

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 100 300
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 83810331.5

(51)

Int. Cl.³: **D 06 P 5/02, D 06 P 1/00,**
D 06 P 1/667, D 06 L 3/02

(22)

Anmeldetag: 21.07.83

(30)

Priorität: 27.07.82 CH 4558/82
09.05.83 CH 2522/83

(71)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.02.84
Patentblatt 84/6

(72)

Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich, Langgartenweg 25,**
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: **Pacher, Marielle, Binningerstrasse 19,**
CH-4153 Reinach (CH)

(84)

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

(54)

Verfahren zur Nachbehandlung von gefärbter, cellulosehaltiger Fasermaterialien.

(57)

Nicht vorgebleichte, gefärbte, cellulosehaltige Fasermaterialien werden in einem kombinierten Bleich- und Waschbad, das gegebenenfalls als Stabilisatoren Derivate der Phosphon- bzw. phosphorigen Säure, gegebenenfalls in Kombination mit Polyhydroxyverbindungen, enthält, nachbehandelt. Die erhaltenen Materialien zeigen reine, brillante Nuancen.

Durch diese Nachbehandlung lässt sich die sonst übliche, zeitraubende und kostspielige Trocknung der Materialien zwischen Vorbleichung und Färbung umgehen.

EP 0 100 300 A2

CIBA-GEIGY

Basel (Schweiz)

1-14031/1+2

Verfahren zur Nachbehandlung gefärbter, cellulosehaltiger Faser-
materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung gefärbter, cellulosehaltiger Fasermaterialien.

Cellulosehaltige Fasermaterialien werden üblicherweise vor dem Färben einer Bleiche mit z.B. Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium unterworfen. Danach wird das gebleichte Material getrocknet und gefärbt und anschliessend nachgewaschen.

Die gesamte Vorbehandlung des Materials umfasst eine Vielzahl von Schritten, z.B. Waschen, Bleichen und Trocknen, die zeitraubend und kostspielig sind. Durch z.B. Umgehen bzw. Einsparen solcher Schritte kann aber das Verfahren wesentlich verkürzt und seine Wirtschaftlichkeit gesteigert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, eine Vereinfachung des Verfahrens- ablaufs - Vorbehandlung (Vorreinigung, Bleichen) - Färbung - Nachbehandlung für cellulosehaltige Materialien zu erreichen. Diese Aufgabe kann erfindungsgemäss so gelöst werden, dass man die Reihenfolge der Verfahrensschritte ändert, wobei gleichzeitig kostspielige Trocknungsvorgänge eingespart und Bleich- und Waschvorgänge kombiniert werden können.

Es wurde nun gefunden, dass man die cellulosehaltigen Fasermaterialien ohne Vorbehandlung, d.h. in rohem oder ungebleichtem Zustand, färben und dann in einem kombinierten Bleich- und Waschbad, das gegebenenfalls spezielle Stabilisatoren enthält, fertigstellen kann.

Für den Färbeprozess sind deshalb in der Regel nur Farbstoffe geeignet, die in diesem kombinierten Bleich- und Waschbad stabil sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Nachbehandlung küpen-, direkt- oder reaktiv-gefärbter, cellulosehaltiger Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass die gefärbten Fasermaterialien in einem kombinierten Bleich- und Waschbad behandelt werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch dieses kombinierte Bleich- und Waschbad, seine Verwendung zur Nachbehandlung küpen-, direkt- oder reaktiv-gefärbter, cellulosehaltiger Fasermaterialien sowie das nachbehandelte cellulosehaltige Fasermaterial.

Das cellulosehaltige Fasermaterial, das nach der Färbung erfindungsgemäss nachbehandelt wird, kann in den verschiedensten Verarbeitungsstufen, z.B. als loses Material, Garn, Gewebe oder Gewirke, vorliegen. Hierbei handelt es sich also in der Regel stets um textile Fasermaterialien, die aus reinen textilen Cellulosefasern oder aus Gemischen aus textilen Cellulosefasern mit textilen Synthefasern hergestellt werden.

Als Cellulosefasern kommen z.B. solche aus regenerierter Cellulose, wie Zellwolle, Viskose und solche aus nativer Cellulose, z.B. Hanf, Leinen, Jute und vor allem Baumwolle und als synthetische Fasern solche aus Polyacrylnitril und vor allem aus Polyester und Polyamid in Betracht.

Das Färben der erfindungsgemäss verwendeten cellulosehaltigen Fasermaterialien erfolgt in den üblichen Flotten mit Küpen-, Direkt- oder Reaktivfarbstoffen.

