

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 916 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
25.06.2003 Patentblatt 2003/26

(51) Int Cl.⁷: **D06P 1/52, D06P 5/08,**
C08F 8/34, C08F 26/02

(21) Anmeldenummer: **98810430.3**

(22) Anmeldetag: **12.05.1998**

(54) Verfahren zur Behandlung von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien

Process for the treatment of fibrous materials made from natural or synthetic polyamide

Procédé de traitement de matériaux fibreux en polyamide naturel ou synthétique

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

(30) Priorität: **20.05.1997 CH 117197**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

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

(72) Erfinder: **Ouziel, Philippe**
68130 Altkirch (FR)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 685 591 **WO-A-94/08092**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1998, no. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) & JP 09 310288 A (DAISUTAA JAPAN KK; MITSUBISHI CHEM CORP), 2. Dezember 1997 (1997-12-02)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1995, no. 09, 31. Oktober 1995 (1995-10-31) & JP 07 157985 A (NIKKA CHEM CO LTD; OTHERS: 01), 20. Juni 1995 (1995-06-20)

EP 0 879 916 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).

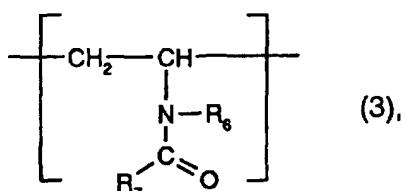
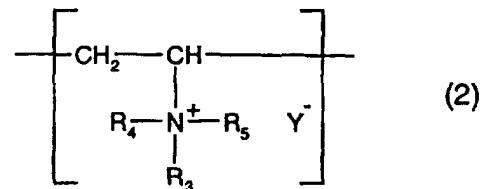
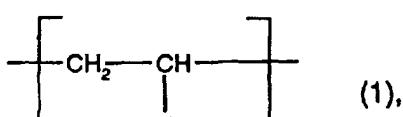
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien zur Verbesserung der Echtheiten.

[0002] Färbungen und Drucke mit Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nassechtheiten, besonders Wasch- und Wäscherechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Polyamidfaser gebunden ist, kann durch wiederholte Waschoperationen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man an den Färbevorgang eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten anschliesst. Die bekannten Fixiermittel weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechtheit auf. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von insbesondere mit anionischen Farbstoffen gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

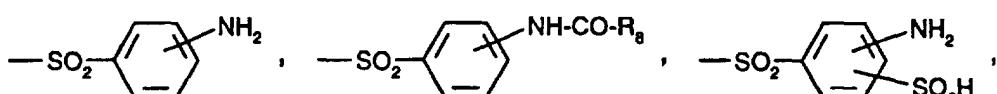
[0003] Es wurde nun gefunden, dass man die Nassechtheiten von beispielsweise Färbungen anionischer Farbstoffe auf Polyamidfasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit bestimmten Homo- oder Copolymeren unterzieht.

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Strukturinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



40
worin

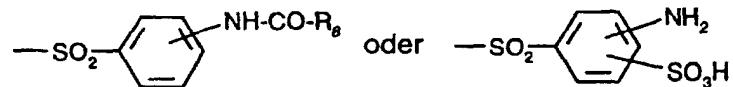
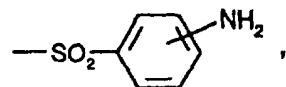
45 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-carbamoyl,



55 Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y- oder -COO-(alk)-T substituiert ist, sind, (alk) einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet, T für Wasserstoff oder für einen Rest -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y- steht, R₈ und R₉ C₁-C₆-Alkyl und Y- ein Anion sind,

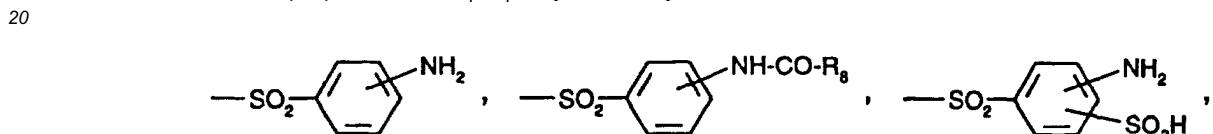
R₅ Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als C₁-C₁₂-Alkylrest angegebenen Bedeutungen hat und
 R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

- 5 [0005] R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als C₁-C₆-Alkylsulfonyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso- oder sec.-Butylsulfonyl, geradkettiges Pentylsulfonyl oder Hexylsulfonyl, vorzugsweise Methylsulfonyl oder Aethylsulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.
- 10 [0006] R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als Phenyl sind unsubstituiert oder beispielsweise durch Halogen, wie z.B. Chlor oder Brom; Hydroxy; Sulfamoyl; Carbamoyl; Sulfo; Carboxy; C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Aethyl; C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Aethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Aethoxy; Amino oder C₂-C₇-Alkanoylamino, vorzugsweise C₂-C₄-Alkanoylamino, wie z.B. Acetylarnino, Propionylarnino oder Butyrylarnino, insbesondere Acetylarnino, substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylring unsubstituiert.
- 15 [0007] Die angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₂-C₇-Alkanoylamino gelten auch für die nachfolgend aufgeführten, entsprechend substituierten Benzoyl- und Phenylsulfonylreste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆.
- 20 [0008] R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als Benzoyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₇-Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Benzoylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino, substituiert. Insbesondere ist der Benzoylrest unsubstituiert.
- 25 [0009] R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als Phenylsulfonyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₇-Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylsulfonylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiert.
- 30 [0010] Als C₁-C₁₂-Alkyl kommen für R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges Petyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl in Betracht, wobei diese Alkylreste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der zuvor genannten Substituenten tragen können. R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ als C₁-C₁₂-Alkyl sind unabhängig voneinander bevorzugt ein gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierter C₁-C₆-Alkylrest und besonders bevorzugt ein gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierter C₁-C₄-Alkylrest. Für R₅ ist der C₁-C₄-Alkylrest bevorzugt unsubstituiert. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als C₁-C₄-Alkylrest wie zuvor genannt substituiert.
- 35 [0011] R₇ als C₁-C₄-Alkyl ist beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, bevorzugt Methyl oder Aethyl und besonders bevorzugt Methyl.
- 40 [0012] R₈ und R₉ C₁-C₆-Alkyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Petyl oder Hexyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Aethyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.
- 45 [0013] Bei Y⁻ kann es sich um ein beliebiges Anion wie beispielsweise Sulfat oder Halogenid handeln. Bevorzugt steht Y⁻ für ein Halogenidanion, beispielsweise für das Bromidion Br⁻ oder insbesondere für das Chloridion Cl⁻.
- 50 [0014] Bei (alk) C₁-C₁₀-Alkylen handelt es sich beispielsweise um Methylen, Aethylen oder um geradkettiges oder verzweigtes Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen oder Decylen. Der Rest (alk) steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen, z.B. für Methylen, 1,1- oder 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder geradkettiges oder verzweigtes Butylen, Pentylen oder Hexylen, und besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkylen.
- 55 [0015] T bedeutet Wasserstoff oder einen Rest -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺Y⁻, worin für R₉ und Y⁻ jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Bevorzugt steht T für Wasserstoff oder einen Rest -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺Y⁻, worin R₉ Methyl oder Aethyl und Y⁻ ein Halogenidanion bedeuten. Besonders bevorzugt bedeutet T einen Rest -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺Y⁻, worin R₉ Methyl oder Aethyl, insbesondere Methyl, und Y⁻ das Bromid- oder Chloridanion bedeuten.
- 60 [0016] Bedeuten die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ im Phenylring durch Amino oder C₂-C₇-Alkanoylamino substituiertes Phenylsulfonyl, so ist die Aminogruppe oder die C₂-C₇-Alkanoylaminogruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sulfogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden.
- 65 [0017] Bedeuten die Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ durch



substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, so ist die Aminogruppe oder die -NH-CO-R₈-Gruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sulfogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden, wobei für R₈ die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

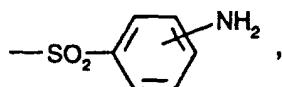
15 [0018] Bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₆-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl,



25 Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺Y⁻ oder -COO-(alk)-T substituiert ist, worin

(alk) C₁-C₄-Alkylen bedeutet,
T die zuvor angegebene Bedeutung hat,
R₈ und R₉ C₁-C₄-Alkyl und
Y⁻ ein Halogenidanion sind.

