aufmachungen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Garn, Gewebe, Maschenware oder Teppiche. Die Wolle kann normal oder filzfrei ausgerüstet sein.

Für das Färben von normaler Wolle bzw. von filzfrei ausgerüsteter Wolle nach dem vorliegenden Verfahren kommen als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer reaktiven Gruppe - in Betracht.

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

Als Grundkörper der Reaktivfarbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Mono-, Dis- oder Polyazo-

farbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin-, Dioxazin- und Phthalocyaninfarbstoffe. wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können.

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

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

Als solche Substituenten kommen beispielsweise 1 oder 2 Halogenatome in einem aliphatischen Acylrest z.B. in  $\beta$ -Stellung oder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung eines Propionylrestes oder in  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Stellung eines Acrylsäurerestes. oder 1 bis 3 Halogenatome an folgenden Ringsystem in Betracht: Pyridazin, Pyrimidin, Pyridazon, Triazin, Chinoxalin oder Phthalazin.

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

Bevorzugte Reaktivfarbstoffe enthalten als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl, Bromacryl oder Dibrompropionyl.

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

Bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe mit mindestens einer Sulfonsäuregruppe, insbesondere Reaktivfarbstoffe mit einem Azo- oder Anthrachinongrundkörper, welcher vorzugsweise zwei bis drei Sulfonsäuregruppen aufweist.

Es können auch Mischungen von Reaktivfarbstoffen eingesetzt werden, wobei Bichromie- oder Trichromiefärbungen erzeugt werden können.

Die Färbung erfolgt nach dem Ausziehverfahren. Die Menge der der Färbeflotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Fasermaterial, bewährt.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:8 bis 1:30.

Die Färbebäder können Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, zweckmässig aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure und/oder Salze wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumacetat enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der zwischen 4 und 5 liegt.

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

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbearbeiten, wie beispielsweise offene Bäder, Kammzug-, Stranggarn- oder Packapparate, Jigger-, Paddelapparate, Baumfärbearbeiten, Zirkulations- oder Düsenfärbearbeiten oder Haspelkufen verwendet werden.

Das Färben erfolgt mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 105°C. Die Färbedauer hält sich im üblichen Rahmen und beträgt in der Regel 20 bis 120 Minuten.

Nach Beendigung der Färbung kann dem Färbeprozess eine alkalische Nachbehandlung, wie z.B. mit wässrigem Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, -hydrogencarbonaten oder Hexamethylentetraamin angeschlossen werden. Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbebäder beträgt zweckmässigerweise 7,5 bis 9, vorzugsweise 8 bis 8,5.

Das Färben des Fasermaterials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die die Säure, das Hilfsmittelgemisch aus den Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls der Komponente (c) enthält und eine Temperatur von 30 bis 60°C aufweist, kurz behandelt und dem gleichen Bade den Reaktivfarbstoff zusetzt. Hierauf steigert man die Temperatur langsam, um in einem Bereich von 80 bis 100°C und während 20 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten zu färben. Anschliessend wird das Färbegut bei Bedarf nach Zusatz von Alkalien, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat noch 10 bis 20 Minuten bei 70 bis 90°C behandelt. Am Schluss wird das gefärbte Material herausgezogen und wie üblich gespült, abgesäuert und getrocknet.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Färbeverfahren faser- und flächenegele Färbungen, besonders in hellen bis mittleren Farbtönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °C angegeben.

Beispiel 1: 40 g Wollgewebe werden in einem Zirkulationsapparat nach der Baumfärbemethode während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Die Flotte besteht aus

4 g Natriumsulfat sicc.  
0,8 g Natriumacetat

EP 0 442 844 B2

2 g 80%-ige Essigsäure  
800 ml Wasser  
0.4 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus

- 5 a) 50 Teilen des mit Chloracetamid quaternisiertes Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und  
b) 50 Teilen des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und

10 0,2 g des Hilfsmittels B<sub>2</sub> bestehend aus dem Anlagerungsprodukt aus 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins.

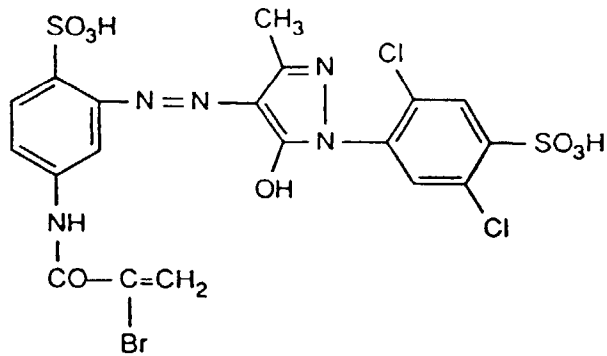
Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,5.  
Nach Zugabe einer Lösung, die 12 mg des Farbstoffes der Formel

15

20

(101)