Geeignet sind durchwegs alle üblichen Küpenfarbstoffe, da diese in den erfindungsgemässen Bleich- und Waschbädern stabil sind. Beispielsweise können also verwendet werden: Anthrachinoide Küpenfarbstoffe, wie z.B. Acylamidoanthrachinone, Anthrachinoncarbazole und -imidazole, Indanthrone oder Benzanthrone, indigoide Küpenfarbstoffe, wie z.B. Thioindigo oder Naphthoindigo, oder auch Phthalocyanine.

Geeignete, in den erfindungsgemässen Bleichflotten stabile Direktfarbstoffe sind vor allem z.B. Dis- und Polyazofarbstoffe, sowie aber auch Monoazofarbstoffe, Thiazol- und Chinoniminfarbstoffe.

Besonderes Interesse kommt jedoch den reaktivgefärbten, cellulosehaltigen Materialien zu. Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Reaktivfarbstoffe sind z.B. Oxazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Nitro-, Acridon-, Stilben-, Perinon-, Peridicarbonsäureimid-, Chinophthalon-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe, vor allem jedoch saure Anthrachinon- und anionische Azofarbstoffe in Betracht. Die letzteren können metallfreie, metallisierbare oder schwermetallhaltige Mono-, Bis- und Polyazofarbstoffe sein, einschliesslich der 1:2 Chrom- oder Kobaltkomplexverbindungen, die zwei gleiche oder verschiedene Moleküle Azofarbstoff komplex an ein Chrom- oder Kobaltatom gebunden enthalten, und die kupfer- und nickelhaltigen Formazanfarbstoffe, sofern sie Substituenten aufweisen, welche mit den natürlichen oder synthetischen Cellulosefasern eine kovalente Bindung einzugehen vermögen. Diese reaktiven Gruppen können direkt oder über Brückenglieder, wie Sauerstoff, Schwefel, eine Imino-, Methylenimino-, Carbonylimino-, Sulfonylimino- oder Ureylengruppe, wobei der Iminowasserstoff durch eine Methylgruppe substituiert sein kann, an das chromophore Gerüst des Farbstoffs, vorzugsweise an einen aromatischen Ring, gebunden sein.

Als Beispiele für solche Reaktivgruppen seien genannt: Epoxygruppen, Äthyleniminogruppen, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen, Carbaminsäurearylestergruppen, der Rest einer mindestens ein bewegliches Halogenatom und/oder eine additionsfähige Mehrfachbindung aufweisenden Säure, z.B. der Chlor- oder Bromessigsäure, β -Chlor- und β -Brompropionsäure, α,β -Dibrompropionsäure, Tetrahalogenacyclobutan-carbonsäure, wie 2-Chlor-2-fluor-3,3-difluor- oder 2,2,3,3-Tetrafluoracyclobutan-1-carbonsäure, Propiolsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Chlor-, β -Chlor-, α -Brom- und β -Bromacrylsäure, α,β - und β,β -Dichlor- oder -Dibromacrylsäure, Trichlor- oder Tribromacrylsäure, 2-(2,2,3,3-Tetrafluoracyclobutyl-1)-acrylsäure, Crotonsäure, α - oder β -Chlor- oder -Bromcrotonsäure, α,β -Dichlorcrotonsäure, Maleinsäure, Monochlor- und Monobrommaleinsäure, Dichlor- und Dibrommaleinsäure, Fumarsäure, Monochlor- und Monobromfumarsäure, Dichlor- und Dibromfumarsäure, Fumarsäuremonoester, Dichlor- und Dibrombernsteinsäure, Vinylsulfonsäure, β -Chlorvinylsulfonsäure oder einer Nitrohalogenbenzoesäure oder Nitrohalogenbenzolsulfonsäure mit beweglichem Halogenatom, insbesondere mit Fluor oder Chlor in o- oder p-Stellung zur Nitrogruppe, wie der Rest der 3-Nitro-4-fluor-benzoesäure bzw. 3-Nitro-4-fluorbenzolsulfonsäure; ferner mit starken Säuren veresterte β -Hydroxyalkylsulfonyl-, -sulfonamido- oder -carbonamidogruppen, wie die β -Halogenäthylsulfonyl-, β -Sulfatoäthylsulfonyl-, β -Sulfatoäthylsulfamoyl-, β -Sulfatoäthyl-N-methylsulfonamido- oder β -Sulfatopropionamidogruppe, die β -Alkyl- oder β -Phenylsulfonylalkyl-sulfonyl-, -sulfonamido- oder -carbonamidogruppe, z.B. die β -Phenylsulfonylpropionamidogruppe.