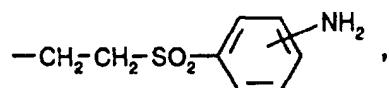
30 [0019] Besonders bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Acetylamino oder Propionylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest -CONH-(CH₂)₁₋₃-T,



Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺Y⁻ oder -COO-(CH₂)₁₋₃-T substituiert ist, worin

45 T die zuvor angegebene Bedeutung hat,
R₉ Methyl oder Aethyl und
Y⁻ ein Halogenidanion sind.

50 [0020] Ganz besonders bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl,



(R₉)₂N-C₁-C₃-Alky Y⁻(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel

-CH₂-CH(OH)-(CH₂)₁₋₂-T, (4a)

5

-CH₂-CH(R₁₀)-COO-(CH₂)₁₋₃-T, (4b)

10 oder

10

-CH₂-CH(R₁₀)-CONH-(CH₂)₁₋₃-T (4c),

15 worin

15

T Wasserstoff, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺Y⁻,

R₉ Methyl oder Aethyl,

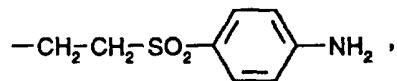
R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion sind.

20

[0021] Besonders wichtig sind für R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je die Bedeutungen Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,

25



30

-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻, worin

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

[0022] Ganz besonders wichtig für R₂ und R₄ ist die Bedeutung Wasserstoff.

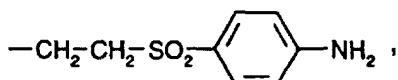
[0023] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben R₁, R₃ und R₆ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen und bedeuten nicht Wasserstoff.

35

[0024] R₅ ist bevorzugt Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl.

[0025] Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind Homo- oder Copolymere, worin R₁, R₃ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,

40



45

-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻ bedeuten,

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist,

R₂ und R₄ Wasserstoff bedeuten und

50 R₅ Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl ist.

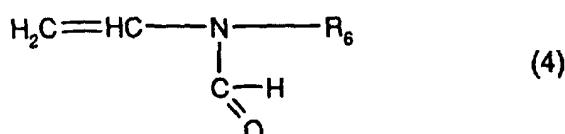
[0026] Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Homo- oder Copolymere bevorzugt, welche wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) enthalten, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und Y⁻ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

[0027] Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin die Bedeutungen von R₁, R₃ und R₆ identisch sind,

und R_2 und R_4 identische Bedeutungen haben, können hergestellt werden, z.B. indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere polymerisiert, anschliessend hydrolysiert und die freien Aminogruppen des erhaltenen Homo- oder Copolymers einer Alkylierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid R_1-X_1 und gegebenenfalls R_2-X_2 und R_5-X_5 , worin R_1 , R_2 und R_5 jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und X_1 , X_2 und X_5 unabhängig voneinander je ein Halogenid anion, vorzugsweise je das Bromid- oder Chloridion, darstellen, unterwirft. Anstelle der Alkylierungsreaktion mit einem geeigneten Alkylhalogenid kommt auch die Umsetzung der Aminogruppen des Homo- oder Copolymers mit einem geeigneten Epoxid oder mit einer doppelbindungs-haltigen ungesättigten Verbindung in Frage.

[0028] Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthalten wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin R_2 , R_4 , R_5 und R_7 Wasserstoff sind und die Bedeutungen von R_1 , R_3 und R_6 identisch sind, können vorteilhaft auch hergestellt werden, indem man eine geeignete Vinylformamido-Verbindung, die z.B. der Formel (4)



20 entspricht und worin R_6 die zuvor angegebene Bedeutung hat, polymerisiert und anschliessend sauer oder alkalisch hydrolysiert.

[0029] Handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren um ein Copolymer, so kommen z.B. die folgenden copolymerisierbaren Monomere in Frage: Allylamin- oder Diallylamin-Derivate wie z.B. Diallylamin, N-Methylallylamin, N-Ethyldiallylamin, N,N-Dimethylallylaminiumchlorid; Monomere mit Carboxylfunktion, z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure, β -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure oder Allylbernsteinsäure; oder stickstoffhaltige und nicht-ionische Comonomere, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkylvinylketon, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl-(meth)acrylamid, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkoxy-(meth)acrylate, oder N, N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkylamino- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

[0030] Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl-(meth)acrylamid oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkylamino- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

[0031] Besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-(meth)acrylamid.

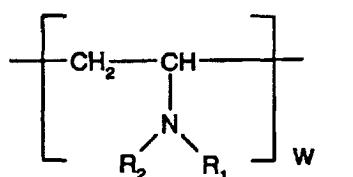
[0032] Ganz besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-(meth)acrylamid.

[0033] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

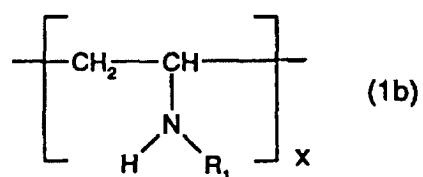
(i) Homo- oder Copolymere enthaltend 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)

[0034]

5



(1a) und

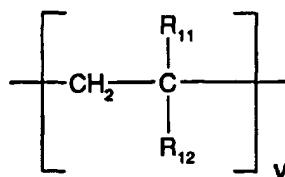


(1b)

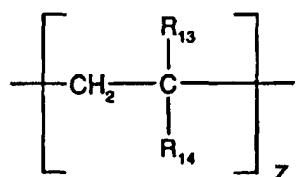
10

und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)

15



(5) und



(6),

20

, worin

25

R_1 und R_2 die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und

R_{12} und R_{14} unabhängig voneinander je 2-Pyrrolidon-1-yl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, Imidazol-1-yl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH

30

(CH₃) oder -CO-N(CH₃)₂ sind und

w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

35

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$$

die Bedingung, $Q = 0,05$ bis 1 gilt.

40 [0035] Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (1a), (1b), (5) und (6).

45 [0036] Bevorzugt bedeuten R_1 und R_2 in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl, (R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl, Y-(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



(4a)

50 -CH₂-CH(R₁₀)-COO-(CH₂)₁₋₃-T,

(4b)

oder

55 -CH₂-CH(R₁₀)-CONH-(CH₂)₁₋₃-T

(4c),

worin

T Wasserstoff, $-N(R_9)_2$ oder $-N(R_9)_3^+Y^-$,
 R₉ Methyl oder Aethyl,
 R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und
 Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion sind.

5 [0037] Besonders bevorzugt bedeuten R₁ und R₂ in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unabhängig voneinander je Wasserstoff, $-CH_2-CH_2-COO-(CH_2)_{1-2}-CH_3$, $-CH_2-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-CN$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ oder $-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 Y^-$, worin Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

10 Ganz besonders bevorzugt haben R₁ und R₂ in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren identische Bedeutungen.

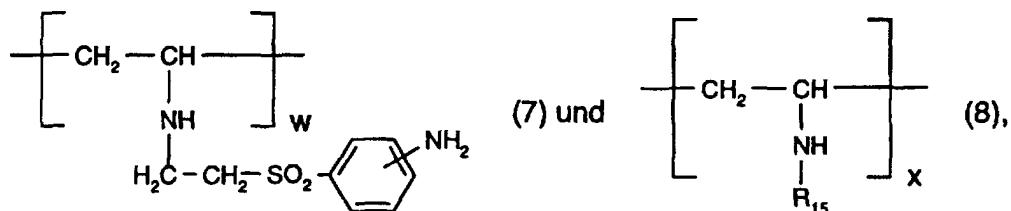
15 [0038] In einer wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, Q = 0,2 bis 1, gilt.

20 [0039] In einer besonders wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 40 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 60 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, Q = 0,4 bis 1, gilt.

25 [0040] Bedeutet w der unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren die Zahl 0, so sind Copolymeren bevorzugt, die 20 bis 80 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (1b) und 80 bis 20 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthalten, wobei für den Quotienten Q die Bedingung, Q = 0,2 bis 0,8, gilt.

(ii) Homo- oder Copolymeren enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)

25 [0041]



worin

40 R₁₅ Phenyl oder gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylarnino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl bedeutet; bevorzugt Copolymeren enthaltend 1 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), worin R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander je die zuvor unter (i) genannten Bedeutungen haben und w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind,

45 wobei für den Quotienten

50

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$$

die Bedingung gilt, Q = 0,01 bis 0,5.

55 [0042] Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (7), (8), (5) und (6).

[0043] Bevorzugt enthalten die zuvor unter (ii) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren 1 bis 25 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 75 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, Q = 0,01 bis 0,25, gilt.

[0044] Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere als Fixiermittel verwendet werden.

[0045] Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000 und insbesondere 5 000 bis 200 000 auf.