25



30

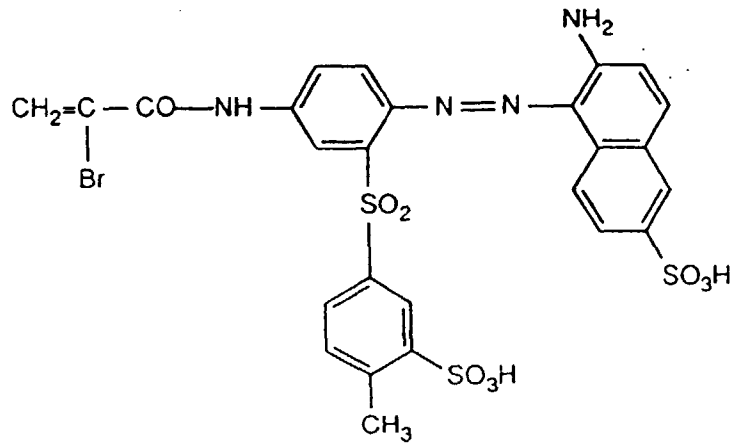
24 mg des Farbstoffes der Formel

35

40

(102)

45

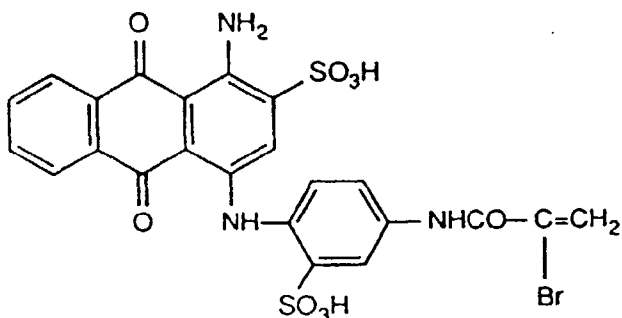


50

und 44 mg des Farbstoffes der Formel

55

(103)



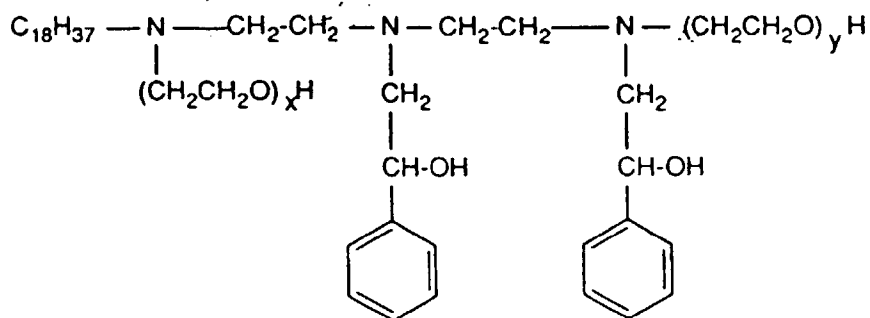
enthält, wird die Färbeflotte noch ca. 5 Minuten bei 40° gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 1 °/min auf 60° erwärmt und 20 Minuten bei 60° gehalten. Anschliessend wird mit 1 °/min auf 98° erwärmt und 30 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich gespült. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 2: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B2

0.4 g des Hilfsmittelgemisches B<sub>1</sub>, bestehend aus

- 25,2 Teilen des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin
- 21,3 Teilen des mit Dimethylsulfat quaterniertem Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines C<sub>20-22</sub>-Fettamins und
- 7,0 Teilen der Verbindung der Formel

(104)



(x + y ≈ 100) verwendet wird. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B<sub>2</sub> 0,2 g des Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins eingesetzt wird. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 4: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B<sub>2</sub> 0,2 g des quaternierten Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins eingesetzt wird. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 5: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle von B<sub>2</sub> 0,2 g des Anlagerungsproduktes von 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin eingesetzt wird. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 6: 1 kg Wollkammgarn in Form einer Kreuzspule wird in einem Zirkulationsapparat mit 9 l Wasser von 40°,

100 g Natriumsulfat

9 g Ammoniumacetat

37 ml 80%-ige Essigsäure

9 g eines nichtionogenen Netzmittels auf der Basis von 2-Ethylhexanol

10 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub>



10 g des Hilfsmittelgemisches B<sub>1</sub>

15 Minuten vorbehandelt. Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,65. Nach Zugabe einer Lösung, die 0,3 g des Farbstoffes der Formel (101), 0,6 g des Farbstoffes der Formel (102) und 1,1 g des Farbstoffes der Formel (103) enthält, wird mit einer Aufheizrate von 1°/min auf 60° erwärmt und 20 Minuten bei 60° gehalten. Anschliessend wird mit 1°/min erwärmt und 30 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich gespült. Bei Bedarf kann zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften eine alkalische Nachbehandlung beispielsweise mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat angeschlossen werden. Man erhält faser- und flächenegele Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 7: Man verfährt wie in Beispiel 7, mit dem Unterschied, dass man eine Farbstofflösung, bestehend aus

