



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 682486 A5

①9

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: C 07 C 303/04  
C 07 C 309/32  
C 07 C 309/36  
D 06 P 1/62

// C 14 C 3/00, 9/00

①2 PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 378/91

⑦③ Inhaber:  
Sandoz AG, Basel

②② Anmeldungsdatum: 07.02.1991

③① Priorität(en): 10.02.1990 DE 4004101

②④ Patent erteilt: 30.09.1993

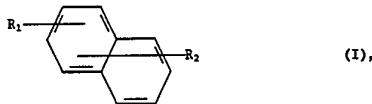
④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.09.1993

⑦② Erfinder:  
Baumann, Hans-Peter, Dr., Ettingen

⑤④ **Verwendung von sulfogruppenhaltigen aromatischen Verbindungen, Präparate die solche enthalten und deren Herstellung.**

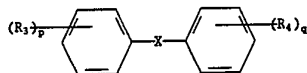
⑤⑦ Verwendung von Präparaten (P), die

(a) ein Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel



worin R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeuten, oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (I) und

(b) ein Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel



worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl, X Sauerstoff, Schwefel oder die direkte Bindung und p und q jeweils 0, 1 oder 2 bedeuten, oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II) gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform, und gegebenenfalls

(c) mindestens ein weiteres übliches Dispergier- und/oder Egalisierungsmittel enthalten, als Applikationshilfsmittel für die Behandlung von faserigem Material aus wässrigem Medium, besonders für stickstoffhaltige Substrate; die (a) und (b) enthaltenden Präparate (P<sub>1</sub>) die wie im Anspruch 3 definiert sind die (a), (b) und (c) enthaltenden Präparate (P<sub>2</sub>) und Präparate die (P) und anionischen Farbstoff oder Aufheller enthalten.



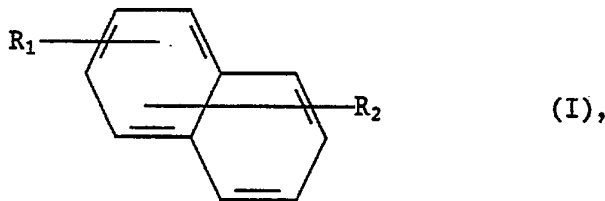
**Beschreibung**

Es wurde gefunden, dass Gemische bestimmter sulfonierter aromatischer Verbindungen (a) und (b), wie unten definiert, wertvolle Applikationshilfsmittel hoher Lichtechtheit für die Behandlung von Fasermaterialien aus wässrigem Medium darstellen, welche insbesondere beim Färben oder optischen Aufhellen von stickstoffhaltigen Fasermaterialien oder beim Gerben, Nachgerben oder Fetten von Leder hervorragende egalisierende Eigenschaften entfalten.

Die Erfindung betrifft den Einsatz der genannten Gemische bzw. Präparate als Applikationshilfsmittel für die Behandlung von Fasermaterialien aus wässrigem Medium, sowie bestimmte Präparate und deren Herstellung.

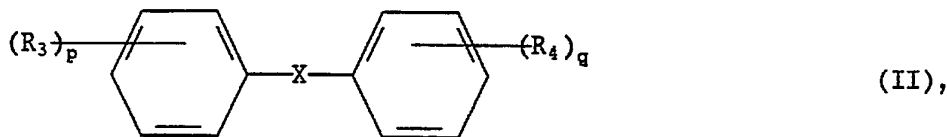
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mit Wasser verdünnbaren Präparaten (P), die durch einen Gehalt an

(a) einem Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel



worin R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeuten, oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (I) und

(b) einem Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel



worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl, X Sauerstoff, Schwefel oder die direkte Bindung und p und q jeweils 0, 1 oder 2 bedeuten, oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II)

gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform, gekennzeichnet sind, als Applikationshilfsmittel bei der Behandlung von Fasermaterialien aus wässrigem Medium.

Als Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen in der Bedeutung von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> kommen alle möglichen Vertreter in Betracht namentlich Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec. Butyl und t. Butyl.

Die Anzahl gesamter Kohlenstoffatome in R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> beträgt günstigerweise mindestens 2, vorteilhaft mindestens 3, insbesondere mindestens 4. Vorzugsweise steht R<sub>2</sub> für C<sub>1-4</sub>-Alkyl. Wenn R<sub>2</sub> für C<sub>1-4</sub>-Alkyl steht, können die Symbole R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben; vorzugsweise weisen sie die gleiche Bedeutung auf. Unter den Alkylresten in R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> sind die höhermolekularen bevorzugt, insbesondere C<sub>3-4</sub>-Alkyl, namentlich Propyl und Butyl, worunter die verzweigten Gruppen besonders bevorzugt sind, vor allem Isopropyl. Der Alkylrest R<sub>1</sub> kann sich in einer beliebigen der Stellungen α und β befinden; wenn R<sub>2</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeutet kann sich auch dieser Rest in einer beliebigen der Stellungen α und β bzw. α' und β' befinden. Unter den dialkylsubstituierten Naphthalinen der Formel (I) kommen alle möglichen Stellungsisomeren in Betracht, insbesondere die entsprechenden 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-dialkylsubstituierten Naphthaline. Es können einzelne Verbindungen oder Gemische, vorteilhaft technische Isomerengemische, eingesetzt werden.

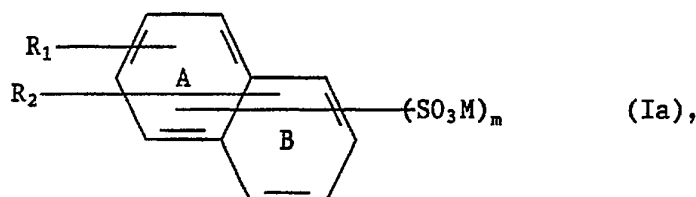
Das Symbol X steht vorzugsweise für die direkte Bindung oder für Sauerstoff.

