

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **82102855.2**

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 3/14**
D 06 P 3/852, D 06 P 3/66

(22) Anmeldetag: **03.04.82**

(30) Priorität: **14.04.81 DE 3115069**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

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

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Hildebrand, Dietrich, Dr.**
Wingensiefer Kamp 13
D-5068 Odenthal(DE)

(54) **Färbeverfahren.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum einbadigen, einstufigen Färben von aus Wolle und/oder Cellulosefasern bestehenden oder Wolle und/oder Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien mit hochreaktiven Reaktivfarbstoffen nach einem Ausziehprozeß bei welchem das Textilmaterial in Gegenwart von einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen und einem oder mehreren Neutralsalzen bei langsam von alkalischen in den sauren Bereich fallenden pH-Wert und gleichzeitig langsam ansteigender Temperatur behandelt wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Er/ABc

Färbeverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum einbadigen, einstufigen Färben von aus Wolle und/oder Cellulosefasern bestehenden oder Wolle und/oder Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien mit
5 hochreaktiven Reaktivfarbstoffen nach einem Ausziehprozeß, bei welchem das Textilmaterial in Gegenwart von einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen und einem oder mehreren Neutralsalzen bei langsam von alkalischen in den sauren Bereich fallenden pH-Wert und
10 gleichzeitig langsam ansteigender Temperatur behandelt wird.

Bisherige Färbemethoden zum Färben von aus Wolle und/oder Cellulosefasern bestehenden bzw. Wolle und/oder Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien mit
15 Reaktivfarbstoffen verliefen im wesentlichen nach zwei Prinzipien. Entweder wurde zuerst im sauren pH-Bereich gefärbt und anschließend durch Zugabe von Alkalien neutralisiert bzw. auf den schwach alkalischen Bereich umgestellt oder es wurde zuerst im alkalischen Bereich
20 gefärbt und anschließend durch Zugabe von Säuren oder Spülen und Verdünnen mit Frischwasser von alkalisch auf schwach sauer oder neutral umgestellt. Beide Methoden sind energie- und zeitraubend bzw. benötigen große Mengen an Frischwasser sowie manuelle Betreuung
25 des Färbeprozesses durch den Färber.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es erstmalig, nach einem Einstufen-Verfahren Textilmaterialien, welche aus Wolle und/oder Cellulosefasern bestehen bzw. Wolle und/oder Cellulosefasern enthalten, 5 beispielsweise Mischungen mit Polyamiden vom Typ des Poly- ϵ -caprolactams oder des Poly-hexamethylenadipamids mit einem Reaktivfarbstoff unter gleichen pH- und Temperaturbedingungen zu färben, was ein verbessertes Warenbild, verbesserte Ausspülbarkeit des Farbstoffhydrolysates, verbesserte Echtheiten und ein wesentlich vereinfachtes Nachsetzen von Nuancierfarbstoff bei Farbstoffkorrekturen mit sich bringt. Weiterhin sind die 10 Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren außerordentlich hoch.

15 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Reaktivfarbstoffe weisen eine Hydrolysenkonstante von mindestens $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ bei pH 11 und 40°C auf. (Zur Bestimmung der Hydrolysenkonstante, siehe D. Hildebrand in: The Chemistry of Synth. Dyes, Vol. VI, 1972, 346 ff, 20 Academic Press, Inc. New York and London).

Als Reaktivfarbstoffe kommen vor allem sulfogruppenhaltige, wasserlösliche, organische Farbstoffe aus der Reihe der Anthrachinon-, Azo-, Azometallkomplex-, Formazan-, Oxazin- und Phthalocyaninfarbstoffe in Betracht.

25 Die Reaktivfarbstoffe enthalten als Reaktivgruppe vorzugsweise mindestens einen 2,3-Dichlorchinoxaliny-, Dichlortriazinyl-, Monofluortriazinyl-, Monofluorpyrimidinyl- oder Difluorpyrimidinylrest.