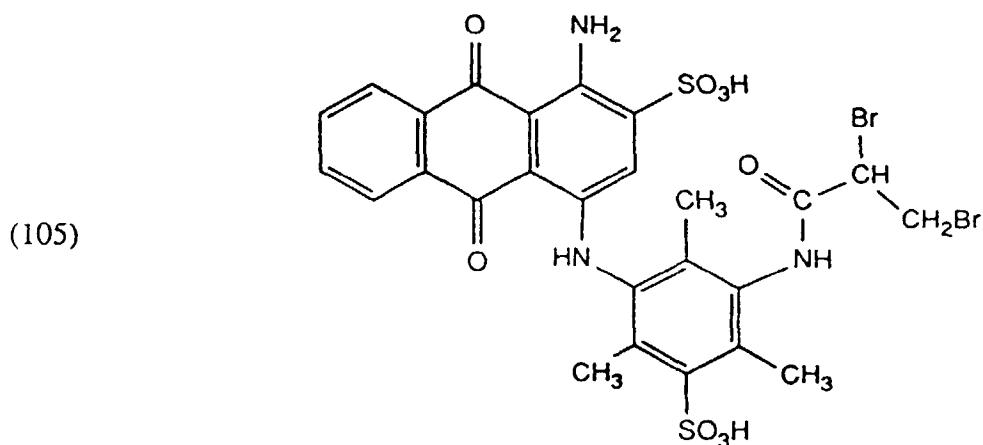
4 g des Farbstoffes der Formel (101)  
6 g des Farbstoffes der Formel (102) und  
4 g des Farbstoffes der Formel (103)

einsetzt.

Beispiel 8: Man verfährt wie in Beispiel 6 mit dem Unterschied, dass man anstelle der Hilfsmittelgemischkombinationen aus A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> 30 g des Hilfsmittelgemisches C<sub>1</sub> verwendet, das folgende Zusammensetzung aufweist:

- a) Teile des mit Dimethylsulfat quaternierten Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20-22</sub>-Fettamins
- b) Teile der Verbindung der Formel (104)
- c) 20 Teile des mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin
- d) 20 Teile des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und
- e) 2 Teile des Anlagerungsproduktes von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol. Man erhält eine faser- und flächenegele Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 9: Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben mit dem Unterschied, dass an Stelle der Farbstoffmischung 80 mg des Farbstoffes der Formel



verwendet wird.

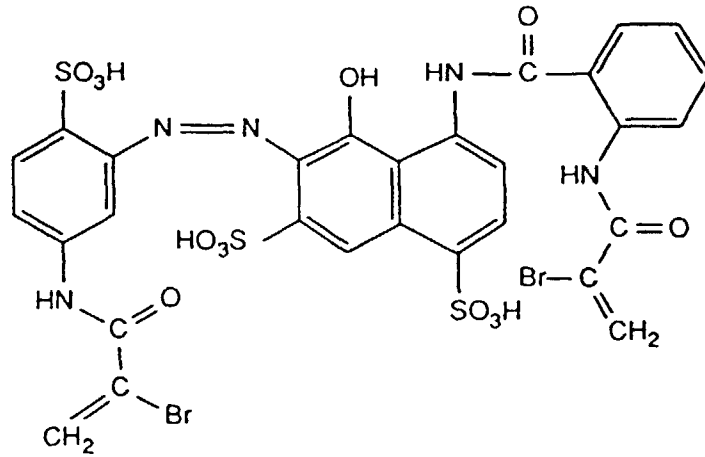
Beispiel 10: Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffes der Formel (105) 80 mg des Farbstoffes der Formel

5

10

15

(106)



einsetzt.

20

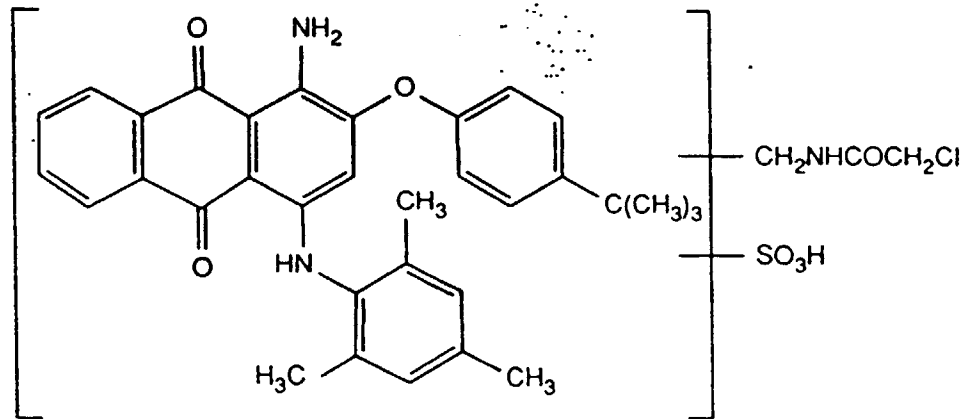
Beispiel 11: Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 200 mg des Farbstoffes der Formel

25

30

35

(107)



verwendet.