5 [0046] Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Homo- oder Copolymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten der Formel (7) enthalten. Die erfindungsgemäßen Polymere können wie zuvor beschrieben hergestellt werden.

10 [0047] Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere bzw. der erfindungsgemäßen Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (7), erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azooverbindung, z.B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Schliesst sich an die Polymerisation ein Hydrolyseschritt an, so erfolgt dieser unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen. Im Fall einer sauren Hydrolyse erhält man vorwiegend Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (2), worin R₅ Wasserstoff bedeutet.

15 [0048] Das erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, eingesetzt.

20 [0049] Die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemäss Verfahren aus, indem man zunächst das Polyamidfasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Polyamidfasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden. Die Nachfixierung erfolgt in der Regel in frischer Flotte. Sie ist aber auch direkt im Färbebad durchführbar, sofern das Färbebad am Ende weitgehend ausgezogen und noch genügend sauer ist. Im Anschluss an die Fixierung wird in der Regel mit Wasser kurz kalt gespült.

25 [0050] Als Polyamidfasermaterial kommt natürliches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Wolle oder Seide, oder synthetisches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6,6, oder Fasermischungen wie z.B. Wolle/Celulose- oder Polyamid/Cellulose-Mischfasern oder Polyamid/Wolle-Mischfasern in Betracht.

30 [0051] Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

35 [0052] Die Färbungen erfolgen beispielsweise mit anionischen Farbstoffen, wobei alle üblichen anionischen Farbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Acid Dyes" oder in den Patentschriften US-A-5,725,606, US-A-5,691,459, US-A-5,650,497, US-A-5,630,851, US-A-5,527,889, US-A-5,234,467, US-A-5,131,919, US-A-5,094,665, US-A-5,092,905 und US-A-2,844,597 beschrieben sind, in Frage kommen.

40 [0053] Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Formazanfarbstoffe.

[0054] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

45 [0055] Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kaliumoder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triäthanolamins genannt.

[0056] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe können weitere Zusätze, wie z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

50 [0057] Das Färben des Polyamidfasermaterials mit anionischen Farbstoffen kann gemäss den für diese Farbstoffe üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt werden. Die Färbefflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischäummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestaurüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginat und Celluloseäther, enthalten.

55 [0058] Die Mengen, in denen anionische Farbstoffe in den Färbebaden oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

[0059] Vorzugsweise erfolgt das Färben mit anionischen Farbstoffen bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere 4 bis 7. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 70 bis 110°C, insbesondere 80 bis 105°C.

[0060] Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:5 bis 1:40.

[0061] Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

[0062] Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 80°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 10 bis 60 Minuten betragen und vorzugsweise 15 bis 40 Minuten betragen, wobei auch für dunkle Farbtöne, wie z.B. Schwarzfärbungen 15 Minuten bei 75°C ausreichend sind. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 5 bis 7 und insbesondere bei 4,5 bis 6.

[0063] Die Flotte kann außer dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

[0064] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

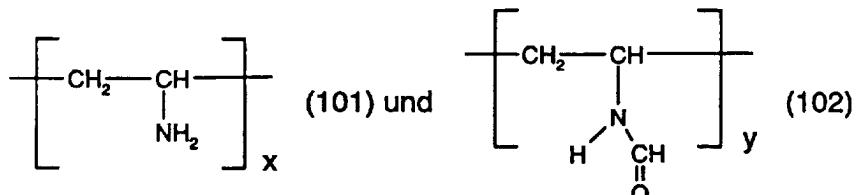
[0065] Man erhält nach dem erfundungsgemäßen Verfahren Färbungen oder Drucke von Farbstoffen, z.B. anionischen Farbstoffen, auf Polyamidfasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Ozonechtheit und der Naschechtheiten, wie z.B. der Wasch- und Wasserechtheiten und insbesondere der Chlorechtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechtheiten negativ beeinflusst werden. Außerdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung. Auf bedrucktem Polyamidfasermaterial wird die Anschmutzung des Weissfonds verhindert.

[0066] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Herstellungsbeispiele

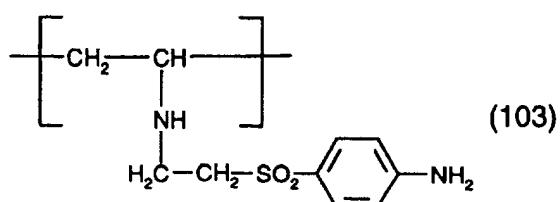
[0067] Beispiel 1: 60 Teile Vinylformamid und 60 Teile entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,8 Teilen Natriumpersulfat in 12 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschließend lässt man 6 Stunden bei 75°C nachpolymerisieren. Dann wird eine Lösung aus 83 Teilen 37%ige Salzsäure in 90 Teilen Wasser zugegeben und 4 Stunden lang bei ca. 80°C geheizt.

Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält, wobei der Wert Q ($x/x+y$) etwa 0,8 beträgt.

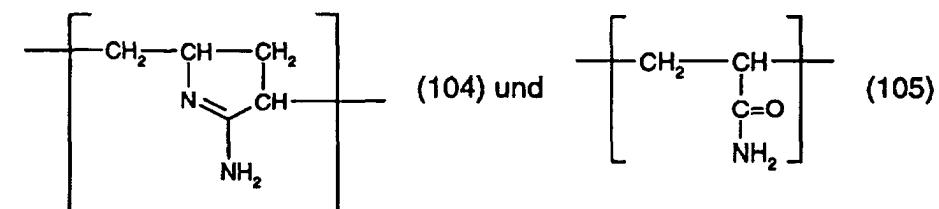
[0068] Beispiel 2: 135 Teile einer 17,5%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid und 2,4 Teilen Vinylsulfonyl-4-aminobenzol wird 2 Stunden bei ca. 70°C erhitzt. Nach Einstellung des pH auf 6 und eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



enthält und eine Viskosität von 2530 cP aufweist.

[0069] Beispiel 3: 21,3 Teile Vinylformamid, 15,9 Teile Acrylnitril, 15,9 Teile einer 30%igen Acrylamidlösung und 145 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,45 Teilen Azobis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 29,5 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln

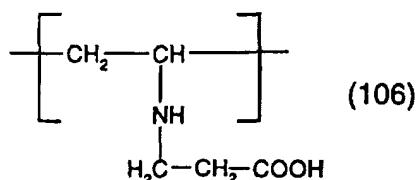
5



enthält.

[0070] Beispiel 4: 14,2 Teile Vinylformamid, 11,4 Teile 3-(N-Vinylformamido)propionsäureethylester und 50 Teile 20 Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 0,5 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 6 Stunden bei 70°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe einer Lösung aus 27 Teilen 37%ige Salzsäure in 40 Teilen Wasser wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine 25 leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und

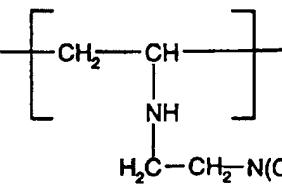
25

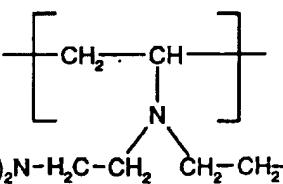


35 enthält.

[0071] Beispiel 5: 111 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit 40 einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,2 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung aus 58 Teilen 1-Chlor-2-dimethylaminoethanhydrochlorid und 75 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 45 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert, die Salze fitriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),

45

50 

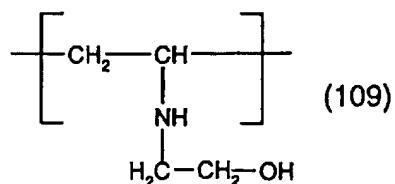
(107) und 

(108)

enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

[0072] Beispiel 6: 150 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 55 einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 3 Stunden 23,3 Teile Chlorethanol zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert und das Polymer in Aceton gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches

im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und

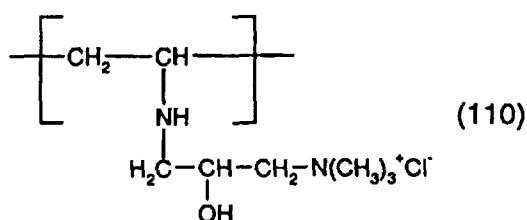


10

enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

[0073] Beispiel 7: 100 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Anschliessend tropft man bei ca. 75°C innerhalb von 1 Stunde eine Lösung aus 42,6 Teilen 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid in 42,6 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 4 Stunden bei ca. 80°C wird einen pH-Wert auf 2 gestellt. Die Lösung wird teilweise aufkonzentriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und

