

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83810387.7

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 1/56**  
**D 06 P 1/62, D 06 P 1/607**  
**//D06P3/24**

22 Anmeldetag: 29.08.83

30 Priorität: 03.09.82 CH 5249/82

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

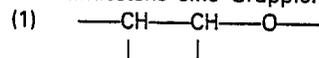
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.03.84 Patentblatt 84/11**

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

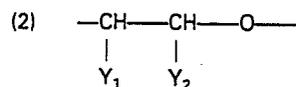
84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

54 **Färbemittel und seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien.**

- 57 Färbemittel, enthaltend mindestens
- (A) ein sulfoniertes Kondensationsprodukt aus Hydroxyarylverbindungen und Formaldehyd oder ein sulfoniertes N-Arylmelaminderivat, und
- (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykoetherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykoetherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



vorzugsweise eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt, und gegebenenfalls

(C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat und/oder

(D) ein polares Lösungsmittel, welches insbesondere beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen verwendet wird.

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-14081/+

Färbereihilfsmittel und seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken  
von synthetischen Polyamidfasermaterialien

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Färbereihilfsmittel sowie seine Verwendung beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Färbereihilfsmittels, welches beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien bei einer Temperatur von 50 bis 102°C als Egalisiermittel wirkt und somit das materialbedingte Streifigfärben vermeidet.

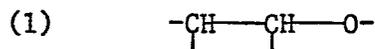
Es wurde nun überraschenderweise ein neues Färbereihilfsmittel gefunden, welches nicht nur die angeführten Bedingungen erfüllt, sondern auch für ein gleichmässiges Eindringen des Farbstoffes in das Fasermaterial und für eine erhöhte Migration des Farbstoffes sorgt, so dass eine Verbesserung der Egalität der Färbungen und eine gute Baderschöpfung erreicht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein neues Hilfsmittelgemisch, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens

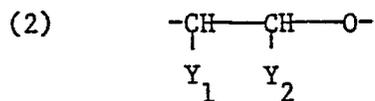
- 2 -

(A) ein sulfoniertes Kondensationsprodukt aus Hydroxyarylverbindungen und Formaldehyd oder ein sulfoniertes N-Arylmelaminderivat, und

(B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykoetherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykoetherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



oder vorzugsweise mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweist, worin von  $\text{Y}_1$  und  $\text{Y}_2$  eines Wasserstoff und das andere den Phenylrest darstellt, enthält.

Vorteilhafterweise enthält die quaternäre Ammoniumverbindung zwei Polyglykoetherketten, die zusammen 4 bis 200 Gruppierungen der Formel (1) aufweisen, von denen vorzugsweise eine oder zwei die Gruppierung der Formel (2) darstellen.

Neben den Komponenten (A) und (B) kann das erfindungsgemäße Hilfsmittelgemisch noch zusätzlich

(C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat  
und/oder

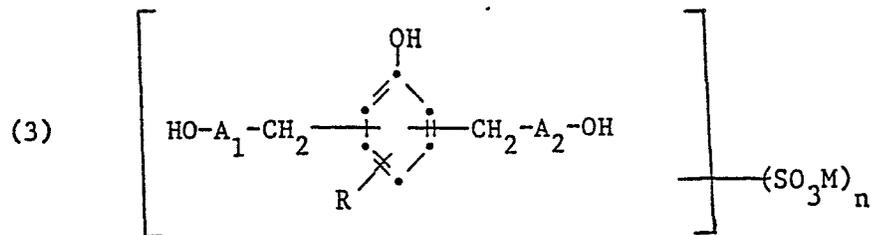
(D) ein polares Lösungsmittel

enthalten.

Die Komponenten (A), (B), (C) und (D) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Bevorzugte Hilfsmittelgemische bestehen aus allen angegebenen Komponenten (A), (B), (C) und (D).

- 3 -

Die als Komponenten (A) in Betracht kommenden sulfonierten Kondensationsprodukte aus Hydroxyarylverbindungen und Formaldehyd sind an sich bekannt und entsprechen im wesentlichen der Formel



worin  $A_1$  und  $A_2$ , unabhängig voneinander, einen Naphthylenrest oder vorzugsweise einen Phenylenrest, der unsubstituiert oder durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl substituiert ist, R Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation und n 1 bis 3 bedeuten.

$A_1$  und  $A_2$  sind vorzugsweise identisch.

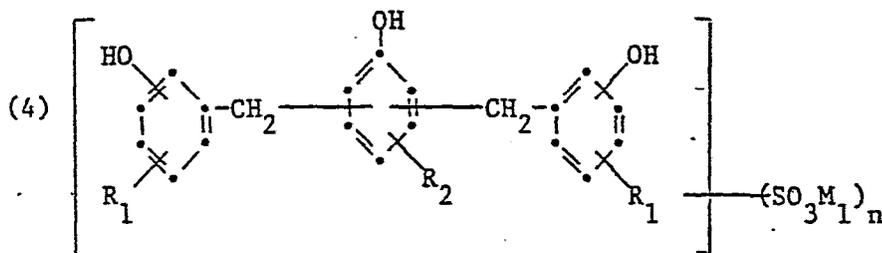
Bei "Alkyl" handelt es sich mit Vorteil um einen 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert. Butyl, Pentyl, iso-Amyl, tert. Amyl, n-Hexyl, n-Octyl, iso-Octyl, tert. Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, Decyl oder Dodecyl.

"Cycloalkyl" ist vorteilhafterweise ein Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

"Aryl" bedeutet z.B. durch Methyl, Methoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder vorzugsweise Phenyl. "Aralkyl" stellt z.B. Benzyl oder  $\alpha$ -Methylbenzyl dar. "Halogen" bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Als salzbildendes Kation bedeutet M beispielsweise Alkalimetall z.B. Natrium oder Kalium; Erdalkalimetall, wie z.B. Calcium oder Magnesium; Ammonium ( $\text{NH}_4$ ) oder eine Ammoniumgruppe, die sich z.B. von aliphatischen Aminen, wie z.B. Di- oder Triethylamin oder Mono-, Di- oder Triethanolamin, oder auch von heterocyclischen Aminen, wie z.B. Piperidin, Morpholin oder Pyridin ableitet.

Bevorzugte sulfonierte Formaldehydkondensationsprodukte leiten sich nur von Hydroxyarylverbindungen der Benzolreihe ab und entsprechen der Formel



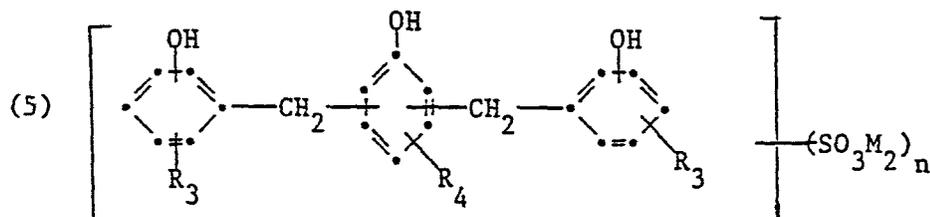
worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , unabhängig voneinander Halogen, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl und

$\text{R}_1$  auch Wasserstoff,

$\text{M}_1$  Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

$n$  1 bis 3 bedeuten. Dabei ist  $\text{R}_1$  vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und insbesondere tert. Butyl.

Besonders geeignete sulfonierte Formaldehyd-Kondensationsprodukte entsprechen der Formel

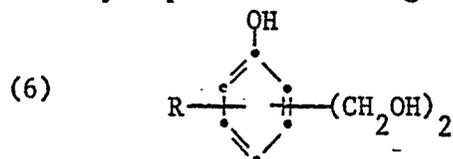


- 5 -

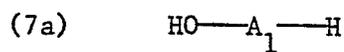
worin  $R_3$  und  $R_4$ , unabhängig voneinander, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, tert. Butyl oder Nonyl, und  $R_3$  auch Wasserstoff,

$M_2$  Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium und  $n$  1 bis 3 bedeuten.  $R_3$  ist vor allem tert. Butyl.