Wenn p und/oder q 1 oder 2 bedeuten, können sich die Alkylgruppen in den Bedeutungen von R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in beliebigen der Stellungen ortho, meta und para zu X befinden. Bei den monosubstituierten Biphenylen, Diphenyläthern und Diphenylthioäthern, worin nur eines von p und q 1 ist, während das andere 0 bedeutet, können 2-, 3- oder 4-Alkyl- vornehmlich -Methyldiphenyläther oder 2-, 3- oder 4-Isopropylbiphenyl genannt werden, sowie technische Gemische dieser Verbindungen. Von den Verbindungen, worin p und q jeweils 1 bedeuten, können sowohl die einzelnen Stellungsisomeren 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4' und 4,4' genannt werden als auch Gemische, insbesondere technische Gemische solcher Isomeren; darunter sind Diisopropylbiphenyl und Ditolyläther sowie Diisopropylbiphenylgemische und Ditolyläthergemische, insbesondere technische Ditolyläthergemische, bevorzugt. Wenn p oder q 2 bedeuten, können die beiden Alkylreste untereinander verschiedene oder vorzugsweise gleiche Bedeutungen ha-

ben und sich in zwei beliebigen Stellungen des Phenylrestes befinden (2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5); besonders erwähnenswert sind die jeweiligen Dixylyläther und Dixylyläthergemische, insbesondere technische Dixylyläthergemische. Auch erwähnenswert sind die gemischten Äther, insbesondere Phenyl-tolyl-äther, Phenyl-xylyl-äther und Tolyl-xylyl-äther. Unter den genannten Verbindungen der Formel (II) sind diejenigen mit  $p = 0$  oder  $1$  und  $q = 0$  oder  $1$  bevorzugt, vornehmlich Biphenyl, Isopropylbiphenyl, Diphenyläther und insbesondere Ditolyläther.

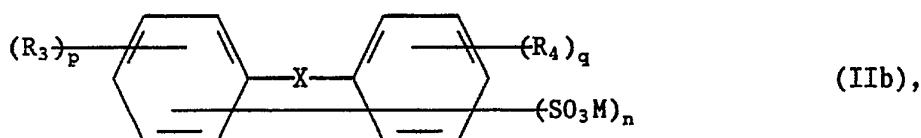
Die Sulfonierung der Verbindungen der Formeln (I) und (II) kann unter üblichen Sulfonierungsbedingungen erfolgen, vorzugsweise unter Verwendung von Oleum, 100%iger Schwefelsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Die Sulfonierung kann vorteilhaft im Temperaturbereich von Raumtemperatur ( $= 20^{\circ}\text{C}$ ) bis  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $70$ – $135^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Bei der – besonders bevorzugten – Sulfonierung mit 100%iger oder konzentrierter Schwefelsäure kann gewünschtenfalls unter solchen Bedingungen verfahren werden, dass Reaktionswasser entzogen (z.B. gegebenenfalls unter vermindertem Druck verdampft bzw. abdestilliert) wird. Die Sulfonierung wird zweckmässig unter solchen Bedingungen durchgeführt, dass pro Molekül der Formel (I) bzw. (II) durchschnittlich  $0,7$ – $2$ , vorteilhaft  $0,8$  bis  $1,5$ , vorzugsweise  $0,8$ – $1,2$  Sulfogruppen eingeführt werden, vorteilhaft unter Verwendung von  $0,9$  bis  $2,5$  Mol, vorzugsweise  $1,0$  bis  $1,8$  Mol des Sulfonierungsmittels pro Mol Edukt der Formel (I) oder (II) oder Gemisch der Edukte der Formeln (I) und (II). Bei der bevorzugten Sulfonierung mit 100%iger oder konzentrierter Schwefelsäure (d.h. insbesondere  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) wird vorteilhaft unter vermindertem Druck Reaktionswasser abdestilliert, wobei die Weiterführung der Sulfonierungsreaktion begünstigt wird und gleichzeitig nicht-sulfoniertes Edukt mitabdestilliert werden kann und das Sulfonierungsprodukt einen Sulfonierungsgrad von vornehmlich  $0,8$  bis  $2$ , vorteilhaft  $0,9$  bis  $1,5$ , vorzugsweise  $1,0$  bis  $1,5$  erreicht, worunter Produkte mit durchschnittlichem Sulfonierungsgrad von  $1,0$  bis  $1,4$  besonders bevorzugt sind. Gegebenenfalls kann eine Alkylierung von Naphthalin mit Alkoholen  $\text{R}_1\text{-OH}$  bzw.  $\text{R}_2\text{-OH}$  und/oder von Biphenyl oder Diphenyl(thio)äther mit Alkoholen  $\text{R}_3\text{-OH}$  bzw.  $\text{R}_4\text{-OH}$  zu entsprechenden Verbindungen der Formel (I) bzw. (II) gleichzeitig mit der Sulfonierung im selben Sulfonierungsmedium durchgeführt werden.

Die Sulfonierungsprodukte (a) können durch die folgende durchschnittliche Formel dargestellt werden



worin  $m$   $0,7$  bis  $2$  und  $M$  Wasserstoff oder ein Kation bedeuten.

Die Sulfonierungsprodukte (b) können durch die folgende durchschnittliche Formel dargestellt werden



worin  $n$   $0,7$  bis  $2$  bedeutet.

In der Formel (Ia) befindet sich vorteilhaft nicht mehr als eine Sulfogruppe an jedem der Ringe A und B. In der Formel (IIb) befindet sich vorteilhaft nicht mehr als eine Sulfogruppe an jedem der Benzolringe.