20

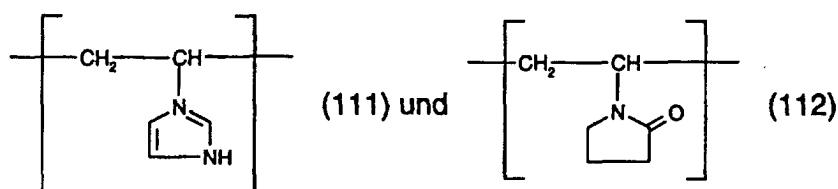


25

enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

[0074] Beispiel 8: 25,6 Teile Vinylformamid, 20 Teile Vinypyrrolidon, 16,9 Teile Vinylimidazol und 238 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,6 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 53 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 20%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),

35

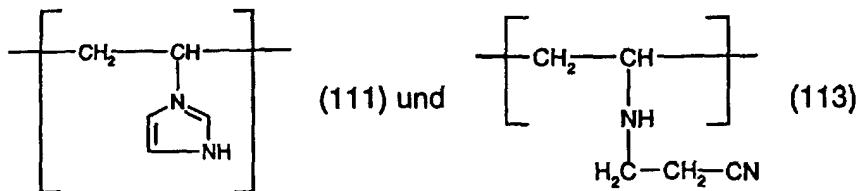


enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

[0075] Beispiel 9: 40 Teile 3-(N-vinylformamido)-propionitril, 10,1 Teile Vinylimidazol und 82 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt.

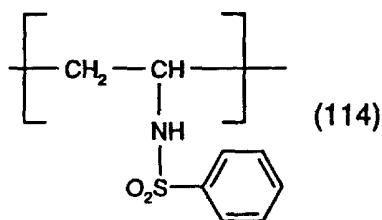
[0076] Dann wird eine Lösung von 0,95 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 42,3 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 5 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln

55



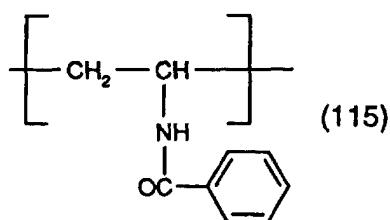
10 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

[0077] Beispiel 10: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 3,6 Teilen Benzolsulfochlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



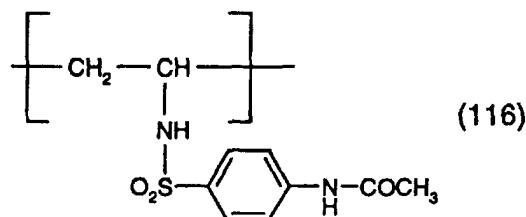
enthält.

[0078] Beispiel 11: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 2,8 Teilen Benzoylchlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



enthält.

[0079] Beispiel 12: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 10 neutralisiert. Nach Zugabe von 60 Teilen Tetrahydrofuran werden 3,1 Teile 4-Acetaminobenzolsulfochlorid innerhalb von 5-10 Minuten zugegeben. Der pH-Wert wird konstant bei 10 gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, mittelviskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



10

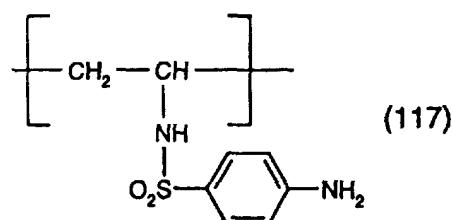
enthält.

[0080] Beispiel 13: 75 Teile der Polymerlösung aus Beispiel 12 werden mit 80 Teilen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 13,2 Teilen 37%iger Salzsäure wird 6 Stunden lang bei 95°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird die Polymerlösung entsalzt und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und

15

20

25



enthält.

[0081] Beispiel 14: 80 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 30 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid wird auf 70°C geheizt. Dann wird innerhalb von 5 - 10 Minuten eine bis pH 4,5 neutralisierte Lösung aus 3,5 Teilen β -Sulfatoethylsulfonyl-4-aminobenzol und 8 Teilen Wasser zugetropft. Der pH wird bei 9,5 konstant gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine klare, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und (103) enthält und eine Viskosität von 1600 cP aufweist.

30

35

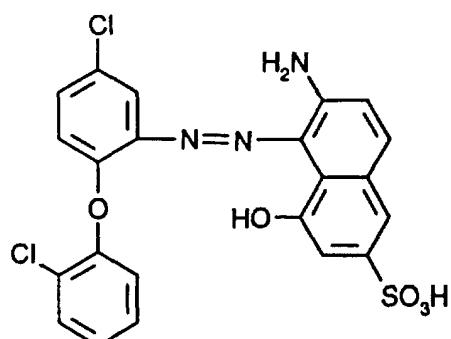
Anwendungsbeispiele

[0082] Beispiel 15: 100 g eines Polyamid 6.6 Textur-Tricot mit einem m^2 -Gewicht von 235 g werden auf einem Laborhaspel mit einem Flottenverhältnis 1:20, mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisiermittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte mit Essigsäure zunächst auf pH 5 eingestellt, auf 50°C aufgeheizt und das Polyamid-Tricot 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 3,0 g/l des Farbstoffs der Formel

40

50

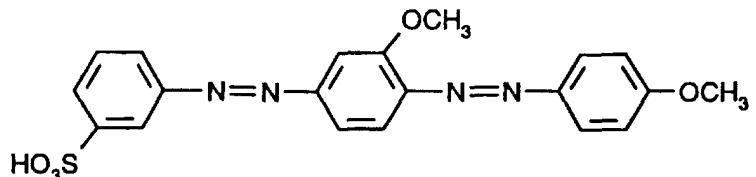
55



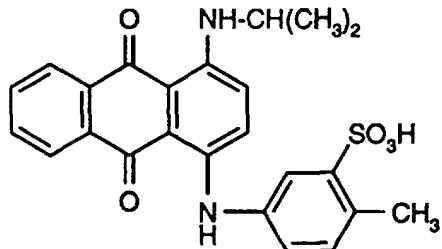
zugesetzt und das Bad weitere 5 Minuten bei 50°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird der Polyamid-Tricot 60 Minuten behandelt. Anschliessend wird das Polyamid-Tricot mit kaltem Wasser gespült und mit einem frischen Bad, welches 3.0 g/l der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 enthält mit einem Flottenverhältnis 1:20 nachbehandelt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt und das gefärbte Polyamid-Tricot bei 25°C in die Fixierflotte eingebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Danach erhöht man die Badtemperatur innerhalb von 20 Minuten auf 75°C und hält diese Temperatur weitere 15 Minuten. Das gefärbte und nachfixierte Polyamid-Tricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Naschtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik.

[0083] Verfährt man wie in Beispiel 15 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäss einem der Beispiele 2 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6.6 Textur-Tricot mit verbesserten Naschtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik, erhalten.

[0084] Beispiel 16: 100 g eines Polyamid 6 Webtricot mit einem m²-Gewicht von 120 g werden auf einem Labor-Jet mit einem Flottenverhältnis 1:10 mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisiermittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt, auf 40°C aufgeheizt und das Webtricot 15 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 0,6 g/l des Farbstoffs der Formel



und 1,2 g/l des Farbstoffs der Formel

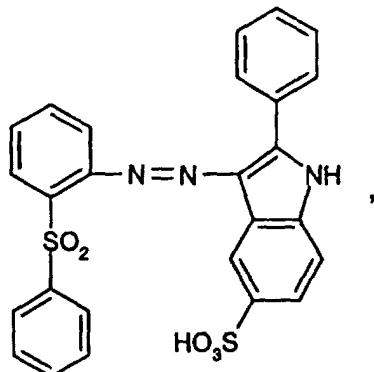


40 zugesetzt und das Bad weitere 5 Minuten bei 40°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird das Webtricot 60 Minuten behandelt. Danach kühlte man die Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 50°C ab. Zur Fixierung werden 1,5 g/l der Polymerlösung gemäss Beispiel 2 direkt ins ausgezogene Färbebad gegeben und die Flotte mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Anschliessend wird die Temperatur der Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 80°C erhöht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das gefärbte und nachfixierte Webtricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Naschtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik.

45 **[0085]** Verfährt man wie in Beispiel 16 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäss Beispiel 2 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäss einem der Beispiele 1 und 3 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6 Webtricot mit verbesserten Naschtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechnik, erhalten.