40

Beispiel 12: Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 320 mg des Farbstoffs der Formel

45

50

55

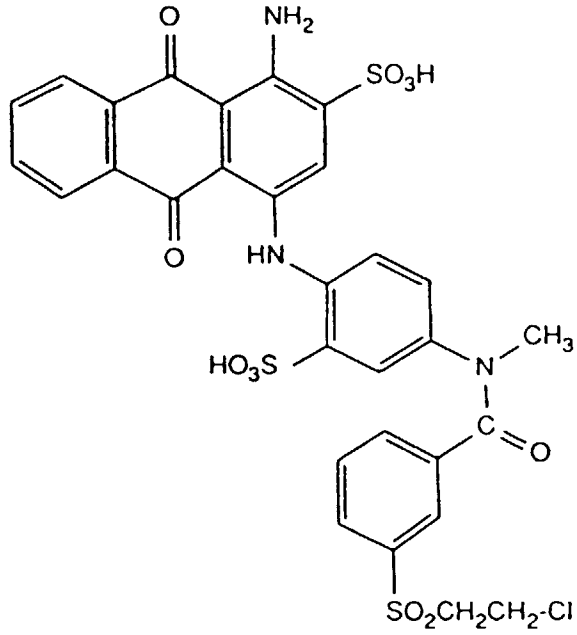
5

10

15

20

(108)



verwendet.

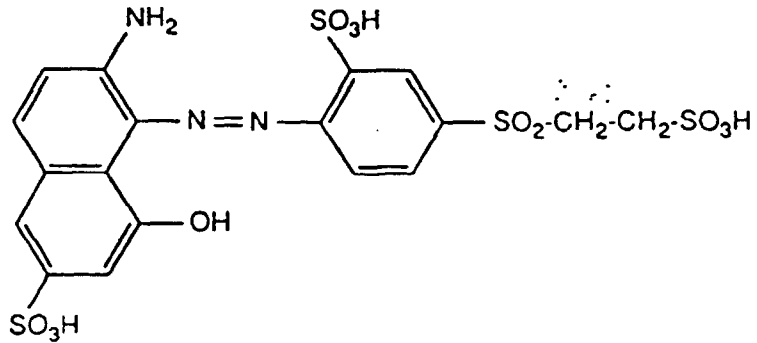
25 Beispiel 13: Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 100 mg des Farbstoffs der Formel

30

35

40

(109)



verwendet.

**Patentansprüche**

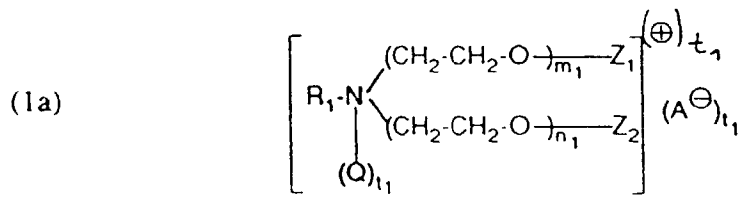
45

1. Verfahren zum faser- und flächeneqalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) mindestens eine Verbindung der Formel

50

55

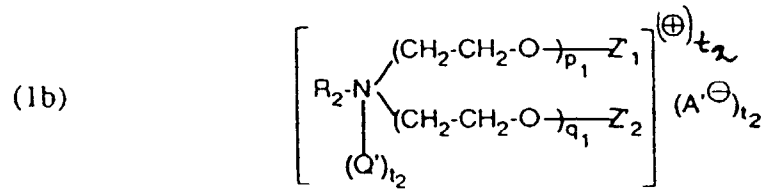
5



10

und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel

15



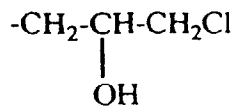
20

enthält, worin

25

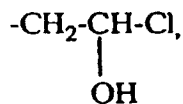
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen, Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,

30



oder

35



40

A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion.

45

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, t<sub>1</sub> 0 oder 1 und t<sub>2</sub> 0 oder 1 bedeuten, wobei wenn t<sub>1</sub> 0 ist, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, und wenn t<sub>2</sub> 0 ist, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub> + n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub> + q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wolle in hellen bis mittleren Farbtönen gefärbt wird.

50

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summen (m<sub>1</sub> + n<sub>1</sub>) 5 bis 12 und (p<sub>1</sub> + q<sub>1</sub>) 25 bis 100 bedeuten.