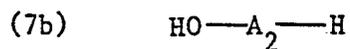
Die Herstellung der sulfonierten Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Hydroxyaryl-Verbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen, dass man 1 Mol einer Dimethylolphenolverbindung der Formel



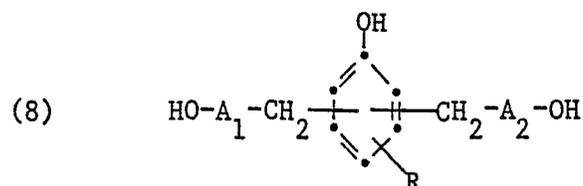
in Gegenwart von sauren Katalysatoren mit je 1 Mol einer Hydroxyarylverbindung der Formel



und



zweckmässig bei Temperaturen von 50 bis 100°C umgesetzt und das erhaltene Kondensationsprodukt der Formel

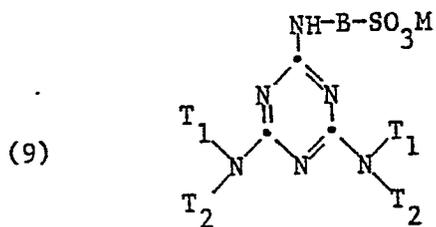


mit Sulfonierungsmitteln behandelt und gegebenenfalls die erhaltene Sulfonsäure in die obengenannten Salze überführt.

In den Phenolverbindungen der Formeln (6) und (8) kann der Substituent R in ortho- oder para-Stellung sein und die Phenolverbindungen können in Form von Isomergemischen vorliegen.

Sulfonierte Formaldehydkondensationsprodukte der Formeln (3) bis (5) und deren Herstellung werden z.B. in der DE-AS 2 328 767 oder DE-PS 1 248 609 beschrieben.

Als Komponente (A) eignen sich auch sulfonierte N-Arylmelaminderivate. Bei diesen Stoffen handelt es sich vorzugsweise um Melaminverbindungen der Formel



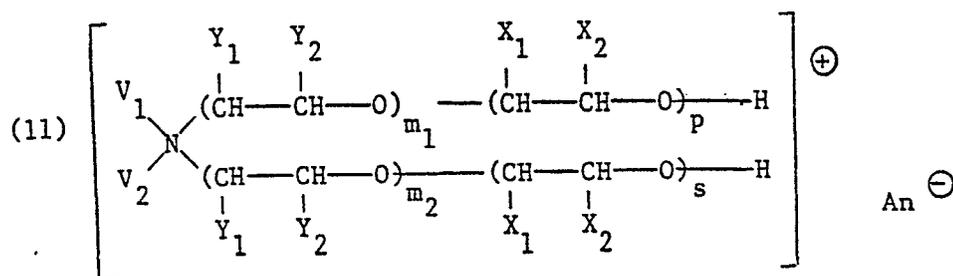
worin B einen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylenrest,  $T_1$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, und  $T_2$  unsubstituiertes oder durch Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl (wie Methyl) oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy (wie Methoxy) substituiertes Phenyl und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten.

Die Herstellung der sulfonierten Melaminverbindungen der Formel (9) erfolgt in an sich bekannter Weise. Beispielsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen, dass man ein Cyanurhalogenid, wie z.B. Cyanurbromid, Cyanurfluorid oder vorzugsweise Cyanurchlorid, in beliebiger Reihenfolge, mit sulfoniertem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin und einem Amin der Formel (10)  $HNT_1T_2$  umsetzt.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in stark verdünntem wässrig-organischem Medium, zweckmässig, je nach dem Halogensubstituenten, bei einer Temperatur von  $0^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$  und pH-Werten von 6 bis 8, vorzugsweise in Gegenwart von Mineralsäure abstumpfenden Mitteln, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid durchgeführt.

Die im erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisch als Komponente (B) verwendbaren, quaternären Ammoniumverbindungen sind ebenfalls an sich bekannt und können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, z.B. durch Umsetzung entsprechender aliphatischer Amine, deren Alkyl- oder Alkenylrest 10 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, wie z.B. Dodecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Talgfettamin, Arachidylamin, Behenylamin oder Oleylamin oder Di- oder Triamine, wie z.B. Dodecylpropylendiamin, Octadecylethylendiamin oder Octadecyldiethylentriamin mit 1 bis 200 Mol, vorzugsweise 1 bis 100 Mol, eines Alkylenoxides, z.B. Propylenoxid, vor allem aber Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Propylenoxid und Ethylenoxid oder mit 1 bis 2 Mol Styroloxid und 1 bis 45, vorzugsweise 3 bis 35 Mol der genannten Alkylenoxide, und durch anschliessende Quaternisierung des Umsetzungsproduktes mit üblichen Quaternisierungsmitteln, wie z.B. Methyl-, Ethyl- oder Benzylhalogeniden, Diethylsulfat oder vor allem Dimethylsulfat, Halogenhydrinen oder Halogencarbonsäureamiden, wie z.B. Chloracetamid.

Bevorzugt werden quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin

$V_1$  Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
 $V_2$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4  
 Kohlenstoffatomen, Carbamoylmethyl oder Benzyl, vorzugsweise Methyl,  
 von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere Phenyl,  
 von  $X_1$  und  $X_2$  eines Wasserstoff oder Methyl und das andere Wasser-  
 stoff.

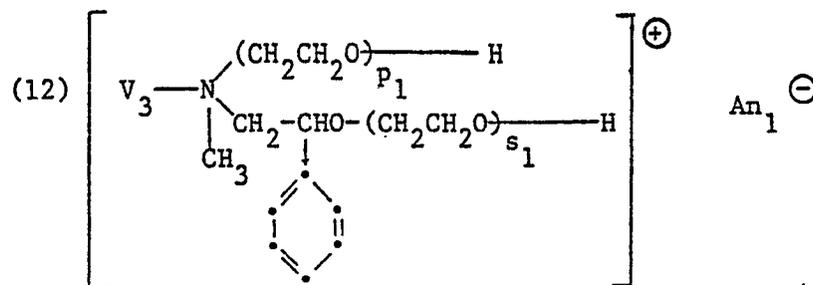
$An^{\ominus}$  das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, insbesondere  
 einer starken Mineralsäure oder einer organischen Sulfonsäure, wie  
 z.B. das Chlorid-, Bromid-, Sulfat-, Benzolsulfonat-, p-Toluolsulfonat-,  
 Methosulfat-, Ethosulfat- oder Methosphosphation,  
 $m_1$  und  $m_2$  0 oder 1 und p und s ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe  
 von  $p + s$  2 bis 40, vorzugsweise 3 bis 35 beträgt.

In der Formel (11) bedeutet  $V_1$  vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl je mit 12  
 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders Octadecyl oder Octadecenyl und  
 $X_1$  und  $X_2$  sind vorzugsweise Wasserstoff. Die Summe von  $p + s$  ist  
 vorzugsweise 5 bis 25. Von  $m_1$  und  $m_2$  ist vorzugsweise eines 1 und  
 das andere 0 oder 1.

Die Mengen, in denen die Komponente B allein oder als Gemisch im Hilfs-  
 mittelgemisch vorhanden ist, bewegen sich vorteilhafterweise von 2 bis  
 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 2 bis 20 und besonders von 2 bis 8  
 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Hilfsmittelmischung.

Bevorzugte erfindungsgemässe Hilfsmittelgemische enthalten mindestens  
 folgende Komponenten:

- (Aa) ein sulfoniertes Formaldehydkondensationsprodukt der Formel (4) und  
 (Bb) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



worin

$\text{V}_3$  Octadecyl oder Octadecenyl und

$\text{An}_1^{\ominus}$  das Chlorid-, Bromid-, Methansulfonat- oder Ethansulfonation

bedeuten und die Summe von  $p_1$  und  $s_1$  7 bis 35 und vorzugsweise 15 bis 25 beträgt.

Ausser den Komponenten (A) und (B) kann das neue Färbereihilfsmittel zusätzlich als Komponente (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat enthalten. Die Komponente (C) wirkt insbesondere als Schaumdämpfungsmittel.

Als fakultative Komponente (C) können handelsübliche, oberflächenaktive, hydrophile Addukte aus einem Organopolysiloxan und Ethylen- und/oder Propylenoxid in Betracht kommen.