50 **[0086]** Beispiel 17: Ein Färbebad enthaltend 600 Teile Wasser, 0,0108 Teile eines Farbstoffs der Formel

5



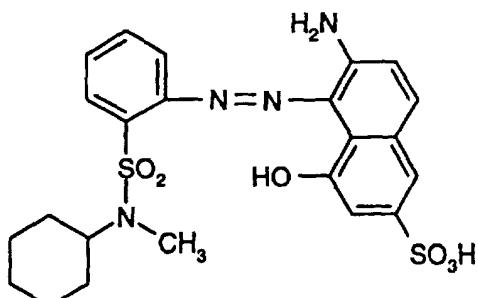
10

15

0,0135 Teile eines Farbstoffs der Formel

20

25

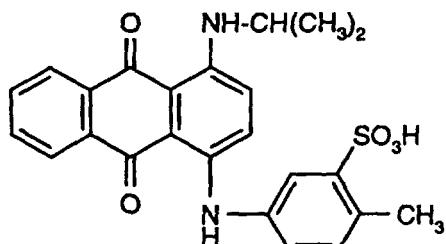


30

und 0,033 Teile eines Farbstoffs der Formel

35

40



45 wird mit 0,72 Teilen Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat und 0,6 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat auf einen pH von 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Teilen Polyamidteppichgewebe (Polyamid 6) ein. Die Temperatur wird gleichmässig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschliessend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der grau gefärbte Teppich wird danach gespült. Das gefärbte Teppichgewebe wird in einem frischen Bad aus 600 Teilen Wasser, 3 Teilen der Polymerlösung gemäss Beispiel 2, 0,6 Teilen Natriumacetat und 0,7 Teilen Essigsäure bei einem pH von 4,5 und einer Temperatur von 75°C 15 Minuten nachbehandelt. Das Teppichgewebe wird anschliessend gespült und getrocknet. Die Ozonechtheit der erhaltenen Färbung wird nach der Prüfvorschrift ISO 105-G03 durchgeführt. Der Vergleich des nachbehandelten Teppichgewebes mit einem Teppichgewebe, das nicht nachbehandelt wurde, zeigt eine deutliche Erhöhung der Ozonbeständigkeit des nachbehandelten Teppichgewebes.

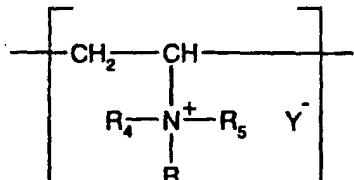
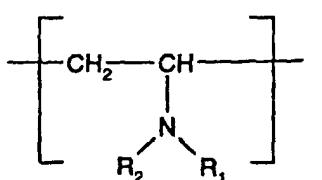
55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch

gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)

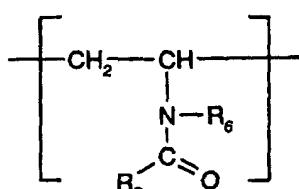
5



10

und

15

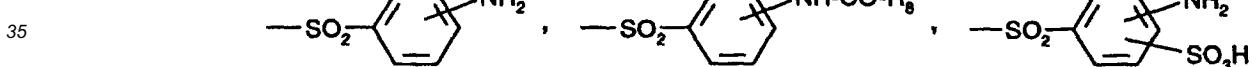


20

25

worin

30 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N, N-Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl,

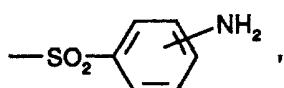


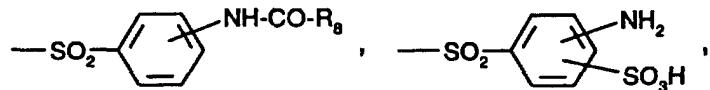
40 Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y⁻ oder -COO-(alk)-T substituiert ist, sind, (alk) einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkylenrest bedeutet,
 45 T für Wasserstoff oder für einen Rest -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y⁻ steht,
 R₈ und R₉ C₁-C₆-Alkyl und
 Y⁻ ein Anion sind,
 R₅ Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ als C₁-C₁₂-Alkylrest angegebenen Bedeutungen hat und
 R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

50 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₆-Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl,

55





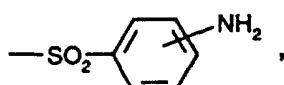
5 Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺Y⁻ oder -COO-(alk)-T substituiert ist, worin (alk) C₁-C₄-Alkylen bedeutet,

10 T die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

15 R₈ und R₉ C₁-C₄-Alkyl und

Y⁻ ein Halogenididanion sind.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Acetylamino oder Propionylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₄-Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest -CONH-(CH₂)₁₋₃-T,



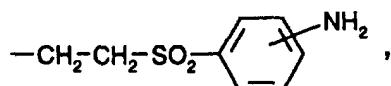
20 Amino oder einen Rest -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺Y⁻ oder -COO-(CH₂)₁₋₃-T substituiert ist, worin

25 T die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

R₉ Methyl oder Aethyl und

Y⁻ ein Halogenididanion sind.

- 30 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl,



35 40 (R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl, Y⁻(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



45 oder



50 worin bedeuten, worin

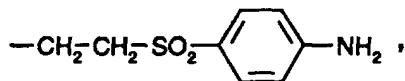
55 T Wasserstoff, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺Y⁻,

R₉ Methyl oder Aethyl,

R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion sind.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,

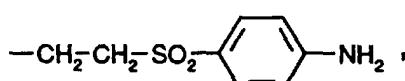


-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻ bedeuten, worin Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

15. 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₂ und R₄ Wasserstoff bedeuten.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₅ Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

20. 8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** R₁, R₃ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,

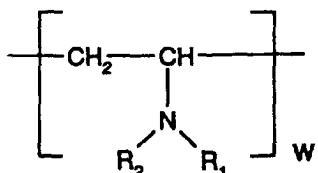


30. -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻ bedeuten, worin

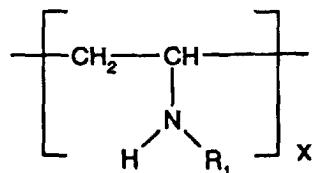
Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist, und R₂ und R₄ Wasserstoff bedeuten, und R₅ Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl ist.

35. 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) aufweist, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und Y⁻ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

40. 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)

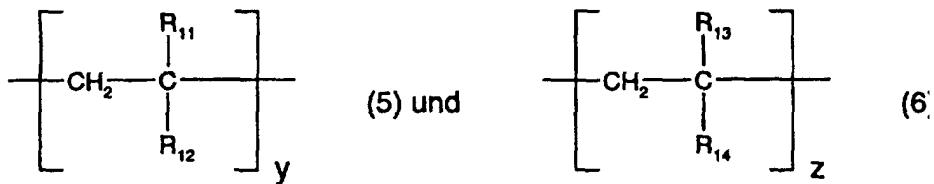


(1a) und



(1b)

50. und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)



10 enthält,

worin R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

15 R₁₁ und R₁₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und

R₁₂ und R₁₄ unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, Imidazolyl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH(CH₃) oder -CO-N(CH₃)₂ sind und

w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z}$$

20 die Bedingung gilt, Q = 0,05 bis 1.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass

25 R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl, (R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl, Y⁻(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



worin bedeuten, worin

45 T Wasserstoff, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺ Y⁻,

R₉ Methyl oder Aethyl,

R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion sind.

50 45 12. Verfahren gemäss Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN, -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃

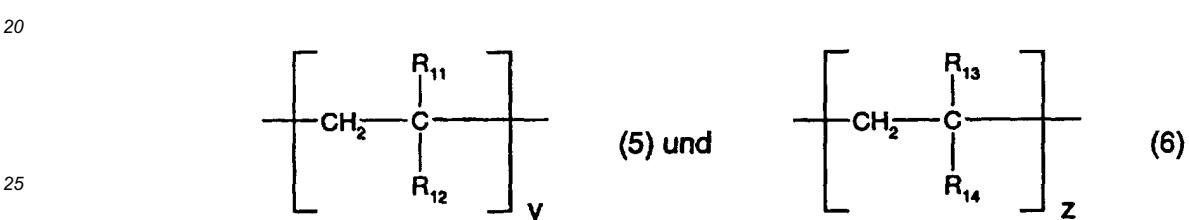
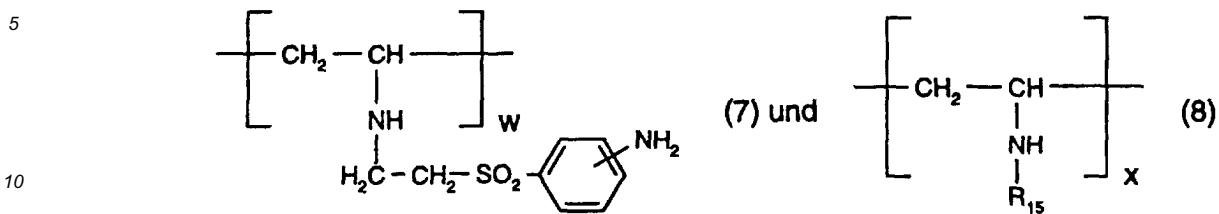
55 Y⁻ bedeuten, worin

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ identische Bedeutungen haben.