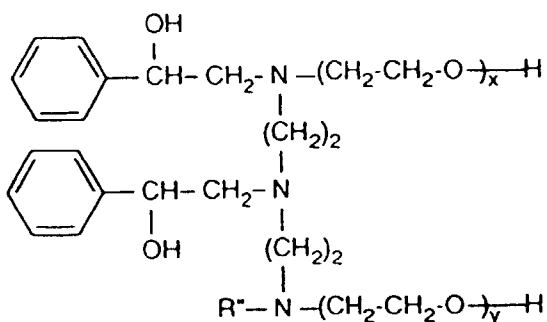
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittelgemisch zusätzlich als Komponente (c) eine nichtionogene Verbindung der Formel

55

5

(2)

10



15

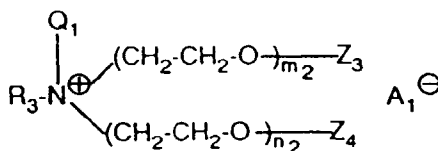
worin R'' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel

20

25

(3a)

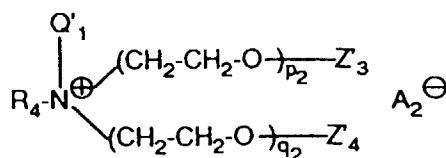


30

als Komponente (b) eine Verbindung der Formel

35

(3b)



40

und als Komponente (c) eine Verbindung der Formel (2) verwendet wird, worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

45

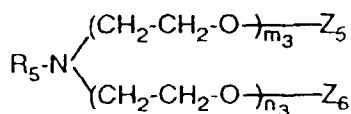
Q<sub>1</sub> und Q'<sub>1</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,  
 Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z'<sub>3</sub> und Z'<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO<sub>3</sub>M,  
 M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium,  
 m<sub>2</sub>, n<sub>2</sub>, p<sub>2</sub> und q<sub>2</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>2</sub> + n<sub>2</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>2</sub> + q<sub>2</sub>) 25 bis 100 ist und  
 A<sub>1</sub><sup>⊖</sup> und A<sub>2</sub><sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten.

50

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel

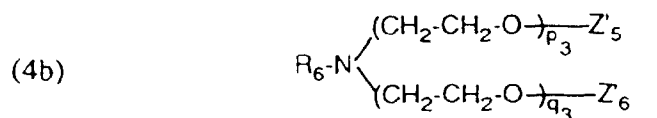
55

(4a)



und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel

5



10

worin

$R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen.

$Z_5$  und  $Z_6$  Wasserstoff oder von  $Z_5$  und  $Z_6$  der eine Rest Wasserstoff und der andere  $SO_3M$  bedeutet,

15  $Z'_5$  und  $Z'_6$  Wasserstoff oder von  $Z'_5$  und  $Z'_6$  der eine Rest Wasserstoff und der andere  $SO_3M$  bedeutet,

$M$  Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

$m_3$ ,  $n_3$ ,  $p_3$  und  $q_3$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $(m_3 + n_3)$  5 bis 12 und  $(p_3 + q_3)$  25 bis 100 ist, verwendet wird.

20 **7.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3a) gemäss Anspruch 5 und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4b) gemäss Anspruch 6 verwendet wird.

25 **8.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3b) gemäss Anspruch 5 und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4a) gemäss Anspruch 6 verwendet wird.

**9.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch ent-

30

10 bis 80 Teile der Komponente (a)  
5 bis 70 Teile der Komponente (b) und  
0 bis 70 Teile der Komponente (c)  
und ad 100 Teile Wasser

35

verwendet.

**10.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis zueinander von 1:5 bis 10:1 vorliegen.

40

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

45

**12.** Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktivfarbstoffe verwendet werden, die als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl, Bromacetyl oder Dibrompropionyl enthalten.

**13.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur zwischen 60 und 120°C färbt.

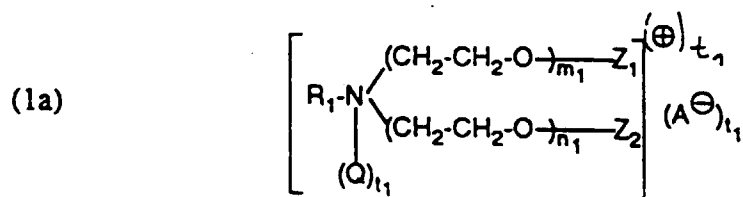
50

**14.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Flottenverhältnis 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:8 bis 1:30 färbt.

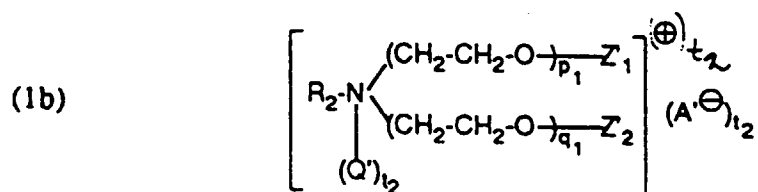
## Claims

55

**1.** A process for producing non-skittery and level dyeings on wool with reactive dyes in the presence of an auxiliary combination, which process comprises dyeing said material with an aqueous liquor comprising at least one reactive dye and an auxiliary combination comprising, as component (a), at least one compound of formula