Die Indices  $m$  und  $n$  stellen den obenangegebenen Sulfonierungsgrad dar und liegen vorteilhaft jeweils im Bereich von  $0,8$  bis  $1,5$ , vorzugsweise  $0,8$  bis  $1,2$ . Die Sulfonierung wird vorteilhaft so durchgeführt, dass ein möglichst einheitlicher Sulfonierungsgrad vorliegt, bei  $m$  bzw.  $n = 0,8$  bis  $1,2$  insbesondere so, dass mindestens  $50$  Mol%, vorzugsweise mindestens  $80$  Mol% der Produkte monosulfoniert sind, bzw. bei  $m$  bzw.  $n = 0,9$  bis  $1,5$  oder  $1,0$  bis  $1,5$  so dass mindestens  $90$  Mol% bzw. mindestens  $98$  Mol%, vorzugsweise  $100\%$  der Produkte sulfoniert sind. Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) können separat oder besonders vorteilhaft auch gemeinsam in einem einzigen Reaktionsgemisch sulfoniert werden.

Nach erfolgter Sulfonierung können die erhaltenen Produkte [worin insbesondere in den Formeln (Ia) und (IIb)  $M$  Wasserstoff bedeutet] durch Umsetzung mit einer geeigneten Base oder dem Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure in eine entsprechende Salzform, vorzugsweise  $M'$ -Salzform, übergeführt werden, insbesondere worin in den Formeln (Ia) und (IIb)  $M$  ein Kation  $M'$  bedeutet. Als Kationen  $M'$  kommen vornehmlich farblose Kationen in Betracht, insbesondere Alkalimetallkationen (vorzugsweise Lithium, Natrium, Kalium), Erdalkalimetallkationen (vorzugsweise Magnesium) und/oder Am-

moniumkationen (vorzugsweise unsubstituiertes Ammonium, Morpholinium oder durch C<sub>1-2</sub>-Alkyl und/oder C<sub>2-3</sub>-Hydroxyalkyl substituiertes Ammonium, insbesondere Mono-, Di- oder Triäthanolammonium oder Mono-, Di- oder Triisopropanolammonium), welche durch Behandlung der Sulfonsäuren mit entsprechenden Basen oder deren Salzen schwacher Säuren, vornehmlich mit Alkalimetallhydroxyden, -carbonaten oder -bicarbonaten, Magnesiumhydroxyd oder -carbonat, Ammoniak oder entsprechenden Aminen, eingeführt werden können. Die Base oder/und das Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure wird vorteilhaft in solchen Mengen zugegeben, dass der pH einer wässrigen 10 gew.-%igen Lösung der Produkte im Bereich von 5,5 bis 9,0, vorzugsweise 7,0 bis 8,0, liegt.

Die Produkte (a) und (b) bzw. die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden vorteilhaft im Molverhältnis (a)/(b) bzw. (I)/(II) im Bereich von 10:90 bis 80:20, vorteilhaft 20:80 bis 70:30, vorzugsweise 40:60 bis 60:40 eingesetzt.

Die erhaltenen Gemische sind – besonders in Salzform, vorzugsweise M'-Salzform – gut wasserlöslich und können, so wie sie hergestellt worden sind, gegebenenfalls nach Einstellung des Wassergehaltes bis zu einem Trockenstoffgehalt von vorzugsweise 10–70 Gew.-%, direkt gehandhabt werden oder sie können gewünschtenfalls zu trockenen Präparaten, beispielsweise durch Zerstäubungstrocknen bzw. Granulieren (gegebenenfalls unter Zugabe von Granulierhilfsmitteln), getrocknet werden.

Die Präparate (P) können ausschliesslich aus (a) und (b) – gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform – bestehen oder können weitere Zusätze [z.B. (c) wie unten definiert und/oder Verdünnungsmittel, z.B. Wasser] enthalten.

Ein besonderer Gegenstand der Erfindung sind Präparate (P<sub>1</sub>), die durch einen Gehalt an (a) und (b) mindestens teilweise in Salzform, vorzugsweise M'-Salzform, gekennzeichnet sind und entweder Trockengemische aus (a) und (b), mindestens teilweise in Salzform, sind oder wässrige Präparate mit einem Trockenstoffgehalt [(a)+(b) mindestens teilweise in Salzform] von 10–70 Gew.-% sind und die ausser (a) und (b) mindestens teilweise in Salzform keine weiteren Zusätze enthalten. Als (a) und (b) mindestens teilweise in Salzform werden die entsprechenden Sulfonierungsprodukte verstanden, wie sie durch Sulfonierung der Verbindungen der Formeln (I) und (II) und Salzbildung entstehen, und können gegebenenfalls entsprechende Nebenprodukte aus der Herstellung (im wesentlichen M'-sulfate und gegebenenfalls organische Nebenprodukte, wie sie bei Sulfonierungsreaktionen entstehen können) enthalten. Der pH einer wässrigen Lösung (P<sub>1</sub>) die 10 Gew.-% (a) + (b), mindestens teilweise in Salzform, enthält, liegt dabei vorteilhaft im Bereich von 5,5 bis 9,0, vorzugsweise 7,0 bis 8,0.