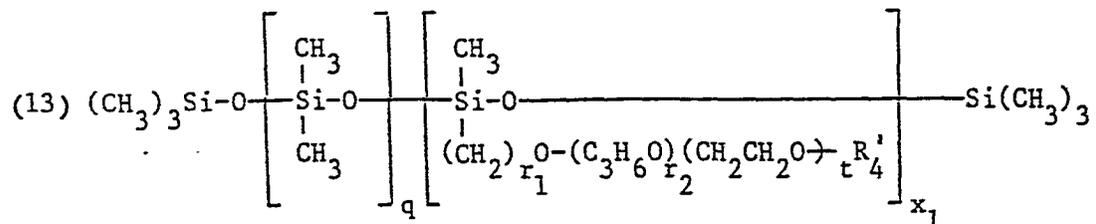
Die Organopolysiloxane, als Ausgangsprodukt für derartige Addukte, entsprechen grundsätzlich handelsüblichen Silikonölen, welche in der deutschen Auslegeschrift 20 31 827 beschrieben sind. Unter diesen Silikonölen stehen Polydimethylsiloxane im Vordergrund des Interesses. Die als fakultative Komponente (C) in Frage kommenden Siloxanoxyalkylen-Copolymere können beispielsweise aus halogensubstituierten Organopolysiloxanen, insbesondere Polydimethylsiloxanen und Alkalimetallsalzen von Polyoxyalkylen, z.B. Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolen hergestellt werden.

Bei diesen Siloxanoxyalkylen-Copolymeren handelt es sich um Polyethersiloxane, welche zweckmässigerweise einen Trübungspunkt bei etwa 20 bis



70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C aufweisen. Der Glykolgehalt, bestehend aus Oxyethylengruppen oder Oxyethylen- und Oxypropylengruppen, ist vorteilhafterweise von 35 bis 85, vorzugsweise 40 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Gewicht des Polyethersiloxans.

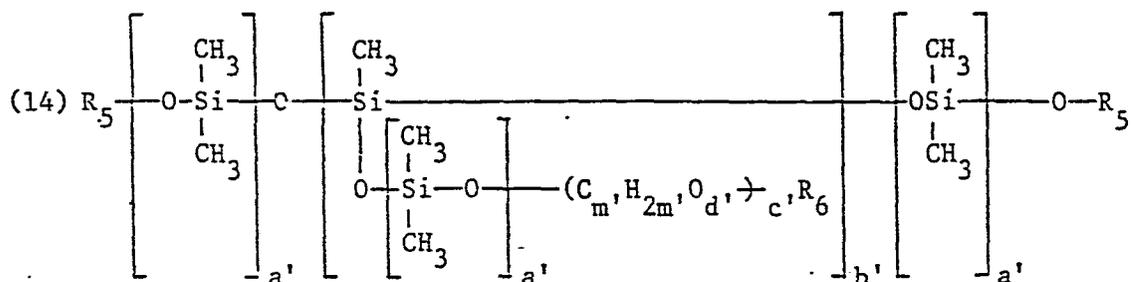
Eine bevorzugte Ausführungsform der fakultativen Komponente (C) ist demgemäss ein Blockpolymer aus einem Polydimethylsiloxan und Ethylenoxid oder einem Copolymer aus Ethylen- und Propylenoxid, das einen Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, insbesondere 25 bis 50°C, aufweist. Solche Blockpolymere bzw. Polyethersiloxane können durch die wahrscheinliche Formel



dargestellt werden, worin  $q$  3 bis 50, zweckmässigerweise 3 bis 25,  $r_1$  2 oder 3,  $r_2$  0 bis 15,  $t$  1 bis 25,  $x_1$  3 bis 10 und  $R'_4$  Alkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, sind. Derartige Polyethersiloxane sind z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 719 238 sowie in den US-Patentschriften 2 834 748, 3 389 160 und 3 505 377 beschrieben.

Weitere Polyethersiloxane, welche als fakultative Komponente (C) verwendet werden können, entsprechen der wahrscheinlichen Formel



worin  $R_5$  und  $R_6$  je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl,  $a'$  1 bis 20,  $b'$  2 bis 20,  $c'$  2 bis 50,  $d'$  1 oder 2, vorzugsweise 1, und  $m'$  2 bis 5 bedeuten und wobei  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}_d$ , vorzugsweise Ethylen-

oxidgruppen oder Gemische aus Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen sind. Derartige Siloxanverbindungen sind in der deutschen Auslegeschrift 1 795 557 beschrieben.

Als handelsübliche fakultative Komponente (C), die wahrscheinlich der Formel (13) entspricht und einen Trübungspunkt von 32°C aufweist, eignet sich z.B. SILICONSURFACTANT L 546<sup>®</sup> (Handelsmarke, UNIONCARBIDE). Dieses Silikonprodukt wird vorzugsweise in Kombination mit Propylenglykol eingesetzt.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Hilfsmittel als polares Lösungsmittel (D) Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Ein solcher Zusatz dient dazu, die Löslichkeit der Präparation bei der Anwendung zu verbessern. Beispiele von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln sind aliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, die Propanole oder Isobutanol; Alkylenglykole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen, wie z.B. Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether; Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon oder Diacetonalkohol; Ether und Acetale wie Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril,  $\gamma$ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Tetramethylsulfon u.a.. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden. Bevorzugt sind Wasser oder Propylenglykol oder vor allem Gemische davon. Das Gewichtsverhältnis der Wasser/Propylenglykol-Gemische ist vorteilhafterweise 15:1 bis 3:1.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittelzubereitungen können durch einfaches Verrühren der genannten Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) hergestellt werden. Unter Zugabe der Komponente (D), insbesondere Wasser, und gegebenenfalls auch einer Base, z.B. Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder niedere Alkanolamine, wie z.B. Monoethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, werden sie als

- 12 -

homogene, vorzugsweise klare Mischungen erhalten, die bei Raumtemperatur sehr gut lagerstabil sind.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittelgemische enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf das Gemisch,

15 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente (A)

2 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (B)

0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der Komponente (C)

0 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (D)

0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent einer Base.

Die neuen Formulierungen werden insbesondere als Egalisier- und Retardiermittel beim Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet. Sie erlauben somit eine einwandfreie Egalität und zudem eine Streifenfreiheit des Substrates zu erzielen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit anionischen Farbstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart des erfindungsgemässen Färbereihilfsmittels färbt bzw. bedruckt.

Die Einsatzmengen, in denen das erfindungsgemässe Färbereihilfsmittel den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 und 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes.

Als synthetische Polyamidfasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien, die in Gegenwart des neuen Färbereihilfsmittelgemisches gefärbt werden können, sind z.B. solche aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 6,6), aus  $\epsilon$ -Caprolactam (Polyamid 6), aus  $\omega$ -Aminoundecansäure (Polyamid 11), aus  $\omega$ -Aminoönanthensäure (Polyamid 7), aus  $\omega$ -Aminopelargonsäure (Polyamid 8) oder aus Sebazinsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 6,10) zu erwähnen.

Die Polyamidfasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyamid/Wolle oder Polyamid/Polyester, verwendet werden.

Das Fasermaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsstadien vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe, Garn oder Stückware. Als Stückware seien insbesondere Bodenbeläge, wie z.B. Teppiche, oder andere Heimtextilien wie Möbelbezugsstoffe, Vorhänge oder Wandverkleidungen, genannt.

Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit dem zu färbenden Material eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen. Bevorzugt sind die sogenannten sauren metallfreien Farbstoffe. Letztere enthalten vorzugsweise nur eine einzige Sulfonsäuregruppe und gegebenenfalls eine weitere, jedoch keine salzbildende, wasserlöslichmachende Gruppe wie die Säureamid- oder Alkylsulfonylgruppe.

Von besonderem Interesse sind auch die 1:1- oder vorzugsweise 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom, wie z.B. Kupfer, Nickel oder insbesondere Chrom.



Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom, wie z.B. ein Kobaltatom oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Disazofarbstoff und einen Monoazofarbstoff oder vorzugsweise zwei Monoazofarbstoffmoleküle enthalten. Die Azofarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen, wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder insgesamt eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisen.

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Farbstoffmischungen von mindestens 2 oder 3 anionischen Farbstoffen zur Herstellung egalier Dichromie- oder Trichromiefärbungen.

Die Menge der der Flotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbtiefe. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 g je Liter Flotte bewährt.