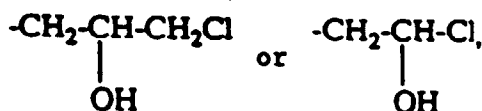


10 and, as component (b), at least one compound of formula



20 wherein

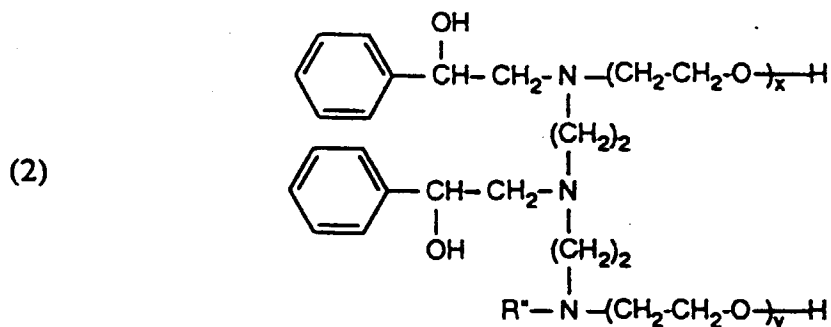
R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently of the other an aliphatic radical of 12 to 24 carbon atoms,  
Q and Q' are each independently of the other C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,



30 A<sup>⊖</sup> and A'<sup>⊖</sup> are an anion,

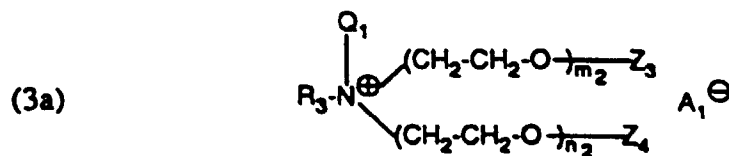
Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> and Z'<sub>2</sub> are each independently of one another hydrogen, SO<sub>3</sub>M or PO<sub>3</sub>M, wherein M is hydrogen, alkali metal or aminonium, t<sub>1</sub> is 0 or 1 and t<sub>2</sub> is 0 or 1 and when t<sub>1</sub> is 0, Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> are hydrogen or one radical from Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> is hydrogen and the other is SO<sub>3</sub>M or PO<sub>3</sub>M, and, when t<sub>2</sub> is 0, Z'<sub>1</sub> and Z'<sub>2</sub> are hydrogen or one radical from Z'<sub>1</sub> and Z'<sub>2</sub> is hydrogen and the other is SO<sub>3</sub>M or PO<sub>3</sub>M, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> and q<sub>1</sub> are integers, the sum of (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) being 2 to 15 and that of (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) being 25 to 200, and finishing the dyeing, irrespective of the depth of shade, at a pH from 4.0 to 5.0.

- 40
2. A process according to claim 1, wherein wool is dyed in light to medium shades.
  3. A process according to either claim 1 or claim 2, wherein the sum of (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) is 5 to 12 and that of (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) is 25 to 100.
  4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the auxiliary combination additionally comprises, as component (c), a nonionic compound of formula

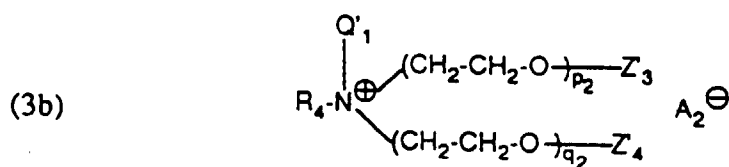


wherein R<sup>n</sup> is an alkyl or alkenyl radical of 12 to 22 carbon atoms, and x and y are integers, the sum of x and y being 80 to 140.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, which comprises the use of an auxiliary combination wherein component (a) is a compound of formula



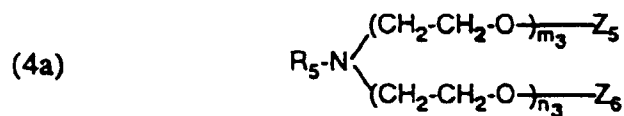
and component (b) is a compound of formula



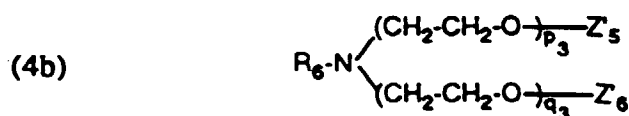
and component (c) is a compound of formula (2), wherein

R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each independently of the other an aliphatic radical of 12 to 24 carbon atoms,  
 Q<sub>1</sub> and Q'<sub>1</sub> are each independently of the other C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>alkyl or -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,  
 Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z'<sub>3</sub> and Z'<sub>4</sub> are each independently of one another hydrogen or SO<sub>3</sub>M,  
 M is hydrogen, alkali metal or ammonium,  
 m<sub>2</sub>, n<sub>2</sub>, p<sub>2</sub> and q<sub>2</sub> are integers, the sum of (m<sub>2</sub>+n<sub>2</sub>) being 2 to 15 and that of (p<sub>2</sub>+q<sub>2</sub>) being 25 to 100, and  
 A<sub>1</sub><sup>⊖</sup> and A<sub>2</sub><sup>⊖</sup> are an anion.