Beispielhaft seien die in den Anwendungsbeispielen bezeichneten Reaktivfarbstoffe aufgeführt. 30

Als Alkalien kommen für das erfindungsgemäße Verfahren zur Einstellung des Ausgangs-pH-Werts solche in Betracht, die allein oder in Mischung einen pH-Wert von 10 bis 11 ergeben. Beispielsweise genannt seien Natron-
5 lauge, Trinatriumphosphat, Soda, Dinatriumphosphat, Natriumbicarbonat, Calciumhydroxid. Insbesondere wird soviel Alkali zugefügt, daß die Färbeflotte einen pH von 9 bis 11 annimmt. Dies ist der Ausgangs-pH-Wert des erfindungsgemäßen Verfahrens. Vorzugsweise wird zur
10 Einstellung des Ausgangs-pH-Werts ein alkalisches Puffergemisch eingesetzt (insbesondere Phosphatpuffer).

Die Färbeflotte enthält ferner 20 bis 150 g/l, vorzugsweise 50 bis 100 g/l eines Neutralsalzes wie Natriumsulfat oder Kochsalz sowie 0,5 bis 2 g/l, vorzugsweise
15 1 bis 1,5 g/l eines Egalisierungsmittels. Gegebenenfalls können noch weitere Färbereihilfsmittel wie Netzmittel (z.B. Alkylphosphate), Entschäumer (z.B. Mineral- oder Siliconemulsionen) oder Laufmittel (z.B. ethoxylierte Fettsäureamide) enthalten sein.

20 Als geeignete Egalisierungsmittel seien beispielhaft genannt wie sie in der DE-AS 1 619 530 beschrieben worden sind.

Geeignet sind ferner Egalisierungsmittel wie sie in der DE-AS 1 258 817 genannt werden.

25 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Egalisierungsmittel gehören der Klasse der ethoxylierten Amine oder Aminoxide an.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Veränderung des pH-Wertes der Färbeflotte durch Zusatz eines in der alkalischen Färbeflotte Säure abspaltenden Mittels oder durch langsame Zudosierung von Säure.

- 5 Die Zudosierung der Säure kann in Form der freien Säure (z.B. Essigsäure) oder eines sauren Salzes erfolgen.

- 10 Als Säure abspaltende Mittel kommen in Betracht: Wasserlösliche Derivate organischer oder anorganischer Säuren, die beim Erhitzen in alkalischem Medium Säuren freisetzen und damit den pH-Wert der zu Beginn des Fixierprozesses alkalisch reagierenden Färbeflotte in den schwach sauren Bereich bis zu einem pH-Wert von 6-5 überführen. Dieser pH-Wert von 6-5 ist der End-pH-Wert des erfindungsgemäßen Verfahrens.

- 15 Als Säurespender seien beispielsweise genannt:

Natriumchloracetat

Natriumdichloracetat

Na-Salz der 3-Chlorpropionsäure

Monochloracetamid, Butyrolacton

- 20 Halbester der Schwefelsäure wie Laurylsulfat, Hexadecylsulfat oder Octadecylsulfat sowie vorzugsweise 2-Ethylhexylsulfat, Butylsulfat, sowie die Schwefelsäureester von oxyethylierten und oxypropylierten Alkoholen wie z.B. Butylglykolsulfat, Butyldiglykolsulfat, ferner C₁-C₄-Alkylester der Phosphorsäure oder
- 25 phosphorigen Säure, C₁-C₄-Alkylester von Phosphon- und Phosphinsäuren, wie z.B. Trimethylphosphat, Triethyl-

phosphat, Tris-(hydroxyethyl)-phosphat, Dimethylphosphat,
 Diethylphosphat, Dipropylphosphit, Di-isopropyl-phos-
 phit, Diethylphosphit, Dipropylphosphit, Di-isopropyl-
 phosphit, Dibutylphosphit, Methanphosphonsäuredimethyl-
 5 ester, Ethylphosphonsäurediethylester, Phosphono-
 propionsäuretrimethylester, Cyanethanphosphonsäuredi-
 methylester, Cyanmethanphosphonsäuredimethylester, Hy-
 droxyethan- und Hydroxymethanphosphonsäuredimethylester,
 2-Chlor-ethanphosphonsäuredimethylester, 2-Chlorethan-
 10 phosphonsäurediethylester und Phosphonoüberbernstein-
 säure-tetramethylester.