Die Färbebäder können Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate; Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure; organische Säuren, zweckmässig niedere aliphatische Carbonsäuren, wie z.B. Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure und/oder Salze, wie z.B. Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat, Dinatriumphosphat, Dikaliumphosphat, Kaliumacetat oder Natriumacetat enthalten. Die Alkalien und Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4,5 bis 8,5, vorzugsweise 5 bis 8 beträgt.

Ferner können die Färbebäder noch die üblichen Elektrolyte, Dispergier-, Antischaum- und Netzmittel enthalten.

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1 : 3 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 50. Man färbt zweckmässig bei einer Temperatur im Bereich von 40°C bis zum Siedpunkt (96 - 102°C), vorzugsweise von 60 bis 96°C.

Vorzugsweise geht man mit dem Textilmaterial in eine Flotte ein, die eine Temperatur von 15 bis 25°C und einen pH-Wert von 7,5 bis 8,5 aufweist. Danach gibt man die Farbstoffe und das erfindungsgemässe Hilfsmittelgemisch zu und behandelt das Material 5 bis 15 Minuten bei 15 bis 25°C. Alsdann steigert man die Temperatur langsam auf 60 bis 95°C und färbt 30 bis 60 Minuten bei dieser Temperatur. Daraufhin senkt man den pH-Wert des Bades auf 5 - 6 und färbt weiter 10 bis 20 Minuten bei 90 - 95°C. Am Schluss wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet. Das erfindungsgemässe Färbverfahren kann auch so durchgeführt werden, dass man das Färbegut zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch 10 bis 15 Minuten bei 20 bis 25°C behandelt und anschliessend färbt.

Das Färben des synthetischen Polyamidfasermaterials kann auch nach einem Druck- oder Klotzverfahren durchgeführt werden. Dabei wird die gegebenenfalls verdickte Druckpaste bzw. Flotte, welche Farbstoff, erfindungsgemässe Hilfsmittelzubereitung, Säure sowie eventuell weitere Zusätze enthält, auf die Faser gedruckt oder geklotzt, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C. Das geklotzte oder bedruckte Fasermaterial kann einer Hitzebehandlung unterworfen werden, wie z.B. Dämpfen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man auf synthetischem Polyamidfasermaterial gleichmässige, streifenfreie und farbkräftige Ausfärbungen, die sich auch durch gute Reibechtheiten und Farbausbeuten auszeichnen. Zudem werden die anderen Echtheiten der Färbungen z.B. Lichtechtheit durch den Einsatz der erfindungsgemässen Mischung nicht negativ beeinflusst.

Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren können die Färbungen unter Zusatz des erfindungsgemässen Hilfsmittelgemisches simultan erzielt werden, ohne dass das Färbegut zuerst vorbehandelt und dann abgekühlt wird. Der Farbstoff kann somit gleichzeitig mit dem neuen Kombinationspräparat eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente.

Die folgenden Produkte sind Beispiele für die als Komponente (B) verwendeten quaternären Ammoniumverbindungen

- B<sub>1</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
- B<sub>2</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
- B<sub>3</sub> Mit Methylchlorid quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
- B<sub>4</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
- B<sub>5</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid, 1 Mol Propylenoxid und 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
- B<sub>6</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylamin
- B<sub>7</sub> Mit Methylchlorid quaterniertes Anlagerungsprodukt von 2 Mol Styroloxid und 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylamin;

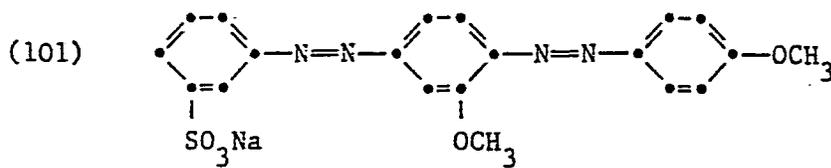
- B<sub>8</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylamin;
- B<sub>9</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 2 Mol Styroloxid und 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylamin;
- B<sub>10</sub> Mit Methylchlorid quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid, 30 Mol Ethylenoxid und 10 Mol Propylenoxid an 1 Mol Oleylamin;
- B<sub>11</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid, 6 Mol Propylenoxid und 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylamin;
- B<sub>12</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
- B<sub>13</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
- B<sub>14</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
- B<sub>15</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid, 2 Mol Propylenoxid und 24 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
- B<sub>16</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin.
- B<sub>17</sub> Mit Chloracetamid quaterniertes Anlagerungsprodukt von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin;
- B<sub>18</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins;
- B<sub>19</sub> Mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamin

Beispiel 1

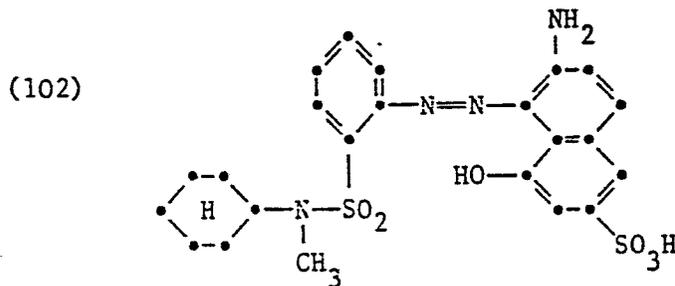
10 g eines Polyamid-6,6-Teppiches mit Polypropylenrücken werden zu einer Flotte gegeben, welche

0,075 g Ameisensäure 85%ig,

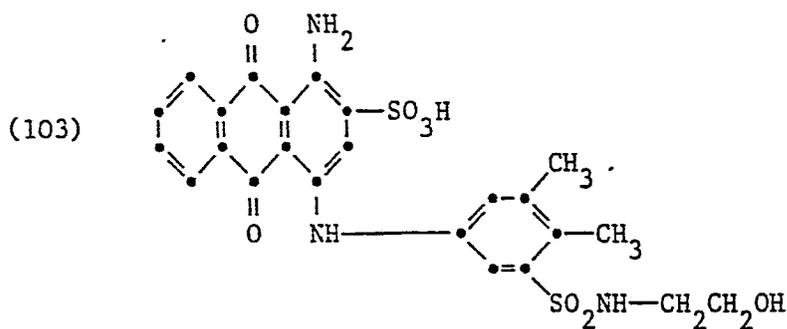
0,035 g eines gelben Farbstoffes der Formel



0,024 g eines roten Farbstoffes der Formel



0,03 g eines blauen Farbstoffes der Formel



0,2 g einer Hilfsmittelzubereitung (1), bestehend aus 36 % eines sulfonierten Phenol/Formaldehyd-Kondensationsproduktes, hergestellt gemäss der DE-AS 2 328 767, Beispiel 8,

- 19 -

- 2,8% der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>6</sub>,
- 1% eines Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A) mit einer Viskosität von 1200 mPas bei 20°C und einem Trübungspunkt bei 32°C,
- 10% Propylenglykol,
- 7% Monoethanolamin und
- 43,2% Wasser

in 400 ml Wasser enthält. Danach heizt man das Bad auf 40°C und erhöht die Temperatur im Verlaufe von 60 Minuten auf 60°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Alsdann wird das Bad abgekühlt und der Teppich gespült und getrocknet.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte Färbung.

### Beispiel 2

Auf einer Teppichhaspelkufe mit Dosiereinrichtungen für Natronlauge und Schwefelsäure werden 100 kg Polyamid-6,6-Teppich in 3000 l Wasser bei 20°C auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Danach werden der Flotte folgende Zusätze zugegeben:

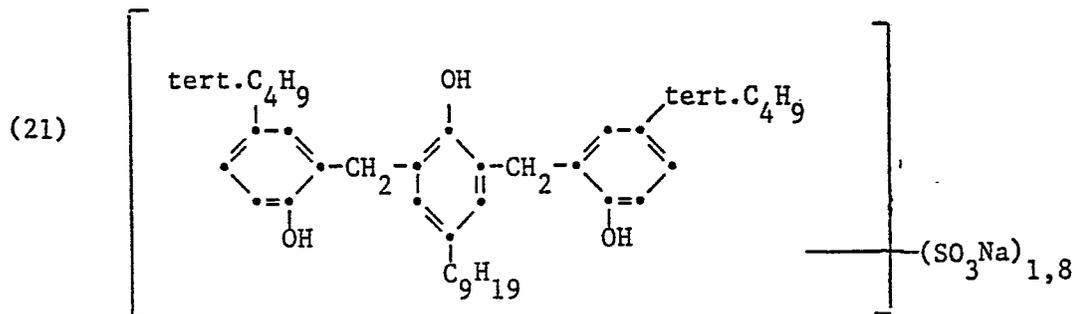
- 2500 g der Hilfsmittelzubereitung (1)
- 200 g eines gelben Farbstoffes der Formel (101)
- 300 g eines roten Farbstoffes der Formel (102) und
- 100 g eines blauen Farbstoffes der Formel (103).