55 14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthält, wobei für Q die Bedingung gilt, Q = 0,2 bis 1.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)



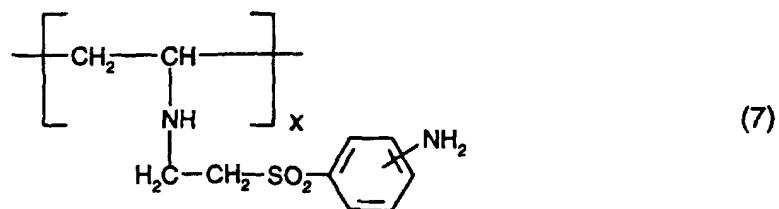
handelt, worin

30 R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und
 R_{12} und R_{14} unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO,
-NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, Imidazolyl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂,
-CO-NH(CH₃) oder -CO-N(CH₃)₂ sind und
w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$$

40 die Bedingung gilt, $Q = 0,01$ bis $0,5$.

- 40
- 45
- 50
- 55
17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 200 000, aufweist.
18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.
19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.
20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.
21. Homo- oder Copolymer, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Struktureinheiten der Formel (7)



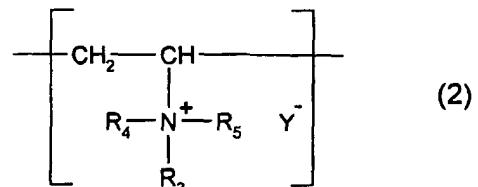
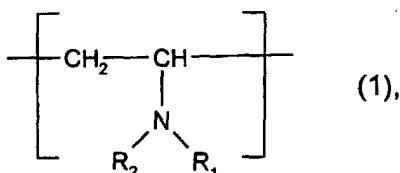
10 enthalten.

22. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen und Drucken auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

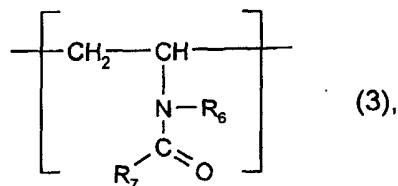
15

Claims

20 1. A method of fixing dyes on natural or synthetic polyamide fibre materials, wherein the fibre material is treated, before, during or after dyeing, with a liquor comprising a homo- or co-polymer having structural repeating units of at least one of formulae (1), (2) and (3)

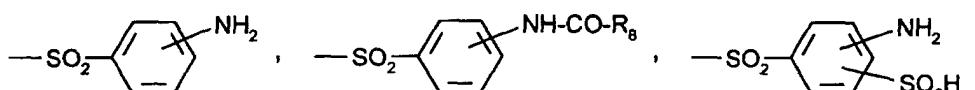


30 and



40 wherein

45 R₁, R₂, R₃, R₄ and R₆ are each independently of the others hydrogen; C₁-C₆alkylsulfonyl; unsubstituted or substituted phenyl; benzoyl or phenylsulfonyl each unsubstituted or substituted in the phenyl ring; or a C₁-C₁₂alkyl radical that is unsubstituted or substituted by hydroxy, carboxy, cyano, carbamoyl, a radical -CONH-(alk)-T, N,N-di-C₁-C₄alkylcarbamoyl,



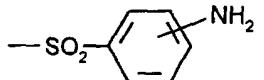
amino or by a radical -NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y⁻ or -COO-(alk)-T,

55 (alk) is a straight-chain or branched C₁-C₁₀alkylene radical,
T is hydrogen or a radical -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)₂ or -N(R₉)₃⁺ Y⁻,
R₈ and R₉ are C₁-C₆alkyl and
Y⁻ is an anion,

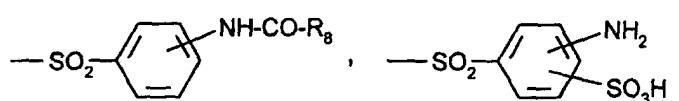
R_5 is hydrogen or benzyl or has one of the meanings indicated above for R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_6 as a C_1 - C_{12} alkyl radical, and R_7 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl.

- 5 2. A method according to claim 1, wherein
 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_6 are each independently of the others hydrogen; phenyl that is unsubstituted or substituted by halogen, sulfo, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino or by C_2 - C_4 - alkanoylamino; benzoyl or phenylsulfonyl each unsubstituted or substituted in the phenyl ring by halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino or by C_2 - C_4 alkanoylamino; or a C_1 - C_6 alkyl radical that is unsubstituted or substituted by hydroxy, carboxy, cyano, carbamoyl, a radical $-CONH-(alk)-T$, N,N -di- C_1 - C_4 alkylcarbamoyl,

15



20



amino or by a radical $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$ or $-COO-(alk)-T$, wherein

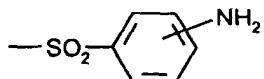
25 (alk) is C_1 - C_4 alkylene,
 T is as defined in claim 1,
 R_8 and R_9 are C_1 - C_4 alkyl and
 Y^- is a halide anion.

- 30 3. A method according to claim 1 or 2, wherein

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_6 are each independently of the others hydrogen; phenyl that is unsubstituted or substituted by halogen, C_1 - C_4 alkyl or by C_1 - C_4 alkoxy; benzoyl or phenylsulfonyl each unsubstituted or substituted in the phenyl ring by C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino, acetyl amino or by propionyl amino; or a C_1 - C_4 alkyl radical that is unsubstituted or substituted by hydroxy, carboxy, cyano, a radical $-CONH-(CH_2)_{1-3}-T$,

35

40



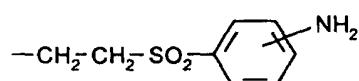
amino or by a radical $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$ or $-COO-(CH_2)_{1-3}-T$, wherein

T is as defined in claim 1,
 R_9 is methyl or ethyl and
 Y^- is a halide anion.

- 45 4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_6 are each independently of the others hydrogen; phenyl; benzoyl or phenylsulfonyl each unsubstituted or substituted in the phenyl ring by methyl, ethyl, amino or by acetyl amino; methyl; ethyl; hy-
50 droxy- C_1 - C_2 alkyl; carboxy- C_1 - C_2 alkyl; cyano- C_1 - C_3 alkyl;

55



$(R_9)_2N-C_1-C_3$ alkyl; $Y^-(R_9)_3N^+-C_1-C_3$ alkyl; or a radical of formula

5 -CH₂-CH(OH)-(CH₂)₁₋₂-T, (4a)

10 -CH₂-CH(R₁₀)-COO-(CH₂)₁₋₃-T, (4b)

15 or

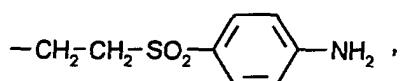
10 -CH₂-CH(R₁₀)-CONH-(CH₂)₁₋₃-T (4c),

wherein

15 T is hydrogen, -N(R₉)₂ or -N(R₉)₃⁺Y⁻,
 R₉ is methyl or ethyl,
 R₁₀ is hydrogen or methyl and
 Y⁻ is a bromide or chloride anion.

20 5. A method according to any one of claims 1 to 4, wherein

R₁, R₂, R₃, R₄ and R₆ are each independently of the others hydrogen, benzoyl, phenylsulfonyl, 4-aminophenylsulfonyl, 4-acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



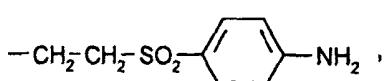
30 -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ or -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻, wherein
 Y⁻ is a bromide or chloride anion.

35 6. A method according to any one of claims 1 to 5, wherein
 R₂ and R₄ are hydrogen.

7. A method according to claim 1, wherein
 R₅ is hydrogen, benzyl or C₁-C₄alkyl.

40 8. A method according to any one of claims 1 to 7, wherein

R₁, R₃ and R₆ are each independently of the others hydrogen, benzoyl, phenylsulfonyl, 4-aminophenylsulfonyl, 4-acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ or -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻, wherein

50 Y⁻ is a bromide or chloride anion, and
 R₂ and R₄ are hydrogen, and
 R₅ is hydrogen, benzyl or C₁-C₄alkyl.

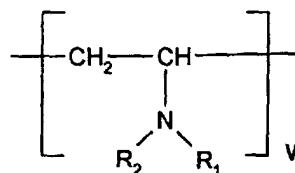
9. A method according to any one of claims 1 to 8, wherein

55 the homo- or co-polymer comprises structural repeating units of at least one of formulae (1) and (2), wherein
 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and Y⁻ are as defined in claim 1.