Wird das Verfahren in der Weise durchgeführt, daß die
 zur Umstellung des pH-Wertes erforderliche Säure zu-
 dosiert wird, dann eignet sich die Zugabe von sauren
 15 Salzen (bevorzugt Mononatriumphosphat oder Natriumbi-
 sulfat).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie
 folgt durchgeführt:

Das Textilmaterial wird mit einer Flotte behandelt, wel-
 20 che folgende Bestandteile enthält:

	0,1 bis 8 g / l	Reaktivfarbstoff
	0,5 bis 2 g / l	Egalisiermittel
	0 bis 2 g / l	weitere Färbereihilfs- mittel
	20 bis 150 g / l	Neutralsalz
25	1 bis 8 g / l	alkalischer Puffer (insbesondere Phosphat- puffer pH 10-11)
	1 bis 8 g / l	Säurespender

Wird die Säure durch Zudosierung allmählich dem Bad zugeführt, dann verwendet man etwa 10 %ige Lösungen der sauren Salze.

5 Das Färbebad wird bevorzugt bei 40-60°C angesetzt und nach etwa 30-60 Minuten Temperaturkonstanz innerhalb von 40-50 Minuten auf Kochtemperatur gebracht und 1/2 bis 1 Stunde bei dieser Temperatur (ca. 100°C) geführt. Anschließend wird die Flotte abgelassen, das gefärbte Gewebe wird mit Wasser gespült und mit
10 einer wäßrigen Ammoniaklösung geseift. Im allgemeinen wird mit 2 g/l einer 25 %igen wäßrigen Ammoniaklösung auf frischen Bade 15-20 Minuten bei 80°C geseift.

Bei den in den folgenden Beispielen angegebenen Teilen handelt es sich in allen Fällen um Gewichtsteile.

Beispiel 1

100 Teile eines Wolle/Baumwollmischgarns bestehend aus
60 Teile wolle und 40 Teilen Baumwolle werden in Form
einer Kreuzspule auf einem Garnfärbeapparat mit einer
5 45°C warmen Flotte behandelt, welche aus
2,0 Teilen des Farbstoffs I
1,5 Teilen der Verbindung der Formel IX
1,5 Teilen Natriumsalz der Monochloressigsäure
2,0 Teilen Mononatriumphosphat
10 3,0 Teilen Trinatriumphosphat
100,0 Teilen Natriumsulfat und
890,0 Teilen Wasser
besteht.

Nach 60 Minuten wird mit 1°/Minute auf Kochtemperatur
15 erwärmt und weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur
behandelt. Anschließend wird die Flotte abgelassen und
mit 2 Teilen einer 25 %igen kommerziellen Ammoniak-
lösung in 1000 Flotte 20 Minuten bei 80° nachbehandelt.

Man erhält eine tiefe Scharlachfärbung mit guten Echt-
20 heitseigenschaften und tongleicher Anfärbung beider
Faserkomponenten.

Verwendet man anstelle des Farbstoffs I gleiche Teile
des Farbstoffs II, so erhält man eine tiefe gleich-
mäßige Gelbfärbung.

25 Beispiel 2

Setzt man anstelle des in Beispiel 1 angegebenen Wolle/
Baumwollmischgarns ein nur aus Baumwolle bestehendes

Garn ein, wählt aber sonst die gleichen Verfahrensmaßnahmen, so erhält man den gleichen Farbton (tiefe Scharlachfärbung).

Beispiel 3

- 5 100 Teile eines Wolle/Baumwollmischgarns, bestehend aus
80 Teilen Baumwolle und 20 Teilen Wolle, werden in Form
einer Kreuzspule auf einem Garnfärbeapparat mit einer
45°C warmen Flotte behandelt, welche aus
- 10 0,96 Teilen des Farbstoffs III
0,05 Teilen des Farbstoffs IV
0,032 Teilen des Farbstoffs V
60,0 Teilen Natriumsulfat
1,5 Teilen der Verbindung der Formel X
3,4 Teilen Trinatriumphosphat
- 15 1,5 Teilen Mononatriumphosphat und
932,6 Teilen Wasser
besteht.