6. A process according to any one of claims 1 to 4, which comprises the use of an auxiliary combination wherein component (a) is a compound of formula



and component (b) is a compound of formula



wherein

R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each independently of the other an aliphatic radical of 12 to 24 carbon atoms,



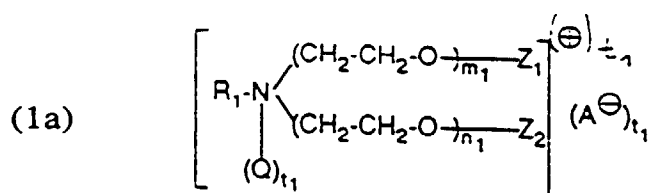
EP 0 442 844 B2

$Z_5$  and  $Z_6$  are hydrogen or one radical from  $Z_5$  and  $Z_6$  is hydrogen and the other is  $SO_3M$ ,  
 $Z'_5$  and  $Z'_6$  are hydrogen or one radical from  $Z'_5$  and  $Z'_6$  is hydrogen and the other is  $SO_3M$ ,  
 $M$  is hydrogen, alkali metal or ammonium, and  
 $m_3, n_3, p_3$  and  $q_3$  are integers, the sum of  $(m_3+n_3)$  being 5 to 12 and that of  $(p_3+q_3)$  being 25 to 100.

- 5
7. A process according to any one of claims 1 to 4, which comprises the use of an auxiliary combination wherein component (a) is a compound of formula (3a) according to claim 5 and wherein component (b) is a compound of formula (4b) according to claim 6.
- 10
8. A process according to any one of claims 1 to 4, which comprises the use of an auxiliary combination wherein component (a) is a compound of formula (3b) according to claim 5 and wherein component (b) is a compound of formula (4a) according to claim 6.
- 15
9. A process according to any one of claims 1 to 8, which comprises the use of an auxiliary combination comprising
- 10 to 80 parts of component (a),  
 5 to 70 parts of component (b) and  
 0 to 70 parts of component (c)  
 and water to make up 100 parts.
- 20
10. A process according to any one of claims 1 to 9, wherein the weight ratio of component (a) to component (b) is from 1:5 to 10:1.
- 25
11. A process according to any one of claims 1 to 10, which comprises the use of reactive dyes which contain at least one sulfo group.
- 30
12. A process according to claim 11, which comprises the use of reactive dyes which contain chloroacetyl, bromoacetyl or dibromopropionyl as reactive substituents.
- 35
13. A process according to any one of claims 1 to 12, wherein dyeing is carried out at a temperature between 60 and 120°C.
14. A process according to any one of claims 1 to 13, wherein dyeing is carried out at a liquor ratio of 1:3 to 1:100, preferably from 1:8 to 1:30.

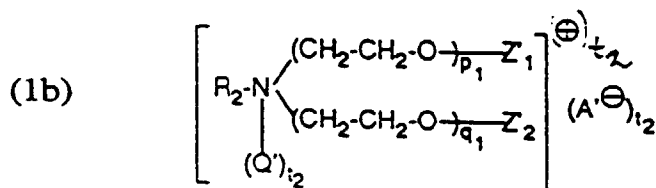
Revendications

- 40
1. Procédé pour teindre uniformément, tant au niveau des fibres qu'au niveau du tissu, de la laine avec des colorants réactifs en présence d'un mélange d'adjuvants, caractérisé en ce que l'on utilise pour la teinture de ces matériaux un bain aqueux contenant au moins un colorant réactif et un mélange d'adjuvants contenant, comme composant (a), au moins un composé de formule



et, comme composant (b), au moins un composant de formule

55



dans laquelle

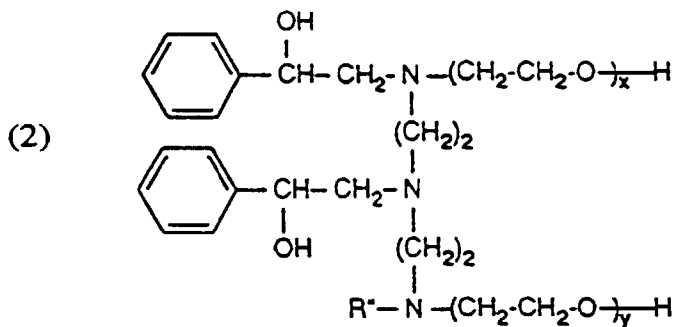
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment un résidu aliphatique comportant de 12 à 24 atomes de carbone, Q et Q' représentent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>1-4</sub>, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl ou -CH<sub>2</sub>-CH(OH)Cl,

A<sup>-</sup> et A<sup>+</sup> représente un anion,

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> et Z'<sub>2</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe SO<sub>3</sub>M ou PO<sub>3</sub>M, M étant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupe ammonium, t<sub>1</sub> est égal à 0 ou 1 et t<sub>2</sub> est égal à 0 ou 1, où, lorsque t<sub>1</sub> est égal à 0, Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un des deux représente un atome d'hydrogène et l'autre un groupe SO<sub>3</sub>M ou PO<sub>3</sub>M, et lorsque t<sub>2</sub> est égal à 0, Z'<sub>1</sub> et Z'<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un des deux représente un atome d'hydrogène et l'autre un groupe SO<sub>3</sub>M ou PO<sub>3</sub>M, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> et q<sub>1</sub> sont des nombres entiers, la somme de (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) étant comprise entre 2 et 15 et la somme de (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) entre 25 et 200,

et la teinture est terminée, indépendamment de l'intensité de couleur, à un pH compris entre 4,0 et 5,0.