10. A method according to any one of claims 1 to 6, 8 and 9, wherein the homo- or co-polymer contains from 5 to 100

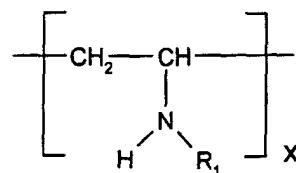
mol % structural repeating units of formulae (1a) and (1b)

5



(1a) and

10

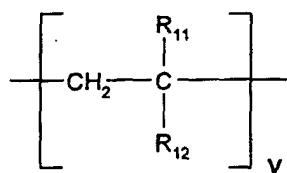


(1b)

10

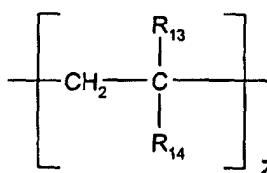
and from 95 to 0 mol % structural repeating units of formulae (5) and (6)

15



(5) and

20



(6),

wherein

R₁ and R₂ are as defined in claim 1,

25

R₁₁ and R₁₃ are each independently of the other hydrogen or methyl and

R₁₂ and R₁₄ are each independently of the other pyrrolidonyl, amino, N-methylamino, N-ethylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, imidazolyl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH(CH₃) or -CO-N(CH₃)₂ and

30

w, x, y and z are integers equal to or greater than 1 or are the number 0, the condition Q = from 0.05 to 1 applying to the quotient

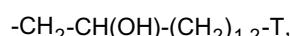
$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z}$$

35

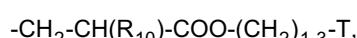
11. A method according to claim 10, wherein

R₁ and R₂ are each independently of the other hydrogen, methyl, ethyl, hydroxy-C₁-C₂alkyl, carboxy-C₁-C₂alkyl, cyano-C₁-C₃alkyl, (R₉)₂N-C₁-C₃alkyl, Y-(R₉)₃N⁺-C₁-C₃alkyl, or a radical of formula

40



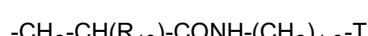
(4a)



(4b)

45

or



(4c),

50

wherein

T is hydrogen, -N(R₉)₂ or -N(R₉)₃⁺Y⁻,

R₉ is methyl or ethyl,

55

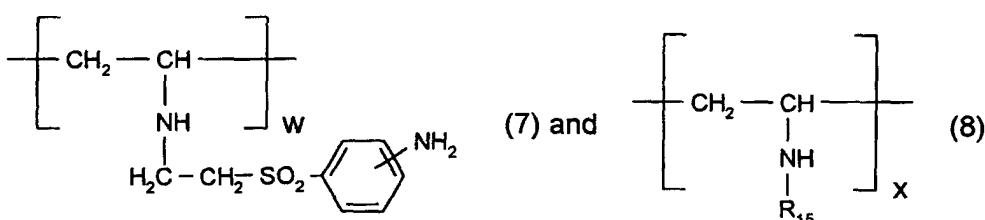
R₁₀ is hydrogen or methyl and

Y⁻ is a bromide or chloride anion.

12. A method according to claim 10 or 11, wherein

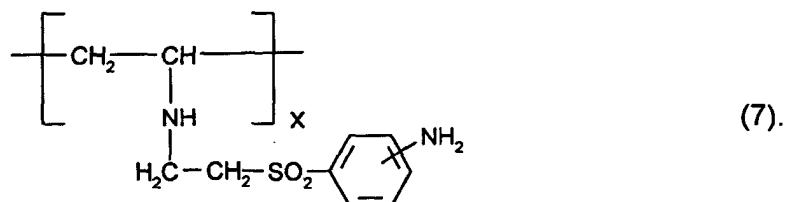
R_1 and R_2 are each independently of the other hydrogen, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-(\text{CH}_2)_{1-2}\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ or $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Y}^-$ wherein Y^- is a bromide or chloride anion.

- 5 13. A method according to any one of claims 10 to 12, wherein
 R_1 and R_2 have identical meanings.
- 10 14. A method according to any one of claims 10 to 13, wherein the homo- or co-polymer contains from 20 to 100 mol % structural repeating units of formulae (1a) and (1b) and from 80 to 0 mol % structural repeating units of formulae (5) and (6), the condition $Q =$ from 0.2 to 1 applying to Q.
- 15 15. A method according to any one of claims 1 to 6, 8 and 9, wherein the homo- or copolymer comprises structural repeating units of at least one of formulae (7) and (8)



20. A method according to any one of claims 1 to 19, wherein the treatment with the liquor comprising the homo- or co-polymer is carried out in accordance with the exhaust process.

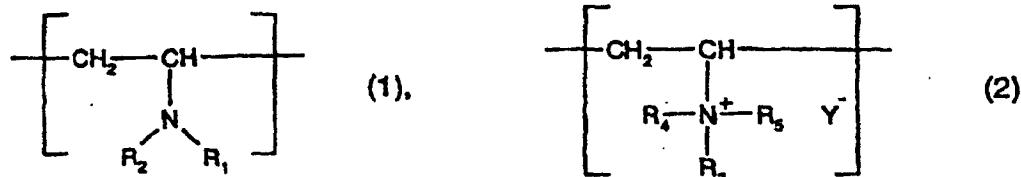
21. A homo- or co-polymer, comprising structural units of formula (7)



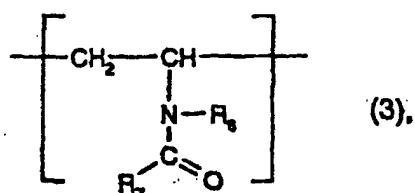
15 22. A method according to any one of claims 1 to 20, for improving the fastness to ozone of dyeings and prints on natural or synthetic polyamide fibre materials.

Revendications

1. Procédé pour le fixage de colorants sur des matières fibreuses polyamides naturelles ou synthétiques, caractérisé en ce qu'on traite la matière fibreuse avant, au cours et après la teinture par un bain renfermant un homo- ou copolymère avec des unités de structure récurrentes répondant à au moins une des formules (1), (2) et (3)



et



où

R_1, R_2, R_3, R_4 et R_6 représentent chacun, indépendamment les uns des autres, des atomes d'hydrogène, des groupes (alkyl en C_1-C_6)sulfonyle, phényle éventuellement substitué, benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué sur le cycle phényle ou un reste alkyle en C_1-C_{12} , qui est non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, carboxy, cyano, carbamoyle, un reste $-CONH-(alk)-T$, N,N-di-(alkyl en C_1-C_4)carbamoyle



amino ou un reste $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$ ou $-COO-(alk)-T$, (alk) représente un reste alkylène en C_1-C_{10} linéaire ou ramifié,

T représente un atome d'hydrogène ou un reste $-NH_2$, $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$,
 5 R₈ et R₉ représentent un groupe alkyle en C₁-C₆ et
 Y⁻ représente un anion,
 R₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou possède une des significations données ci-dessus
 10 pour R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ en tant que reste alkyle en C₁-C₁₂ et
 R₇ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**

10 R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe phényle éventuellement substitué par des substituants halogène, sulfo, alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino ou (alcanoyl en C₂-C₄)amino, benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué sur le cycle phényle par des substituants halogène, alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino ou (alcanoyl en C₂-C₄)-amino ou un reste alkyle en C₁-C₆, qui est non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, carboxy, cyano, carbamoyle, un reste -CONH-(alk)-T, N,N-di-(alkyl en C₁-C₄)carbamoyle,

15 amino ou un reste $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$ ou $-COO-(alk)-T$, où

(alk) représente un reste alkylène en C₁-C₄,
 20 T possède la signification donnée à la revendication 1,
 R₈ et R₉ représentent un groupe alkyle en C₁-C₄ et
 Y⁻ représente un anion halogénure.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**

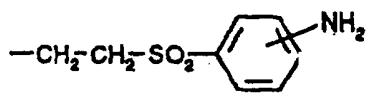
30 R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe phényle éventuellement substitué par des substituants halogène, alkyle en C₁-C₄ ou alkoxy en C₁-C₄, benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué sur le cycle phényle par des substituants alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino, acétylamoно ou propionylamino ou un reste alkyle en C₁-C₄, qui est non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, carboxy, cyano, un reste -CONH-(CH₂)₁₋₃-T,

35 amino ou un reste $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+Y^-$ ou $-COO-(CH_2)_{1-3}-T$, où

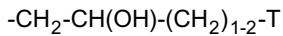
T possède la signification donnée à la revendication 1,
 R₉ représente un groupe méthyle ou éthyle et
 Y⁻ représente un anion halogénure.