- Man behandelt 1 Stunde bei 45°C und läßt dann langsam
über 1 Stunde bei gleichzeitigem Aufheizen auf Koch-
20 temperatur eine Lösung von 3,5 Teilen Mononatriumphos-
phat in 31,5 Teilen Wasser zulaufen. Nach dem Errei-
chen der Kochtemperatur wird eine weitere Stunde bei
dieser Temperatur behandelt. Dann wird die Flotte
abgelassen und mit frischem Wasser kalt und heiß ge-
25 spült.

Nach Ablassen der Spülflotte wird mit einer Flotte,
welche auf 1000 Teile 2 Teile 25 %iges Ammoniak ent-
hält, 20 Minuten kochend geseift.

- 30 Man erhält eine egale Braunfärbung mit guten Echt-
heitseigenschaften.

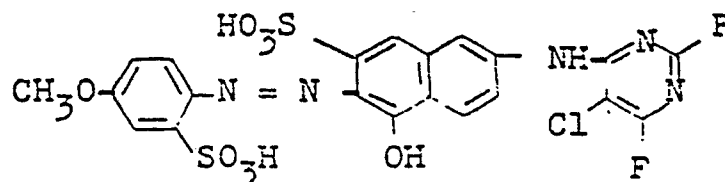
Beispiel 4

- 100 Teile eines Wolle/Baumwoll-Mischgarns, bestehend aus 50 Teilen Wolle und 50 Teilen Baumwolle werden auf einem Baumfärbeapparat bei 40° mit einer Flotte behandelt, welche aus
- 1,1 Teilen des Farbstoffs III
 - 4,9 Teilen des Farbstoffs VI
 - 1,0 Teilen des Farbstoffs VII
 - 100,0 Teilen Natriumsulfat
 - 4,0 Teilen Soda
 - 3,0 Teilen Natriumsalz der Monochloressigsäure
 - 1,0 Teile Natriumhexaphosphat
 - 2,0 Teilen der Verbindung der Formel XI und
 - 883,0 Teilen Wasser
- besteht.

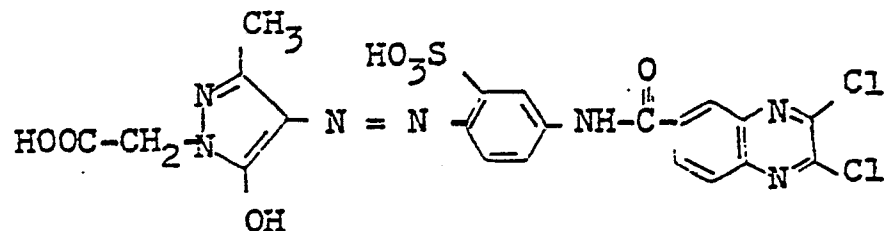
Im übrigen wird verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben.

- Man erhält eine tiefe Schwarzfärbung. Verwendet man anstelle der Mischung der Farbstoffe III, VI und VII 5 Teile des Farbstoffs III, so erhält man eine gleichmäßige Marineblaufärbung.