Die oben genannten Gemische und Präparate haben egalisierende, streifigkeitsdeckende, reservierende und retardierende Eigenschaften, besonders auf stickstoffhaltigen Substraten mit hoher Affinität für anionische Farbstoffe, sowie hydrotropierende und dispergierende Eigenschaften und begünstigen die Farbstoffmigration. Sie dienen als Applikationshilfsmittel für die Behandlung von Fasermaterialien in Verfahren die in wässrigem Medium durchgeführt werden. Als Behandlung von Fasermaterial kommt hier im wesentlichen die Applikation von Produkten in Betracht, die das Aussehen und/oder die physikalischen Eigenschaften und/oder färberischen Eigenschaften der Substrate verändern, vornehmlich die Applikation von Farbstoffen, optischen Aufhellern und (für Ledersubstrate) auch Fettungsmitteln, (Nach)gerbstoffen und/oder Füllmitteln. Sie dienen insbesondere als Hilfsmittel beim Färben und/oder optischen Aufhellen verschiedener faseriger Substrate, vorzugsweise von Textilmaterial, [vornehmlich von natürlichem, halbsynthetischem oder vollsynthetischem stickstoffhaltigem Fasermaterial, insbesondere natürlichen oder synthetischen Polyamiden (z.B. Wolle, Seide, synthetische Polyamide), Polyurethanen, basisch modifizierten Polyalkylenen (z.B. Polypropylen) oder Polyacrylnitril] und Leder, und beim Gerben, Nachgerben oder Fetten von Leder. Die oben definierten Präparate (P<sub>1</sub>), insbesondere (P<sub>1</sub>), können auch als Zusätze zu Farbstoffpräparationen verwendet werden, besonders zu Trockenpräparationen oder zu konzentrierten flüssigen Präparationen von anionischen Farbstoffen – beispielsweise von solchen wie sie im «Colour Index» unter den Bezeichnungen Acid Dyes, Reactive Dyes, Mordant Dyes, Leather Dyes, Solubilized Sulphur Dyes und Condense Sulphur Dyes, definiert sind – oder noch von anionischen optischen Aufhellern. Pro 100 Gewichtsteile Reinfarbstoff oder -aufheller werden vorteilhaft 2 bis 100, vorzugsweise 4 bis 50 Gewichtsteile [(a)+(b)] vorzugsweise mindestens teilweise in Salzform, wie oben definiert, bevorzugt M'-Salzform, eingesetzt.

Besonders vorteilhaft werden die Präparate (P), insbesondere (P<sub>1</sub>), als Hilfsmittel für das Färben oder optische Aufhellen von stickstoffhaltigen Substraten eingesetzt. Die Präparate (P) wirken insbesondere als Egalisiermittel und sind besonders wertvoll für das Färben von synthetischen Polyamiden und von Fasergemischen, die neben den synthetischen Polyamidfasern andere stickstoffhaltige Fasern enthalten, welche eine unterschiedliche Affinität für den anionischen Farbstoff aufweisen (vornehmlich Wolle, Seide und Elastomerfasern), da die Gemische aus (a) und (b) eine optimale retardierende oder reservierende Wirkung auf das höher affine Substrat entfalten, so dass sehr ausgeglichene tongleiche Färbungen erhältlich sind. Auch beim Färben von Leder können sehr egale Färbungen erhalten werden. Besonders hervorzuheben ist die egalisierende Wirkung auch unter Verwendung von Farbstoffgemischen. Die Gemische aus (a) und (b) werden vorteilhaft in einer Konzentration im Bereich von 0,2–10%, vorzugsweise 0,5–4%, bezogen auf das Substratgewicht in die wässrige Flotte eingesetzt. Sie können als alleinige Egalisiermittel zum Einsatz kommen oder können gewünschtenfalls auch mit

(c) weiteren üblichen, vorzugsweise (c<sub>1</sub>) anionischen, (c<sub>2</sub>) nicht-ionogenen, (c<sub>3</sub>) schwach-kationischen oder (c<sub>4</sub>) amphoteren Dispergier- und/oder Egalisiermitteln kombiniert oder sogar verschnitten werden

[Gewichtsverhältnis Gemisch (a)+(b) zu (c) vorteilhaft 9:1 bis 1:9, vorzugsweise 5:5 bis 9:1], und ein weiterer, besonderer Gegenstand der Erfindung sind Präparate (P<sub>2</sub>) die durch einen Gehalt an (a), (b) und (c) gekennzeichnet sind.

Bevorzugte weitere anionaktive Hilfsmittel (c<sub>1</sub>) sind insbesondere sulfogruppenhaltige Verbindungen, vornehmlich Ligninsulfonate, Fettsulfonate und Kondensationsprodukte von gegebenenfalls alkylsubstituierten sulfonierten Aromaten mit Formaldehyd, vorzugsweise von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sowie ferner sulfogruppenhaltige aromatische Mono- und Polysulfone, höhermolekulare Fettalkoholsulfate (insbesondere Natriumdodecylsulfat), Mono- oder Dialkylsulfosuccinate (insbesondere Dioctylnatriumsulfosuccinat) und aliphatische Kohlenwasserstoffsulfonate (insbesondere Petroleumsulfonate und sekundäre C<sub>13-17</sub>-Alkylsulfonate); darunter sind die Ligninsulfonate und die sulfonierten Fette (vornehmlich sulfonierte Triglyceride von mindestens teilweise ungesättigten und/oder hydroxygruppenhaltigen Fettsäuren) bevorzugt.

Als nicht-ionogene Hilfsmittel (c<sub>2</sub>) mit egalisierendem und/oder dispergierendem Charakter, die zusammen mit den Gemischen aus (a) und (b) bzw. Präparaten (P) verwendet werden können, seien insbesondere die folgenden genannt: Oxäthylierungsprodukte von höheren Fettalkoholen, Fettsäuren oder Fettsäureamiden, von teilweise veresterten Polyolen, vorzugsweise Glycerin-, Sorbitan- oder Sorbitolmono-, -sesqui- oder -diester höherer Fettsäuren, oder von Triglyceriden höherer Fettsäuren die mindestens eine Hydroxygruppe enthalten.

Als schwach kationische Hilfsmittel (c<sub>3</sub>) können insbesondere Fettamin- oder Fettaminoalkylamin-polyglykoläther genannt werden.

Als amphotere Hilfsmittel (c<sub>4</sub>) können insbesondere die sulfatierten oder carboxymethylierten Derivate der schwach kationischen genannt werden.

Die Fettreste enthalten vorzugsweise 12 bis 24 Kohlenstoffatome.

In den Fettaminoalkylaminderivaten enthält die Alkylengruppe zwischen den beiden Aminogruppen vorteilhaft 2 bis 6, vorzugsweise 3 Kohlenstoffatome.

Der Oxäthylierungsgrad liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 70 für die nicht-ionogenen Hilfsmittel und vorteilhaft im Bereich von 20 bis 130 für die schwach kationischen und die amphoteren.