45 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**

50 R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe phényle, un groupe benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué sur le cycle phényle par des substituants méthyle, éthyle, amino ou acétylamoно, méthyle, éthyle, hydroxyalkyle en C₁-C₂, carboxyalkyle en C₁-C₂, cyanoalkyle en C₁-C₃,



(R₉)₂N-alkyle en C₁-C₃, Y⁻(R₉)₃N⁺-alkyle en C₁-C₃, ou un reste de formule



ou



où

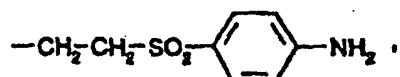
15 T représente un atome d'hydrogène, un reste -N(R₉)₂ ou -N(R₉)₃⁺Y⁻,

R₉ représente un groupe méthyle ou éthyle,

R₁₀ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

Y⁻ représente un anion bromure ou chlorure.

- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** R₁, R₂, R₃, R₄ et R₆ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, des groupes benzoyle, phénylsulfonyle, 4-aminophénylsulfonyle, 4-acétylaminophénylsulfonyle, -CH₂-CH₂-COO(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ ou -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃Y⁻, où

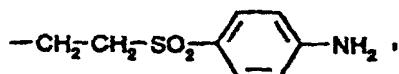
30 Y⁻ représente un anion bromure ou chlorure.

- 35 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** R₂ et R₄ représentent un atome d'hydrogène.

7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**

35 R₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C₁-C₄.

- 40 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** R₁, R₃ et R₆ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, des groupes benzoyle, phénylsulfonyle, 4-aminophénylsulfonyle, 4-acétylaminophénylsulfonyle, -CH₂-CH₂-COO(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



45 -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ ou -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃Y⁻, où

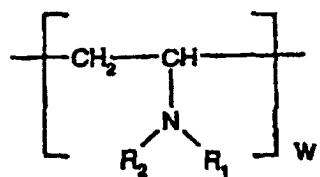
50 Y⁻ représente un anion bromure ou chlorure,

R₂ et R₄ représentent un atome d'hydrogène et

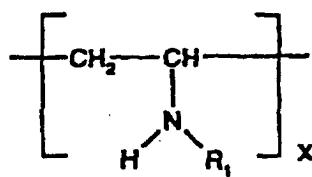
R₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C₁-C₄.

- 55 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'homo- ou copolymère présente des unités de structure récurrentes répondant à au moins l'une des formules (1) ou (2), où R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et Y⁻ possèdent les significations données à la revendication 1.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, 8 et 9, **caractérisé en ce que** l'homo- ou le copolymère présente une teneur de 5 à 100 % molaires en unités de structure récurrentes de formules (1a) et (1b)



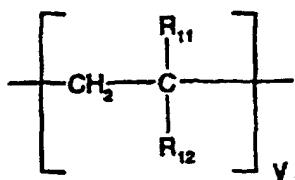
(1a) et



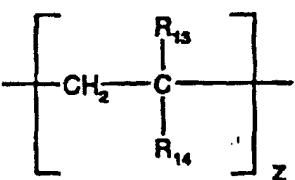
(1b)

et de 95 à 0 % molaires en unités de structure récurrentes de formules (5) et (6)

ou



(5) et



(6),

20 R₁ et R₂ possèdent les significations données à la revendication 1,
 R₁₁ et R₁₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et
 R₁₂ et R₁₄ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre des groupes pyrrolidonyle, amino, N-méthylamino, N-éthylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, imidazolyde, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH(CH₃) ou -CO-N(CH₃)₂, et
 25 w, x, y et z sont des entiers, qui sont égaux ou supérieurs à 1 ou valent 0,
 la condition Q = 0,05 à 1 s'applique au quotient

30

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$$

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que

R₁ et R₂ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, hydroxyalkyle en C₁-C₂, carboxyalkyle en C₁-C₂, cyanoalkyle en C₁-C₃, (R₉)₂N-alkyle en C₁-C₃, Y⁻(R₉)₃N⁺-alkyle en C₁-C₃ ou un reste de formule



ou



ou

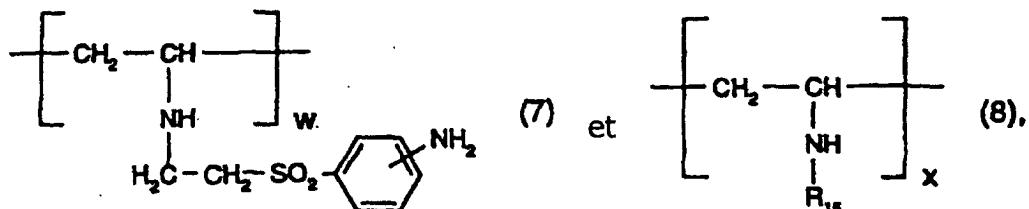
50 T représente un atome d'hydrogène, un groupe -N(R₉)₂ ou -N(R₉)₃⁺Y⁻,
 R₉ représente un groupe méthyle ou éthyle,
 R₁₀ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et
 Y⁻ représente un anion bromure ou chlorure.

55 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe -CH₂-CH₂-COO(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN, -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ ou -CH₂-CH₂-N^{+(CH_3)_3}Y⁻, où Y⁻ représente un anion bromure ou chlorure.

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** R_1 et R_2 possèdent des significations identiques.

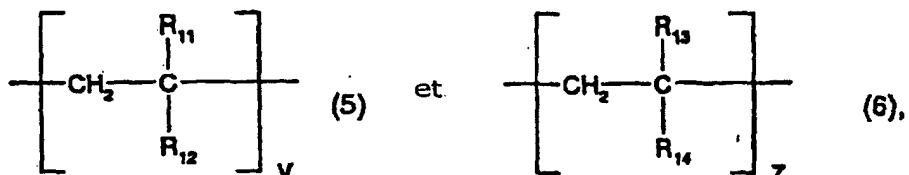
5 14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, **caractérisé en ce que** l'homo- ou copolymère présente une teneur de 20 à 100 % molaires en unités de structure récurrentes de formules (1a) et (1b) et de 80 à 0 % molaires en unités de structure récurrentes de formules (5) et (6), la condition qui s'applique à Q est $Q = 0,2$ à 1.

10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, 8 et 9, **caractérisé en ce que** l'homo- ou copolymère comprend des structures récurrentes répondant à au moins l'une des structures de formules (7) et (8)



20 R_{15} représente un groupe phényle ou benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué sur le cycle phényle par des substituants méthyle, éthyle, amino ou acétylamino.

25 16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'il** s'agit pour les homo- ou copolymères d'un copolymère présentant une teneur de 1 à 50 % molaires en unités de structure de formules (7) et (8) et de 99 à 50 % molaires en unités de structure récurrentes de formules (5) et (6)



35 R_{11} et R_{13} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R_{12} et R_{14} représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre des groupes pyrrolidonyle, amino, N-méthylamino, N-éthylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, imidazolyde, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH(CH₃) ou -CO-N(CH₃)₂, et

40 w, x, y et z sont des entiers, qui sont égaux ou supérieurs à 1 ou valent 0, la condition $Q = 0,01$ à 0,5 s'applique au quotient

$$Q = \frac{w+x}{w+x+y+z}$$

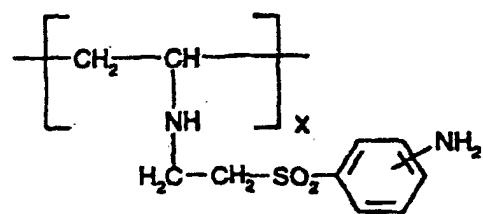
45 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** l'homo- ou copolymère présente un poids moléculaire moyen de 1000 à 1,000.000, de préférence de 5000 à 200.000.

50 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** l'homo- ou copolymère est présent dans le bain dans une quantité de 0,2 à 4 % en poids de substance active, par rapport au poids de la matière fibreuse polyamide.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'on** traite la matière fibreuse après la teinture.

55 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce qu'on** traite le bain renfermant l'homo- ou copolymère selon le procédé d'épuisement.

21. Homo- ou copolymères **caractérisés en ce qu'ils** présentent des unités de structure récurrentes de formule (7)



- 10 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 pour l'amélioration de la solidité à l'ozone des teintures et impressions sur des matières fibreuses polyamides naturelles ou synthétiques.

15

20

25

30

35

40

45

50

55