Man lässt die Teppichware 15 Minuten bei 20°C zirkulieren und steigert die Temperatur im Verlaufe von 60 Minuten auf 95°C. Alsdann färbt man 30 Minuten bei dieser Temperatur und senkt während 40 Minuten durch Zudosierung von Schwefelsäure den pH-Wert des Bades auf 5. Hierauf färbt man noch 15 Minuten bei 95°C und bei einem pH-Wert von 5. Anschliessend wird die Färbeflotte abgekühlt und der Teppich gespült und fertiggestellt.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte streifenfreie Färbung. Die Baderschöpfung ist praktisch vollständig, so dass im gleichen Färbbad der nächste Teppich gefärbt werden kann.

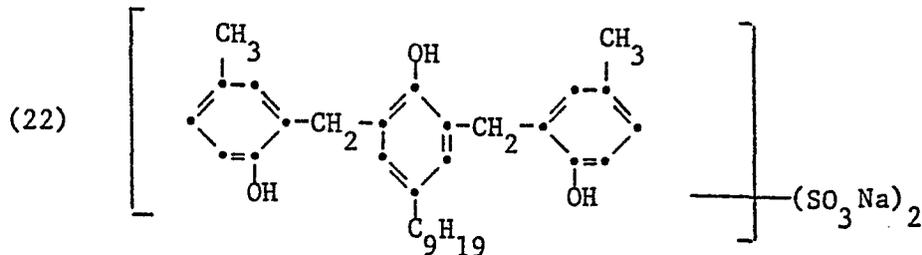
Egale streifenfreie und farbstarke Färbungen erhält man auch, wenn in den Beispielen 1 und 2 anstelle der angegebenen Hilfsmittelzubereitung (1) jeweils die gleiche Menge folgender weiterer Zubereitung (2) oder (3) eingesetzt wird.

(2) Zubereitung, bestehend aus  
25 % eines sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel



10 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>6</sub>  
 1 % des Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A)  
 5 % Propylenglykol  
 7 % Natriumhydroxidlösung 30 % und  
 52 % Wasser;

(3) Zubereitung, bestehend aus  
36 % eines sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel



2,8 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>6</sub>  
1 % des Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A)  
10 % Diethanolamin und  
50,2 % Wasser.

Das in der Zubereitung (2) verwendete Formaldehyd-Kondensations-  
produkt der Formel (21) wird folgendermassen hergestellt:

110 g p-Nonylphenol werden zusammen mit 42 g Wasser und 89 g Formaldehyd (37 %), in einem Rührkolben vorgelegt. Dazu lässt man unter Rühren bei 20-25°C Anfangsinnentemperatur in 15 Minuten 24,6 g 30%ige Natronlauge zufließen, wobei die Innentemperatur auf 35°C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird auf 60°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Zur Isolierung der entstandenen Dimethylolverbindung wird mit 20,75 g 40%iger Schwefelsäure angesäuert, dabei stellt sich ein pH von 6,8 ein. Die wässrige Salzlösung wird von der Dimethylolverbindung in einem Scheidetrichter abgetrennt.

Nun werden 150 g tert. Butylphenol bei 98 - 100°C geschmolzen und 1,8 g 37%ige Salzsäure zugegeben. In dieses Gemisch lässt man die Dimethylolverbindung innerhalb von 15 Minuten zufließen. Anschliessend wird noch 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann das entstandene Reaktionswasser abdestilliert.

In die 85°C heisse Reaktionsmasse werden 22 g Dimethylmethanphosphonat und 220 g Trichlorethylen gegeben, worauf die Reaktionslösung auf 45°C Innentemperatur abgekühlt wird. Zur Sulfonierung lässt man zu dieser Lösung innerhalb von 1 Stunde 128 g Chlorsulfonsäure zutropfen und rührt 3 Stunden bei 50°C Innentemperatur.

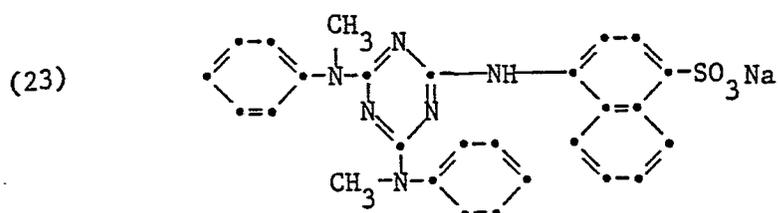
Das Sulfonierungsgemisch wird mit 130 g Wasser verdünnt und mit 203 g 30%iger Natronlauge neutralisiert. Anschliessend wird Trichlorethylen und ein Teil des Wassers abdestilliert. Nach Bestimmung des Trockengehaltes wird das Reaktionsprodukt mit einem Wasser/Aethanol-Gemisch (3:2) auf 40 % Trockengehalt verdünnt.

Man erhält eine klare Lösung, die mit Wasser unbegrenzt mischbar ist. Der pH-Wert beträgt 9,7. Eine 0,01 %ige Lösung (bezogen auf Wirksubstanz) hat bei 20°C eine Oberflächenspannung von 41,8 dyn/cm.

### Beispiel 3

Auf einer Teppichhaspelkufe mit Dosiereinrichtungen für Natronlauge und Schwefelsäure werden 100 kg Polyamid-6,6-Teppich in 3000 l Wasser bei 20°C auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Hierauf werden der Flotte folgende Zusätze zugegeben:

2500 g einer Hilfsmittelzubereitung (4), bestehend aus  
36 % der sulfonierten Melaminverbindung der Formel



3 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>3</sub>

10 % Propylenglykol und

51 % Wasser

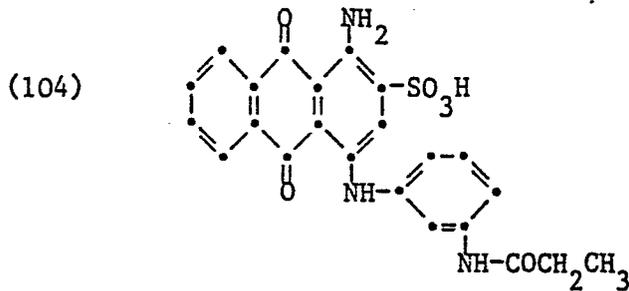
- 23 -

300 g eines gelben Farbstoffes der Formel (101)

400 g eines roten Farbstoffes der Formel (102)

und

150 g eines blauen Farbstoffgemisches (1:1) bestehend aus einem Farbstoff der Formel (103) und einem Farbstoff der Formel



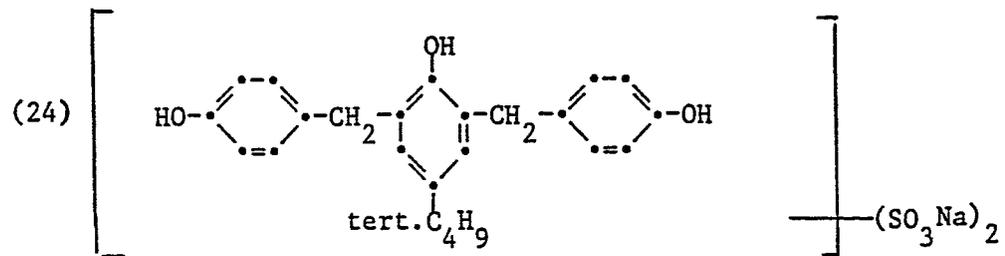
Man lässt die Teppichware 15 Minuten bei 20°C zirkulieren und steigert die Temperatur im Verlaufe von 40 Minuten auf 90°C, alsdann färbt man 30 Minuten bei dieser Temperatur und senkt während 40 Minuten durch Zudosierung von Schwefelsäure den pH-Wert des Bades auf 5. Danach färbt man noch 15 Minuten bei 90°C und bei einem pH-Wert von 5. Anschliessend wird die Färbeflotte abgekühlt und der Teppich gespült und fertiggestellt.