Die anionischen Gruppen in (c<sub>1</sub>) und (c<sub>4</sub>) liegen vorteilhaft in Salzform vor, insbesondere von Kationen wie oben für M' beschrieben.

Geeignete Zusätze und Verschnittkomponenten können je nach Wirksubstanz und Applikationsverfahren optimal gewählt werden.

Als Substrate eignen sich beliebige übliche, mit anionischen Farbstoffen färbare, vornehmlich stickstoffhaltige Fasermaterialien, insbesondere Leder oder Fasermaterial aus basisch-modifizierten Polyolefinen, Polyurethanen oder natürlichen oder synthetischen Polyamiden, worunter vor allem amidgruppenhaltiges Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial aus natürlichen und/oder synthetischen Polyamiden bevorzugt ist, vornehmlich Wolle, Seide, Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11, Polyamid 46, Qiana und Gemische davon untereinander oder mit Elastomerfasern. Die Substrate können in einer beliebigen Form vorliegen, wie sie üblicherweise zum Färben, insbesondere aus wässrigem Medium eingesetzt wird, z.B. als lose Fasern, Fäden, Filamente, Stränge, Spulen, Gewebe, Gewirke, Filze, Vliese, Samt, Teppiche, Tuftingware, sowie Halbfertig- oder Fertigware. Die Fasern können auch mechanisch und/oder thermisch behandelt sein, z.B. verstreckt oder gekräuselt und es können auch Gemische von verschiedenartigen Fasern oder auch verschieden behandelten Fasern (z.B. wie für das Differentialfärben geeignet) eingesetzt werden.

Die genannten Substrate können nach beliebigen üblichen Färbemethoden gefärbt werden, insbesondere nach Ausziehverfahren aus wässriger Flotte oder durch Imprägnieren mit wässrigen Flotten bzw. Präparationen.

Das Ausziehverfahren kann unter an sich üblichen Bedingungen erfolgen, für polyamidhaltiges Textilmaterial vornehmlich im Temperaturbereich von 40–120°C, gegebenenfalls unter Druck (bei Normaldruck vorteilhaft bei 60°C bis Siedetemperatur, unter Druck vorteilhaft bei 102–115°C), und im pH-Bereich von 3,5–10, vorteilhaft 4–7. Der pH-Wert kann beispielsweise durch Verwendung üblicher Säuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure oder Zitronensäure) oder Puffer, z.B. Phosphat-, Tartrat- oder Acetatpuffer (z.B. Natriumhydrogenphosphat, Ammoniumtartrat oder Natriumacetat/Essigsäure) eingestellt werden. Bei pH-gesteuerten Färbeverfahren kann z.B. auch bei pH 9–10 begonnen werden und im Laufe des Färbeverfahrens der pH auf den gewünschten Wert, z.B. bis zu 3,5–4,5 erniedrigt werden. Unter Verwendung sogenannter «neutralziehender» Farbstoffe wird, für das Färben von synthetischen Polyamiden, der pH-Wert vorteilhaft bei relativ schwach sauren bis neutralen Werten gehalten, vornehmlich im Bereich von 4,5–6; für das Färben von Wolle sind ähnliche pH-Werte bevorzugt, vornehmlich pH-Werte im Bereich von 4–5,5.

Als Imprägnierverfahren eignen sich beliebige übliche Verfahren, wonach das Substrat mit einer wässrigen Flotte oder Paste imprägniert wird, z.B. durch Tauchen, Begießen, Besprühen oder Bedrucken, wonach die Färbung durch beliebige übliche Weiterbehandlung fixiert wird, für Textilmaterial vorteilhaft durch Kaltverweilverfahren (insbesondere im Temperaturbereich von 15–40°C, vorzugsweise 20–30°C) oder durch Dämpfen (insbesondere bei 100–105°C).

Besonders wertvoll sind die Gemische und Präparate (P), insbesondere (P<sub>1</sub>) und (P<sub>2</sub>) als Egalisierungsmittel und Migrationshilfsmittel mit retardierenden und auch reservierenden Eigenschaften, die desto

ausgeprägter sind je höher die Affinität des stickstoffhaltigen Substrates für den anionischen Farbstoff ist, so dass auch bei Substraten mit unterschiedlicher Farbstoffaffinität ruhige, egale tongleiche Färbungen erhältlich sind. Dies auch wenn Farbstoffgemische eingesetzt werden, wie sie z.B. in einer Farbstoffgamme oder insbesondere auch bei Trichromiefärbungen vorkommen. Die Hilfsmittel (P) sind insbesondere auch geeignet, um entsprechende unegale Färbungen nachträglich zu egalisieren.

Die Präparate (P) [insbesondere (P<sub>1</sub>) und/oder (P<sub>2</sub>)] dienen auch als Hilfsmittel bei der Behandlung von Leder aus wässrigem Medium in verschiedenen Bearbeitungsstufen, z.B. beim Gerben (als Hilfsgerbstoffe), beim Nachgerben in Kombination mit Gerb- oder Nachgerbstoffen (z.B. vegetabilen, mineralischen und/oder synthetischen Gerbstoffen) oder mit Füllmitteln, oder beim Fetten mit Lederfettungsmitteln in Fettlickerpräparationen (z.B. mit natürlichen, gegebenenfalls modifizierten Lederfettungsmitteln und/oder mit synthetischen Lederfettungsmitteln) und als Färbehilfsmittel vor, während oder nach dem Färben. Dafür eignen sich beliebige übliche Farbstoffe, vorzugsweise wasserlösliche anionische Farbstoffe, insbesondere wie oben erwähnt. Bezogen auf falzfeuchtes Leder werden die Gemische (a)+(b) vorteilhaft in Konzentrationen von 0,2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, eingesetzt. Die Applikation auf Leder kann vorteilhaft unter schwach basischen bis deutlich sauren Bedingungen erfolgen, vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von 3 bis 8, insbesondere 4 bis 6,5 und bei üblichen Lederbehandlungstemperaturen, vorzugsweise 25 bis 75°C.