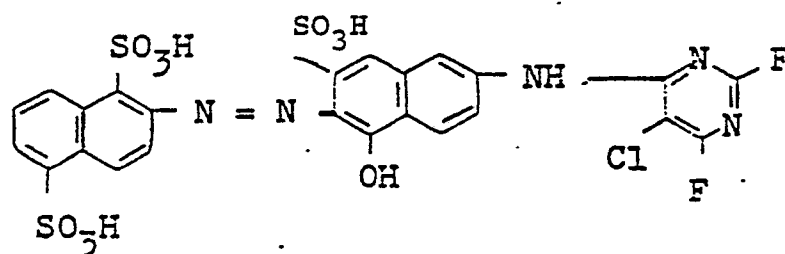
I



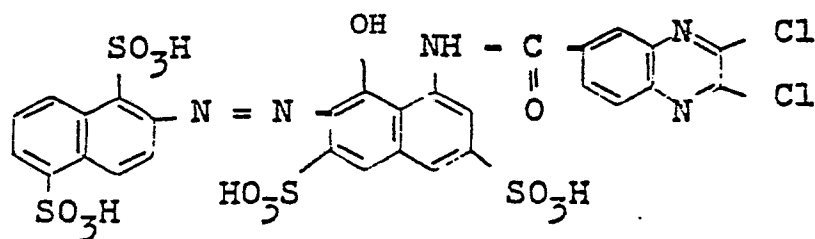
II



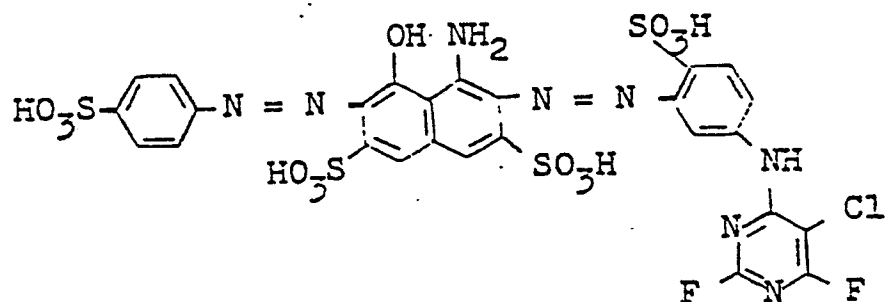
III

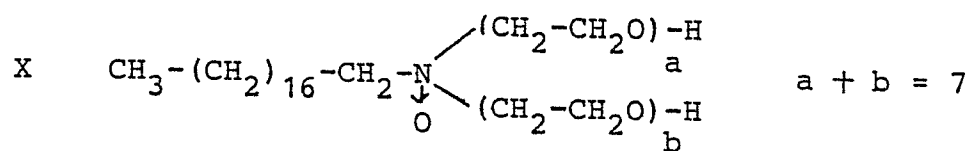
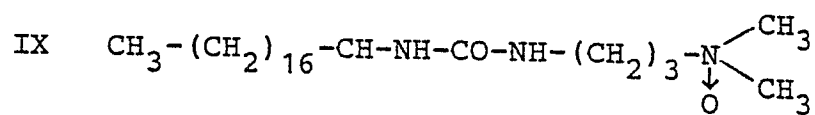
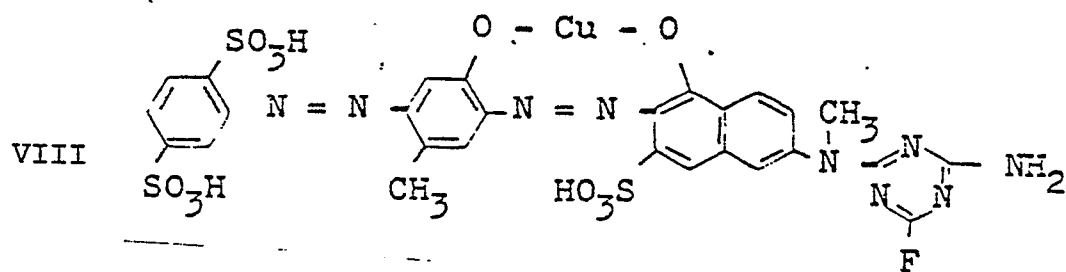
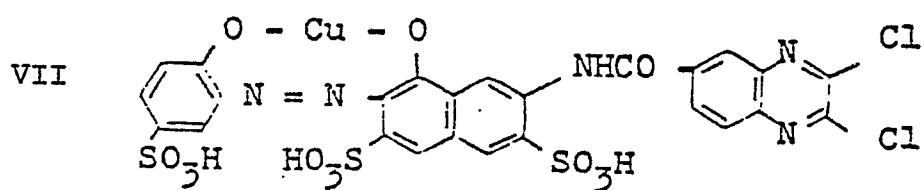
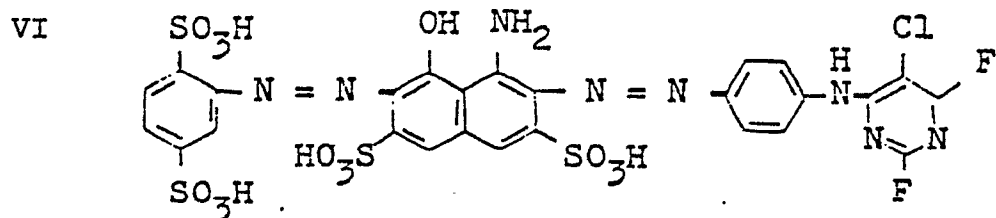