Man erhält eine egale, gut durchgefärbte Färbung. Die Baderschöpfung ist praktisch vollständig, so dass im gleichen Färbebad der nächste Teppich gefärbt werden kann.

Eine egale und farbstarke Färbung erhält man, wenn im Beispiel 3 anstelle der Hilfsmittelzubereitung (4) die gleiche Menge einer der folgenden Zubereitungen (5) bis (8) eingesetzt wird.

Zubereitung (5) bestehend aus

36 % eines sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel



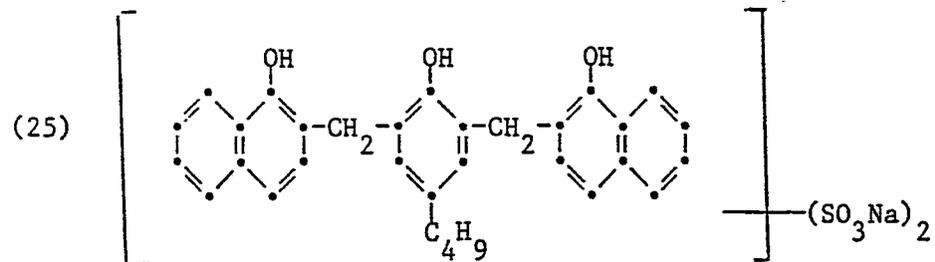
18 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>7</sub>

10 % Propylenglykol und

36 % Wasser;

Zubereitung (6) bestehend aus

36 % eines sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel



10 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>6</sub>

1 % Siloxanoxyalkylen-Copolymerisat (A)

5 % Propylenglykol

7 % Natriumhydroxidlösung (30 %) und

41 % Wasser;

Zubereitung (7) bestehend aus

36 % eines sulfonierten Phenol/Formaldehyd-Kondensationsproduktes,  
hergestellt gemäss der DE-AS 2 328 767, Beispiel 1

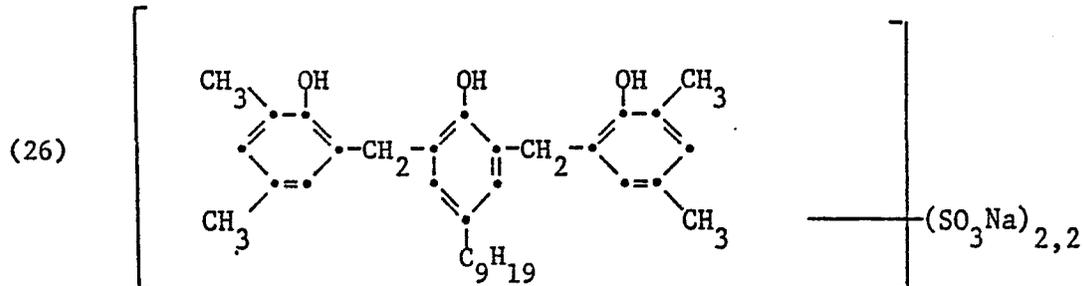
18 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>7</sub>

10 % Propylenglykol und

36 % Wasser oder

Zubereitung (8) bestehend aus

30 % eines sulfonierten Phenol/Formaldehyd-Kondensationsproduktes der Formel



8,8 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>8</sub>

1 % des Siloxanoxyalkylen-Copolymerisates (A)

10 % Propylenglykol

7 % Monoethanolamin und

43,2% Wasser

Die in den Zubereitungen (4) und (5) verwendeten sulfonierten Verbindungen der Formeln (23) und (24) werden folgendermassen hergestellt.

Herstellung der sulfonierten Melaminverbindung der Formel (23).

55,2 g Cyanurchlorid werden in 500g Aceton gelöst und mit 20 %iger wässriger Natriumcarbonatlösung auf pH 5,0 gestellt. Man kühlt diese Lösung auf 0-5°C und lässt eine Lösung von 94,5 g 77,8 %igen 1-Naphthylamin-4-sulfosäure-Natriumsalz in 180 g Wasser innerhalb von 1 Stunde zutropfen, wobei unter Zusatz von weiterer 20 %iger Natriumcarbonatlösung und unter Kühlung der pH-Wert bei 5 und die Temperatur bei max. 5°C gehalten wird. Anschliessend wird während 2 Stunden bei 5°C nachgerührt.

Hierauf lässt man die Temperatur auf 15°C ansteigen und lässt innerhalb von 30 Minuten bei 15 - 20°C Innentemperatur 70,6 g N-Methylanilin zutropfen, wobei durch Zugabe von 20 %iger Natriumcarbonat-Lösung

ein pH-Wert von 5 gehalten wird. Alsdann wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei 20°C und 2 Stunden bei 35°C Innentemperatur gerührt. Durch Temperaturerhöhung auf 55 - 60°C wird das Aceton abdestilliert. Danach wird auf 85°C aufgeheizt und mit 30 %iger Natronlauge auf pH 10 gestellt. Das Reaktionsprodukt wird nun abgesaugt, danach in Iso-  
propanol mehrmals aufgeschlämmt mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält ein weisses Pulver, mit folgender Elementaranalyse

	C	H	N	S	Na
berechnet	55,74 %	4,3 %	14,4 %	5,5 %	5,9 %
gefunden	55,0 %	4,4 %	14,8 %	6,0 %	4,29 %

Herstellung des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (24).

97,5 g tert. Butylphenol werden zusammen mit 54 g Wasser und 115,9 g Formaldehyd (37 %ig) in einem Rührkolben vorgelegt. Dazu lässt man unter Rühren bei 20 - 25°C Anfangsinnentemperatur in 15 Minuten 32 g 30 %ige Natronlauge zufließen, wobei die Innentemperatur auf 30°C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird auf 60°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt.

Zur Isolierung der entstandenen Dimethylolverbindung wird mit 27 g 40 %iger Schwefelsäure angesäuert, dabei stellt sich ein pH-Wert von 6,8 ein. Die wässrige Salzlösung wird dann von der Dimethylolverbindung abgetrennt.

Hierauf werden 126,8 g Phenol bei 50°C geschmolzen und 2,15 g 37 %ige Salzsäure zugegeben.

In dieses Gemisch lässt man die Dimethylolverbindung innerhalb von 15 Minuten zufließen, wobei die Innentemperatur auf 85°C ansteigt. Anschliessend wird auf 102°C Innentemperatur aufgeheizt und noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, worauf das entstandene

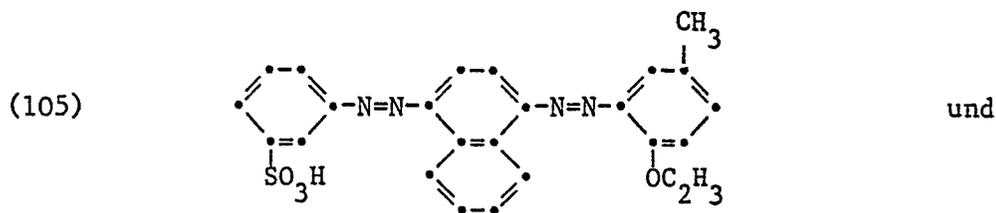
Reaktionswasser abdestilliert wird.

Man senkt die Temperatur der Reaktionsmasse auf 85°C und gibt 25 g Dimethylmethanphosphonat und 300 g Trichloräthylen zu. Anschliessend wird auf 45°C abgekühlt.