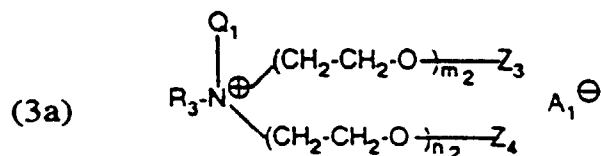
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la laine est teinte en des nuances claires à moyennement foncées.
3. Procédé conforme à une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la somme (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) est comprise entre 5 et 12 et la somme de (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) entre 25 et 100.
4. Procédé conforme à une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange d'adjuvant contient en plus, comme composant (c), un composé non ionogène de formule



dans laquelle R<sup>•</sup> représente un radical alkyle ou alcényle comportant de 12 à 22 atomes de carbone et x et y sont des nombres entiers, la somme de x + y étant comprise entre 80 et 140.

5. Procédé conforme à une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'adjuvants contenant, comme composant (a), un composé de formule

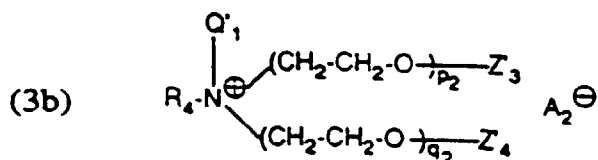
5



10

comme composant (b), un composé de formule

15



20

et, comme composant (c), un composé de formule (2), dans lesquelles  $R_3$  et

$R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre un résidu aliphatique comportant de 12 à 24 atomes de carbone,

$Q_1$  et  $Q'_1$  représentent indépendamment un groupe alkyle en  $C_{1-4}$ , ou un groupe  $-CH_2-CO-NH_2$ ,

25

$Z_3, Z_4, Z'_3$  et  $Z'_4$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe  $SO_3M$ , M étant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupe ammonium,

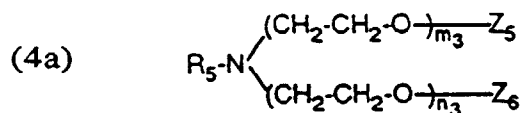
$m_2, n_2, p_2$  et  $q_2$  sont des nombres entiers, la somme de  $(m_2+n_2)$  étant comprise entre 5 et 12 et la somme de  $(p_2+q_2)$  entre 25 et 100, et

$A_1^-$  et  $A_2^-$  représentent un anion.

30

6. Procédé conforme à une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'adjuvants contenant, comme composant (a), un composé de formule

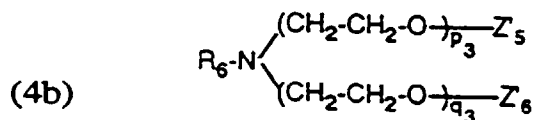
35



40

et, comme composant (b), un composé de formule

45



50

dans lesquelles  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre un résidu aliphatique comportant de 12 à 24 atomes de carbone,  $Z_5$  et  $Z_6$  représentent un atome d'hydrogène ou un des deux représente un atome d'hydrogène et l'autre un groupe  $SO_3M$ ,

$Z'_5$  et  $Z'_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe  $SO_3M$ , M étant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupe ammonium, et

55

$m_3, n_3, p_3$  et  $q_3$  étant des nombres entiers, la somme de  $(m_3+n_3)$  étant comprise entre 5 et 12 et la somme de  $(p_3+q_3)$  étant comprise entre 25 et 100.

7. Procédé conforme à une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'adjuvants

## EP 0 442 844 B2

contenant, comme composant (a), un composé de formule (3a) conforme à la revendication 5 et, comme composant (b), un composé de formule (4b) conforme à la revendication 6.

5 8. Procédé conforme à une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'adjuvants contenant, comme composant (a), un composé de formule (3b) conforme à la revendication 5 et, comme composant (b), un composé de formule (4a) conforme à la revendication 6.

10 9. Procédé conforme à une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange d'adjuvants contenant

de 10 à 80 parties du composant (a),  
de 5 à 70 parties du composant (b) et  
de Q à 70 parties du composant (c) et  
une quantité suffisante d'eau pour arriver à 100 parties.

15 10. Procédé conforme à une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les composants (a) et (b) sont présents en un rapport en poids compris entre 1/5 et 10/1.

20 11. Procédé conforme à une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise des colorants réactifs contenant au moins un groupe sulfo.

12. Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise des colorants réactifs contenant, comme substituants réactifs, des résidus chloroacétyle, bromoacétyle ou dibromopropionyle.

25 13. Procédé conforme à une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on teint à une température comprise entre 60 et 120 °C.

30 14. Procédé conforme à une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on teint avec un rapport de bain compris entre 1/3 et 1/100, de préférence entre 1/8 et 1/30.

35

40

45

50

55