Die Präparate (P) [insbesondere (P<sub>1</sub>) und/oder (P<sub>2</sub>)] zeichnen sich durch ihre Lichtecktheit aus und begünstigen nicht die Entstehung von Schaum besonders in wässrigem Medium, wie in der Praxis üblich. Wässrige Präparate, die die Gemische (a)+(b) enthalten, zeichnen sich durch ihre Stabilität und Schaumarmut auch bei hohen Temperaturen und starker dynamischer Beanspruchung der Flotten aus und sind daher besonders für all diejenigen Applikationen gut geeignet, in denen die Bildung grosser Schaumvolumina unerwünscht ist, so insbesondere in Färbeverfahren und Ausrüstungsverfahren, worin das zu behandelnde Gut und die Flotte einer starken dynamischen Beanspruchung unterworfen sind, z.B. für das Färben in Düsenfärbeapparaten, in der Haspelkufe, im Jigger und in Färbetrommeln oder für das Färben von Kreuzspulen. Die Eigenschaften der Färbungen sind optimal.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben; das eingesetzte Diisopropylnaphthalin ist ein handelsübliches Isomerengemisch (KMC der RÜTGERS'S WERKE AG., DUISBURG, Deutschland) das die Stellungsisomeren 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 2,6 und 2,7 enthält; das eingesetzte Dimethylnaphthalin ist ein analoges handelsübliches Isomerengemisch; das eingesetzte Methylnaphthalin ist ein handelsübliches Isomerengemisch aus  $\alpha$ -Methylnaphthalin und  $\beta$ -Methylnaphthalin; der Ditolyläther ist ein handelsübliches Isomerengemisch, das die Stellungsisomeren 2,2', 2,3', 2,4', 3,4' und 4,4' enthält und das Isopropylbiphenyl ist ein handelsübliches Isomerengemisch, das die Isomeren ortho, meta und para enthält. 1 mm Hg = 1,333 mbar.

#### Beispiel 1

$\alpha$ ) Einem Gemisch aus 106 Teilen Diisopropylnaphthalin und 99 Teilen Ditolyläther werden bei 75° unter Stickstoffatmosphäre im Laufe von 25 Minuten 117,6 Teile 100%ige Schwefelsäure zugegeben, wobei die Temperatur auf 80–85° ansteigt. Dann wird auf 105° erwärmt und solange weitergerührt bis eine Probe wasserlöslich ist, was ca. 3 Stunden dauert. Danach wird unter vermindertem Druck (30 mm Hg = 40 mbar) auf 120° erwärmt und im Laufe von 1,5 Stunden das Wasser abdestilliert und es wird noch 1 Stunde bei 120° und 30 mm Hg nachgerührt. Nach Abstellung der Heizung und Aufheben des Vakuums wird auf 70° abgekühlt und mit 100 Teilen entmineralisiertem Wasser im Laufe von 10 Minuten versetzt. Dann wird auf 40° abgekühlt und mit 95 Teilen 25%igem Ammoniakwasser auf pH 7,5–8,0 gestellt, wonach noch 110 Teile entmineralisiertes Wasser zugegeben werden. Man erhält 610 Teile Präparat.

$\beta$ ) Durch Eindampfen der gemäss obigem Beispiel 1 $\alpha$ ) erhaltenen 610 Teile Lösung im Rotavapor erhält man 374 Teile trockenes, nicht-kristallines Produkt.

#### Beispiel 2

$\alpha$ ) Einem Gemisch aus 106 Teilen Diisopropylnaphthalin und 99 Teilen Ditolyläther werden bei 75° unter Stickstoffatmosphäre im Laufe von 25 Minuten 127,4 Teile 100%ige Schwefelsäure zugegeben, wobei die Temperatur auf 80–85° ansteigt. Dann wird auf 108–110° erwärmt und solange weitergerührt, bis eine Probe wasserlöslich ist, was ca. 3 Stunden dauert. Danach wird unter vermindertem Druck (40 mbar) auf 120° erwärmt und im Laufe von 1,5 Stunden das Wasser abdestilliert und es wird noch 1 Stunde bei 120° und 40 mbar nachgerührt. Nach Abstellung der Heizung und Aufheben des Vakuums wird auf 68° abgekühlt und mit 150 Teilen entmineralisiertem Wasser/Eis im Laufe von 10 Minuten versetzt. Dann wird auf 40° abgekühlt und mit 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung auf pH 7,8 gestellt. Man erhält 636 Teile Präparat.

$\beta$ ) Durch Eindampfen der gemäss obigem Beispiel 2 $\alpha$ ) erhaltenen 636 Teile Lösung im Rotavapor erhält man 307 Teile trockenes pulverförmiges Produkt.

Beispiel 2.1

Man verfährt wie im Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung 250,4 Teile wässriger 30%iger KOH-Lösung zugegeben werden.

5

Beispiel 2.2

Man verfährt wie im Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung 115 Teile 25%iges Ammoniakwasser zugegeben werden.

10

Beispiel 2.3

Man verfährt wie im Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung 214,5 Teile einer wässrigen 30%igen Lösung aus äquimolaren Teilen NaOH und KOH zugegeben werden.

15

Beispiel 2.4

Man verfährt wie im Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung 57,5 Teile 25%iges Ammoniakwasser und 89,2 Teile wässriger 30%iger NaOH-Lösung zugegeben werden.

20

Beispiel 2.5

Man verfährt wie im Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle von 178,5 Teilen wässriger 30%iger NaOH-Lösung 56,5 Teile 100%iges MgCO<sub>3</sub> und 122 Teile entmineralisiertes Wasser zugegeben werden.