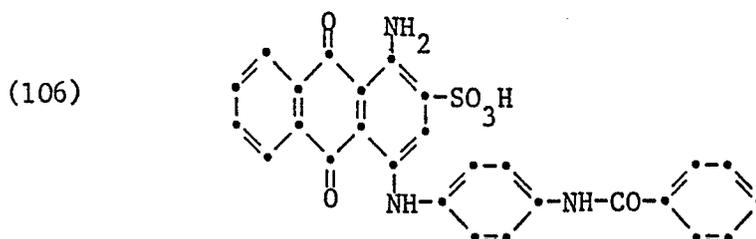
Zur Sulfonierung lässt man zu dieser Lösung innerhalb von 1 Stunde 151,5 g Chlorsulfonsäure zutropfen und rührt 3 Stunden bei 50°C Innentemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 g Wasser verdünnt und mit 220 g 30 Ziger Natronlauge neutralisiert. Anschliessend wird Trichlorethylen und ein Teil des Wassers abdestilliert. Nach Bestimmung des Trockengehaltes wird das Reaktionsprodukt mit Wasser auf einen Trockengehalt von 50 % eingestellt. Man erhält eine klare Lösung, die mit Wasser unbegrenzt mischbar ist und einen pH von 7,5 aufweist. Eine 0,01 %ige Lösung (bezogen auf Wirksubstanz) hat bei 20°C eine Oberflächenspannung von 33,3 dyn/cm.

#### Beispiel 4

10 g eines streifigfärbenden Gewirkes aus Polyamid 6,6 werden 10 Minuten in 400 ml einer Flotte, die mit 0,8 g Mononatriumphosphat und 0,2 g Dinatriumphosphat auf pH 6 gestellt worden ist und die 0,1 g der Hilfsmittelzubereitung (1) enthält, bei 40°C behandelt. Hierauf setzt man 0,03 g eines Farbstoffes der Formel



0,03 g eines Farbstoffes der Formel



zu und bewegt das Gewirke während 10 Minuten bei 40°C. Danach erhitzt man die Färbeflotte innerhalb 30 Minuten auf Siedetemperatur und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen der Flotte wird die gefärbte Wirkware mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine streifenfreie, egale grüne Färbung mit guten Echtheiten.

Eine egale und farbstarke Färbung erhält man, wenn in Beispiel 4 die gleiche Menge einer der folgenden Zubereitungen (9) bis (14) eingesetzt wird.

Zubereitung (9) bestehend aus

- 35,5 % des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (21)
- 4,5 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>14</sub>
- und
- 60 % Wasser

Zubereitung (10) bestehend aus

- 26 % des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (21)
- 14 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>15</sub>
- und
- 60 % Wasser

Zubereitung (11) bestehend aus

- 30 % des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (21)
- 10 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>1</sub>
- und
- 60 % Wasser

Zubereitung (12) bestehend aus

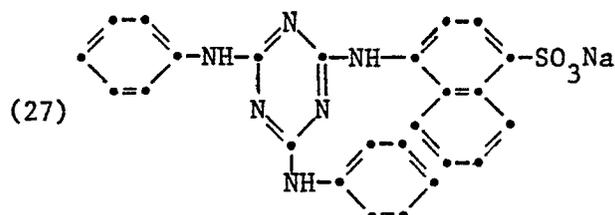
- 35 % des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (21)
- 15 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>18</sub>
- und
- 50 % Wasser

Zubereitung (13) bestehend aus

- 25 % des sulfonierten Formaldehydkondensationsproduktes der Formel (21)
- 5 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>16</sub> und
- 70 % Wasser.

Zubereitung (14) bestehend aus

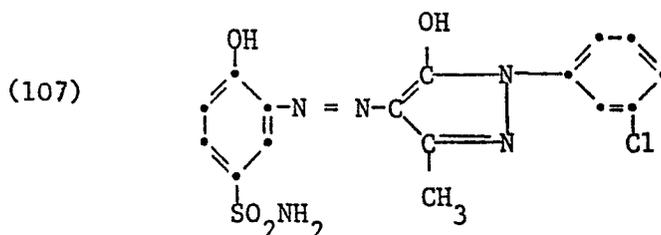
- 36 % der sulfonierten Melaminverbindung der Formel



- 3 % der quaternären Ammoniumverbindung B<sub>6</sub>
- 10 % Propylenglykol und
- 51 % Wasser.

#### Beispiel 5

- Ein Nylon-6-Gewebe wird im Flottenverhältnis 1 : 40 in eine Flotte von 25°C gebracht, die
- 0,25 g/l Ammoniumacetat
  - 2,5 % der Hilfsmittelzubereitung (1)
  - 2,2 % des 1:2-Chrom-Komplexes des Farbstoffes der Formel



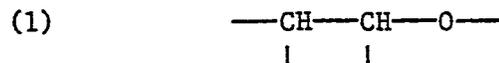
enthält und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt ist. Anschliessend heizt man die Flotte in 30 Minuten auf 96°C auf und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen der Flotte wird gespült und getrocknet und man erhält eine streifenfreie, orange Färbung mit guten Echtheiten.

Patentansprüche

1. Färbereihilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

(A) ein sulfoniertes Kondensationsprodukt aus Hydroxyarylverbindungen und Formaldehyd oder ein sulfoniertes N-Arylmelaminderivat und

(B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basisches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykol-etherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykol-etherkette mindestens eine Gruppierung der Formel



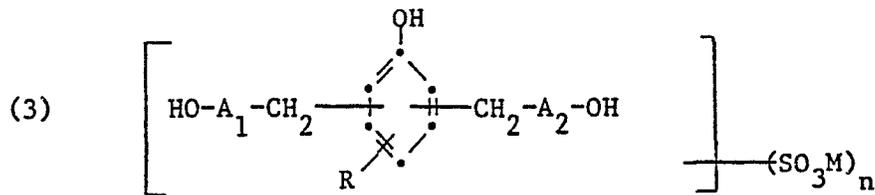
aufweist, enthält.

2. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (C) ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymerisat enthält.

3. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Komponente (D) ein polares Lösungsmittel enthält.

4. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusammen enthält.

5. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A ein sulfoniertes Formaldehyd-Kondensationsprodukt der Formel



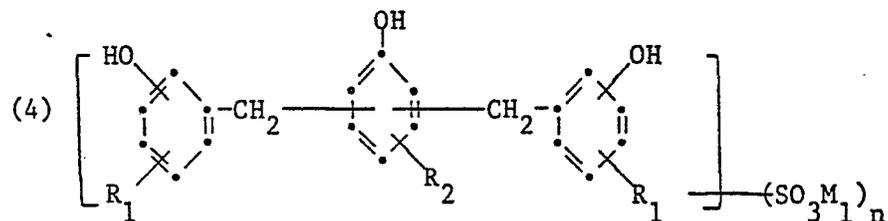
ist, worin  $A_1$  und  $A_2$ , unabhängig voneinander Naphthylen oder einen Phenylrest, der unsubstituiert oder durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl substituiert ist,

R Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation und

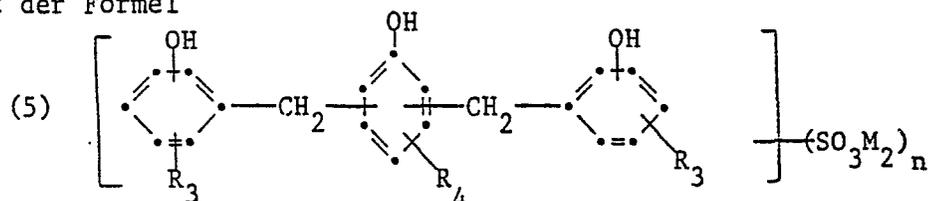
n 1 bis 3 bedeuten.

6. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ein sulfoniertes Formaldehydkondensationsprodukt der Formel



ist, worin  $R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, Halogen, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl und  $R_1$  auch Wasserstoff,  $M_1$  Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und n 1 bis 3 bedeuten.

7. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ein sulfoniertes Formaldehydkondensationsprodukt der Formel

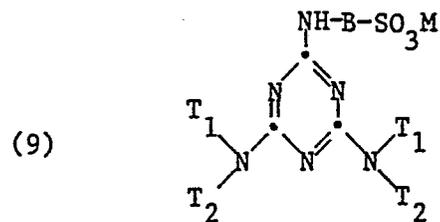


ist, worin  $R_3$  und  $R_4$ , unabhängig voneinander, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, tert. Butyl oder Nonyl, und  $R_3$  auch

Wasserstoff,

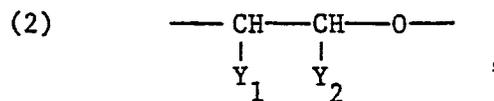
$M_2$  Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium und n 1 bis 3 bedeuten.

8. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) eine sulfonierte Melaminverbindung der Formel



ist, worin B einen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylenrest,  $T_1$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,  $T_2$  unsubstituiertes oder durch Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten.