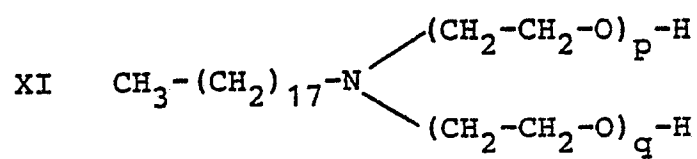
IV



V







$$p + q = 12$$

Patentansprüche

1. Verfahren zum einbadigen, einstufigen Färben von
aus Wolle und/oder Cellulosefasern bestehenden oder
Wolle und/oder Cellulosefasern enthaltenden Textil-
materialien nach dem Ausziehprinzip, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man das Textilmaterial in Gegenwart
eines oder mehrerer Reaktivfarbstoffe mit jeweils
einer Hydrolysenkonstante von mindestens $0,8 \cdot 10^{-2}$
 min^{-1} (Hydrolysenkonstante bei pH 11 und 40°C) und
in Gegenwart von einem oder mehreren Neutralsalzen
bei langsam vom alkalischen in den sauren Bereich
fallenden pH-Wert und gleichzeitig langsam anstei-
gender Temperatur behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man in Gegenwart von 20 bis 150 g Neutralsalz
pro Liter Färbeflotte färbt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es sich beim Neutralsalz um Natrium-
sulfat oder Natriumchlorid handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man den pH-Wert des Färbebades lang-
sam von pH 11 auf einen pH von 5 bis 6 erniedrigt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die zur pH-Werterniedrigung in
Gegenwart eines Säurespenders arbeitet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur pH-Werterniedrigung notwendige Säuremenge allmählich in die auf pH 9-11 vorgepufferte Färbeflotte eindosiert.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit der pH-Änderung eine definierte Temperaturerhöhung ausgehend von ca. 40 bis 60°C bis zur Kochtemperatur des Färbebadcs vornimmt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur pH-Werterniedrigung in Gegenwart eines sauren Salzes arbeitet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbeflotte
- 15 0,1 bis 8 g Reaktivfarbstoff
0,5 bis 2 g Egalisierungsmittel
0 bis 2 g weitere Färbereihilfsmittel
20 20 bis 150 g Neutralsalz
1 bis 8 g alkalischen Puffer
20 1 bis 8 g Säurespender
pro Liter Färbeflotte enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man polyamidhaltige Fasermischungen färbt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062865

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2855

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	GB-A-1 458 632 (CARPETS INTERNATIONAL) * Ansprüche 1,2,5,6,10,12-14; Seite 1, Zeile 47 - Seite 2, Zeile 53; Seite 2, Zeilen 81-111; Seite 3, Zeilen 67-82, 98-128; Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 65 *	1,4,6,10	D 06 P 3/14 D 06 P 3/852 D 06 P 3/66
X	FR-A-1 512 665 (HOECHST) * Ansprüche; Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 2, rechte Spalte, vorletzter Absatz; Beispiele 1,2 * & DE - A - 1 619 464	1-5,10	
A	FR-A-2 337 784 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt und insbesondere Seite 4, Zeilen 22-26,36,37; Seite 5, Zeilen 3-5 * & DE - A - 2 700 153	1,10	
A	FR-A-2 205 601 (SANDOZ) * Insgesamt, insbesondere Seite 2, Zeilen 17-23; Seite 3, Zeilen 1-5 * & DE - A - 2 354 728	1,4,5,10	D 06 P
A	GB-A-2 023 187 (ICI) * Insgesamt, und insbesondere Seite 1, Zeilen 51-69 *	1,6,7,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1982	Prüfer DEKEIREL M. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 094 150 (HOECHST) * Ansprüche 1,3; Beispiel 13; Seite 2, Zeilen 13-21 *	1,6,8, 10	
A	DE-C- 933 271 (HOECHST) * Beispiele 1-5 *	1-3,6- 10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 8, 19. Februar 1979, Seite 71, Nr. 56275u, Columbus, Ohio, USA & PL - A - 96429 (OSRODEK BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU BARWNIKOW "ORGANIKA") 31-05-1978 * Zusammenfassung *	1,7,10	
A,P	EP-A-O 036 537 (BAYER) * Insgesamt *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1982	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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			