25

Auf analoge Weise wie in den obigen Beispielen 1 und 2 beschrieben werden erfindungsgemässe Präparate unter Einsatz der in der folgenden Tabelle angeführten Reaktionsteilnehmer und Molverhältnisse hergestellt.

30

Bsp. Nr.	Verbindung der Formel (I) (Anzahl Mol)	Verbindung der Formel (II) (Anzahl Mol)	Anzahl Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Base zur Salzbildung (pH 7,5–8)
3	Diisopropylnaphthalin (0,9)	Ditolyläther (0,1)	1,1	NH <sub>4</sub> OH
4	Diisopropylnaphthalin (0,75)	Ditolyläther (0,25)	1,1	NH <sub>4</sub> OH
5	Diisopropylnaphthalin (0,6)	Ditolyläther (0,4)	1,25	NH <sub>4</sub> OH
6	Diisopropylnaphthalin (0,25)	Ditolyläther (0,75)	1,3	NH <sub>4</sub> OH
7	Diisopropylnaphthalin (0,4)	Ditolyläther (0,6)	1,15	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
8	Diisopropylnaphthalin (0,5)	Diphenyläther (0,5)	1,5	NH <sub>4</sub> OH
9	Dimethylnaphthalin (0,4)	Ditolyläther (0,6)	1,15	NH <sub>4</sub> OH
10	Methylnaphthalin (0,4)	Ditolyläther (0,6)	1,15	NH <sub>4</sub> OH
11	Diisopropylnaphthalin (0,5)	Isopropylbiphenyl (0,5)	1,1	NH <sub>4</sub> OH
12	Diisopropylnaphthalin (0,8)	Biphenyl (0,2)	1,3	NH <sub>4</sub> OH

35

40

45

Applikationsbeispiel A

In ein aus 4000 Teilen Wasser, 2 Teilen des Präparates gemäss Beispiel 1α), 2 Teilen Essigsäure und 20 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat bestehendes Färbebad bringt man bei 50° 100 Teile vorgezetztes und vorfixiertes Polyamid 66/Wolle-Mischgewebe ein und behandelt das Gewebe 20 Minuten bei 50° in dieser Flotte; dann gibt man 0,3 Teile des Farbstoffes Colour Index Acid Red 57 zu. Man erhitzt die Färbeflotte im Verlaufe von 45 Minuten auf 96–98° und hält sie bei dieser Temperatur während 1 Stunde. Während des Färbens ersetzt man fortwährend das verdampfte Wasser. Nach dem Abkühlen nimmt man das gefärbte Gewebe aus der Flotte, spült es und trocknet es. Man erhält eine egale rote Färbung.

55

60

Applikationsbeispiel B

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel A beschrieben mit dem Unterschied, dass man der Flotte, zusammen mit dem Präparat gemäss Beispiel 1α), der Essigsäure und dem Natriumsulfat, 2 Teile Rizinusölsulfonat zugibt.

65

Applikationsbeispiel C

(Die Prozentangaben beziehen sich auf das Trockengewicht des Substrates)

Ein Gewebe, das zu 20% aus Polyamid 66 (Nylsuisse) und zu 80% aus Wolle (Wolle-Gabardin) besteht wird bei einem Flottenverhältnis von 1:30 60 Min. bei 98°C in üblicher Weise gefärbt. Die Flotte enthält dabei

- 0,21% Colour Index Acid Orange 67
  - 0,07% Colour Index Acid Red 336
  - 0,07% Colour Index Acid Red 118
  - 0,09% Colour Index Acid Red 412
  - 0,03% Colour Index Acid Blue 80
  - 0,03% Colour Index Acid Blue 130
  - 0,03% Colour Index Acid Green 25
  - 5% Glaubersalz kalziniert
  - 3,5g/l Na-acetat
  - 2,5g/l Eisessig
  - 4% Reservierungsmittel gemäss Beispiel 1α).
- Man erhält eine egal gefärbte Ware.

Applikationsbeispiel Cbis

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel C beschrieben, mit dem Unterschied, dass anstelle der dort eingesetzten Farbstoffmischung aus Colour Index Acid Orange 67, Red 336, Red 118, Red 412, Blue 80, Blue 130 und Green 25 1,6% Colour Index Acid Orange 67 eingesetzt wird und anstelle der 4% des Produktes gemäss Beispiel 1α) 2,6% davon eingesetzt werden.

Applikationsbeispiel D

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel C beschrieben, wobei die Flotte zusätzlich 1,5% des Anlageproduktes von 105 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Behenylaminopropylamin oder von 100 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol γ-Talgaminopropylamin enthält.

Applikationsbeispiel E

In eine aus 4000 Teilen Wasser, 3 Teilen des Präparates gemäss Beispiel 1α), 2 Teilen Essigsäure und 2 Teilen Rizinusölsulfonat bestehende Flotte bringt man bei 40° 100 Teile vorgewaschenes Polyamid 66/Spandex-Mischgewebe ein. Nach einer Vorbehandlungszeit von 20 Minuten gibt man 0,2 Teile des gelösten Farbstoffes C.I. Acid Blue 129 zu, erhitzt die Färbeflotte im Verlaufe von 30 Minuten auf 90° und hält sie bei dieser Temperatur während 1 Stunde. Während des Färbens ersetzt man fortwährend das verdampfte Wasser. Nach dem Abkühlen nimmt man das blaugefärbte Gewebe aus der Flotte, spült es mit Wasser und trocknet es. Man erhält eine egale blaue Färbung.