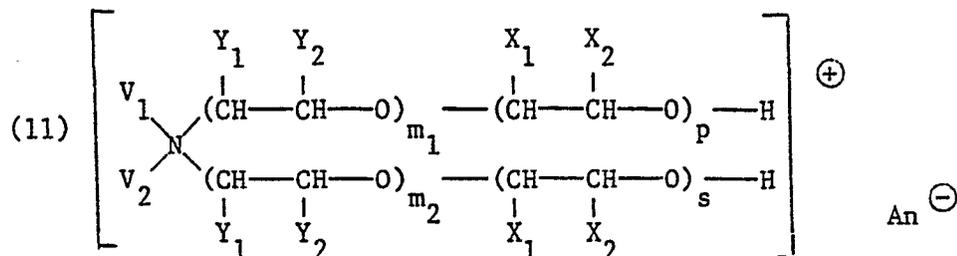
9. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyglykoletherkette der quaternären Ammoniumverbindung (B) mindestens eine Gruppe der Formel



worin von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere Phenyl darstellt, enthält.

10. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung ist, welche durch Umsetzung eines aliphatischen Mono-, Di- oder Triamins, dessen aliphatischer Rest 10 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, mit 1 bis 100 Mol eines Alkylenoxides oder mit 1 bis 2 Mol Styroloxid und 1 bis 45 Mol eines Alkylenoxides und anschliessende Quaternisierung des Umsetzungsproduktes mit einem Quaternisierungsmittel hergestellt wird.

11. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



ist, worin

$V_1$  Alkyl oder Alkenyl jeweils mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$V_2$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbamoylmethyl oder Benzyl,

von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere Phenyl,

von  $X_1$  und  $X_2$  eines Wasserstoff oder Methyl und das andere Wasserstoff,

$\text{An}^{\ominus}$  das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, insbesondere einer starken Mineralsäure oder einer organischen Sulfonsäure,

$m_1$  und  $m_2$  0 oder 1 und

$p$  und  $s$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $p + s$  2 bis 40 beträgt.

12. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (11)

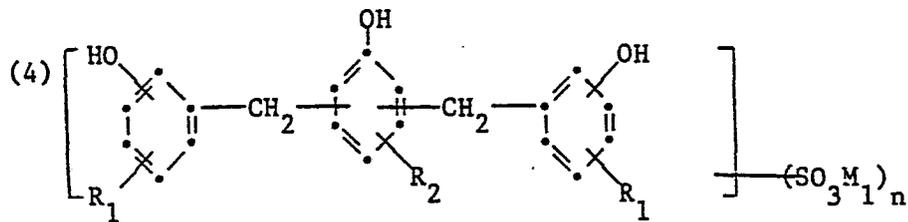
$V_1$  Alkyl oder Alkenyl je mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und

$X_1$  und  $X_2$  Wasserstoff bedeuten,

von  $m_1$  und  $m_2$  eines 1 ist und das andere 0 oder 1 ist und die Summe von  $p + s$  5 bis 25 beträgt.

13. Färbereihilfsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens

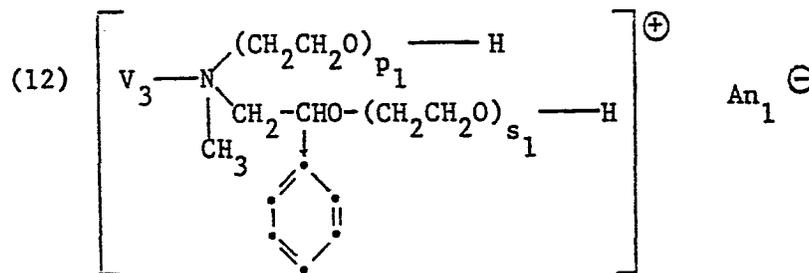
(Aa) ein sulfoniertes Formaldehydkondensationsprodukt der Formel (4)



ist, worin  $R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, Halogen, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl und  $R_1$  auch Wasserstoff,

$M_1$  Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und  $n$  1 bis 3 bedeuten, und

(Bb) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



ist, worin

$V_3$  Octadecyl oder Octadecenyl und

$\text{An}_1^{\ominus}$  das Chlorid-, Bromid-, Methansulfonat- oder Ethansulfonation bedeuten und die Summe von  $p_1$  und  $s_1$  15 bis 25 beträgt.

14. Färbereihilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) ein Polyethersiloxan mit einem Trübungspunkt bei 20 bis 70°C, vorzugsweise 25 bis 50°C, vorhanden ist.

15. Färbereihilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) Wasser vorhanden ist.

16. Färbereihilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das gesamte Gemisch,

- 35 -

15 bis 70 Gewichtsprozent der Komponente (A)  
 2 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (B)  
 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der  
 Komponente (C)  
 0 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60 Gewichtsprozent der  
 Komponente (D) und  
 0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent einer Base  
 enthält.

17. Verwendung des Färbereihilfsmittels gemäss einem der Ansprüche  
 1 bis 16 beim Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfaser-  
 materialien mit anionischen Farbstoffen.

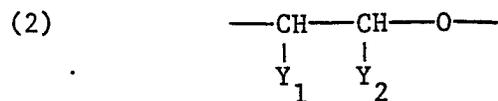
18. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamid-  
 fasermaterial mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass  
 man dieses Material in Gegenwart eines Hilfsmittels, das mindestens

(A) ein sulfoniertes Kondensationsprodukt aus Hydroxyarylverbindungen  
 und Formaldehyd oder ein sulfoniertes N-Arylmelaminderivat und

(B) eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche mindestens ein basi-  
 sches Stickstoffatom aufweist, an welches mindestens eine Polyglykol-  
 etherkette und mindestens ein aliphatischer Rest mit 10 bis 22 Kohlen-  
 stoffatomen gebunden sind, wobei die Polyglykoletherkette mindestens  
 eine Gruppierung der Formel



vorzugsweise der Formel



aufweist, worin von  $Y_1$  und  $Y_2$  eines Wasserstoff und das andere den  
 Phenylrest darstellt, enthält, färbt bzw. bedruckt.

19. Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Färben bei einer Temperatur von 50 bis 102°C, vorzugsweise 60 bis 96°C, durchgeführt wird.

20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbebad einen pH-Wert von 4,5 bis 8,5, vorzugsweise von 5 bis 8 aufweist.

21. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Färbevorgang die Färbeflotte unter Zugabe eines weiteren anionischen Farbstoffes und der übrigen Komponenten beliebig erneut eingesetzt wird.

FO 7.1/PE/bg\*/eg\*/eh\*/we\*



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X	FR-A-1 252 272 (CIBA)  * Seiten 14-15, Ansprüche I, Punkte 8-11, 13-15, II, a, b, III; Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2; Seiten 4, 5, ganz; Beispiel 11 *	1, 3, 5-7, 10, 15-20	D 06 P 1/56 D 06 P 1/62 D 06 P 1/607// D 06 P 3/24
X	--- DE-A-2 231 149 (SANDOZ)  * Insgesamt und insbesondere Seiten 13, 14, ganz und Seite 21, Beispiel 4 *	1, 3, 10, 15-20	
X	--- DE-B-1 290 519 (HOECHST)  * Spalte 12, Anspruch 1; Spalte 2, Zeile 16 - Spalte 3, Zeile 37; Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 36; Beispiele 2, 4-7 *	1, 3, 8, 15-20	
A	--- DE-A-2 101 222 (SANDOZ) * Seite 17, Anspruch 1; Seite 2, Absatz 1 - Seite 5, Absatz 1; Seite 8, letzter Absatz; Seite 6, letzter Absatz *	1	
A	--- DE-A-2 220 710 (BAYER) * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, 1. Hälfte *	1	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-10-1983	Prüfer DEKEIREL M. J.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	EP-A-0 028 756 (BAYER) * Ansprüche 1-3; Beispiele 1-3 *	5-7	
	---		
A	DE-A-2 328 767 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-9 *	5-7	
	---		
P,A	EP-A-0 074 923 (CIBA-GEIGY)  * Ansprüche 1-4, 7-9, 11-17 *	1-4, 9- 12, 14- 21	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-10-1983	Prüfer DEKEIREL M.J.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	