Applikationsbeispiel F (Leder-Fassfärbung)

1,6 mm dickes semichromgegerbtes Rindleder wird in 150% Wasser mit 0,5% Natriumformiat und 0,8% Natriumbicarbonat auf pH 4,5 bis 5,5 gestellt und das Bad wird abgelassen. Zur Nachgerbung werden 150% Wasser, 4% Nachgerbstoff [Poly(meth)acrylatharz] und 1% Di-(sulfonaphthyl)-methan (Dispersion) zugegeben und es wird 40 Minuten bei 35° nachgegerbt; danach wird das Bad abgelassen und das Leder mit 150% Wasser von 50°, 1% des Produktes gemäss Beispiel 1α) und einer Farbstoffmischung aus 1% C.I. Acid Yellow 204 und C.I. Acid Blue 193 30 Min. gefärbt. Danach werden 5% Fettstoff (3% sulfitiertes Fischöl und 2% sulfatiertes Kokosöl) zugegeben und es wird 45 Min. lang weiterbehandelt. Dann wird mit 1% Ameisensäure angesäuert und 30 Min. weiterbehandelt. Das Bad wird dann abgelassen und das Leder mit 300% Wasser 5 Min. bei 50° gewaschen. Das Leder wird hängend getrocknet und auf übliche Weise fertiggestellt. Es ist regelmässig grüngelblich gefärbt.

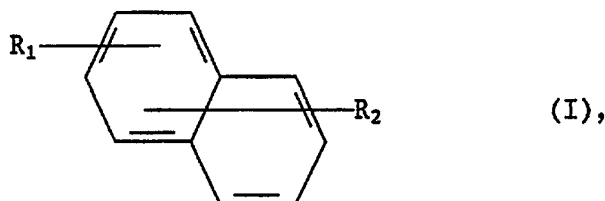
Auf analoge Weise wie das Produkt gemäss Beispiel 1α) werden in den obigen Applikationsbeispielen A, B, C, D, E und F die entsprechenden Mengen der Produkte gemäss einem jeden der Beispiele 1β), 2 bis 2,5 und 3 bis 12 eingesetzt, wodurch ebenfalls die Farbstoffe in den jeweiligen Flotten gut dispergiert sind und egale Färbungen erhalten werden.

Das Produkt gemäss Beispiel 2β) wird auch vorteilhaft mit den in den Applikationsbeispielen A, C, E und F genannten jeweiligen Farbstoffen im Gewichtsverhältnis 1:1, 1:2 oder 1:4 trocken vermischt (z.B. in einer Kugelmühle) und in Form dieser Gemische dort eingesetzt, wobei die in den jeweiligen Applikationsbeispielen eingesetzte Menge des Hilfsmittels entsprechend verringert werden kann oder – im Fall des Applikationsbeispiels Cbis, beim Einsatz vom Trockengemisch Hilfsmittel/Farbstoff im Gewichtsverhältnis 1:1 – die gesonderte Zugabe des Hilfsmittels auch ganz wegfallen kann. Auf analoge Weise können die Hilfsmittel der anderen Beispiele mit den Farbstoffen vermischt werden.

### Patentansprüche

1. Verwendung von mit Wasser verdünnbaren Präparaten (P), die durch einen Gehalt an  
(a) einem Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel

5

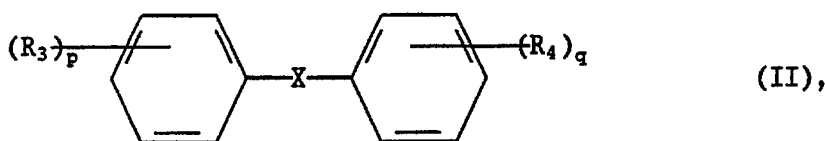


10

worin  $R_1$   $C_{1-4}$ -Alkyl  
und  $R_2$  Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl bedeuten oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel  
(I) und  
(b) einem Sulfonierungsprodukt einer Verbindung der Formel

15

20



25

worin  $R_3$  und  $R_4$  jeweils Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ -Alkyl,  
X Sauerstoff, Schwefel oder die direkte Bindung und p und q jeweils 0, 1 oder 2 bedeuten,  
oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (II)  
gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform, gekennzeichnet sind, als Applikationshilfsmittel bei  
der Behandlung von nicht-textilen Fasermaterialien aus wässrigem Medium.

30

2. Verwendung von Präparaten gemäss Anspruch 1 in Gegenwart von  
(c) mindestens einem weiteren üblichen Dispergier- und/oder Egalisiermittel.

3. Präparate ( $P_1$ ), die durch einen Gehalt an (a), wie in Anspruch 1 definiert, und (b), wie im An-  
spruch 1 definiert, wobei (a) und (b) mindestens teilweise in Salzform vorliegen, gekennzeichnet sind  
und entweder Trockengemische aus (a) und (b) mindestens teilweise in Salzform sind oder wässrige  
Präparate mit einem Trockenstoffgehalt an [(a) + (b) mindestens teilweise in Salzform] von 10–70  
Gew.-% sind.

35

4. Präparate ( $P_2$ ) die durch einen Gehalt an (a), wie in Anspruch 1 definiert, (b), wie im Anspruch 1  
definiert, und (c), wie im Anspruch 2 definiert, gekennzeichnet sind.

40

5. Verfahren zur Herstellung von Präparaten ( $P_1$ ) gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
man ein entsprechendes Gemisch von Verbindungen der Formeln (I) und (II), wie im Anspruch 1 defi-  
niert, sulfoniert und gegebenenfalls in eine Salzform überführt.

6. Verwendung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sulfonierungs-  
produkte (a) und (b) in Form von Präparaten ( $P_1$ ) gemäss Anspruch 3 oder ( $P_2$ ) gemäss Anspruch 4  
einsetzt.

45

7. Verfahren zur Behandlung von nicht-textilen Fasermaterialien aus wässrigem Medium in Gegen-  
wart eines Hilfsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hilfsmittel ein Präparat (P), wie in einem  
der Ansprüche 1–4 einsetzt.

8. Präparate gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem anionischen Farbstoff oder  
optischen Aufheller und (P), wie im Anspruch 1 definiert.

50

9. Farbstofftrockenpräparate gemäss Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens  
einem anionischen Farbstoff und einem Trockengemisch ( $P_1$ ) wie im Anspruch 3 definiert.

55

60

65