Vorzugsweise besteht die Reaktivgruppe aus dem Rest eines aromatischen Stickstoffheterocyclus mit vorteilhaft mehr als einem Ringheteroatom, der mindestens ein bewegliches Halogenatom, wie Fluor,

Chlor oder Brom, oder eine Acryloyl-, N-Hydroxymethylenamino-, Sulfonsäure- oder Alkylsulfonylgruppe an einem Ringkohlenstoff aufweist.

Als Beispiele für derartige Reaktivgruppen seien genannt: der Triazinyl- oder Diazinylrest mit mindestens einem beweglichen Halogenatom, z.B. der Rest von Cyanurfluorid, -chlorid und -bromid bzw. deren primäre Kondensationsprodukte, bei denen ein Halogenatom ersetzt ist durch den gegebenenfalls weitersubstituierten Rest eines primären oder sekundären aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Amins, insbesondere durch Anilin oder dessen Alkyl- und Sulfonsäure- oder Carbonsäurederivate, durch niedere Mono- und Dialkylamine, sowie durch Ammoniak, oder durch den Rest einer aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Hydroxy- oder Thiolverbindung; oder der Di- oder Trihalogenpyrimidylrest, wie der 2,4-Di- oder insbesondere 2,4,5-Trichlor-, -brom-, -fluor-, 5-Brom- oder 5-Chlor-2,4-difluor- oder 5-Brom-2,4-dichlorpyrimidyl-6-rest. Der Dihalogenpyrimidylrest kann in 5-Stellung beispielsweise folgende Substituenten tragen: Methyl, Aethyl, gegebenenfalls am Stickstoffatom substituiertes Carbonsäure- oder Sulfonsäureamid, Carbonsäuremethyl- oder -äthylester, Acyl, z.B. Carboxymethyl, Chlor- oder Brommethyl.

Weitere in Frage kommende Reaktivgruppen sind z.B. der Rest einer Dihalogenpyrimidincarbonsäure, der 2,3-Dihalogenchinoxalincarbonsäure oder -sulfonsäure, der 2-Halogen- oder 2-Methylsulfonylbenzothiazol- bzw. -oxazolcarbonsäure oder -sulfonsäure, der 1,4-Dihalogenphthalazincarbonsäure, der 2,4-Dihalogenchinazolincarbonsäure oder der 4,5-Dihalogen-6-pyridazon-1-yl-alkylen- oder -phenylencarbonsäure, wie die Säurereste der 2,4-Difluor- oder 2,4-Dichlorpyrimidin-5- oder -6-carbonsäure, 2,4-Dichlor-6-chlormethylpyrimidin-5-carbonsäure, 2,3-Difluor- oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure bzw. -6-sulfonsäure, 2-Chlorbenzothiazol- bzw. -oxazol-5- oder -6-carbonsäure

bzw. -5- oder -6-sulfonsäure, 1,4-Difluor-, 1,4-Dichlor- oder 1,4-Dibromphthalazin-6-carbonsäure bzw. -6-sulfonsäure, 2,4-Dichlor-chinazolin-6- oder -7-carbonsäure, 2,3-Dichlorchinoxalin-7-carbonsäure bzw. -7-sulfonsäure, 4,5-Dichlor-6-pyridazon-1-yl-trimethylen-carbonsäure bzw. -1',4'-phenylencarbonsäure.

Als weitere Reaktivgruppen seien noch genannt: Trichlorpyridazinyl-, Dichlor-1,2,4-triazinyl-, 3-Chlor-pyridazin-6-carbonsäure-, 5-Chlor-1,2,4-thiadiazol-3-yl-1',4'-phenylen-carbonsäure-, Allylsulfon- und Allylsulfidreste. Ferner sind auch reaktive "Oniumfarbstoffe" zu erwähnen, welche z.B. anstelle eines reaktiven Halogenatoms oder einer Estergruppe einen reaktiven Ammonium-, Chinuclidinium-, Pyridinium-, Hydrazinium- oder Sulfoniumrest tragen.

Als besonders günstig für das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen sich Farbstoffe, deren Reaktivgruppen sich von den Halogentriazinen ableiten.

Die Reaktivfarbstoffe können z.T. als freie Säure oder vorzugsweise als Alkalisalze, z.B. Lithium-, Natrium-, Kaliumsalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

Neben den genannten Farbstoffen enthalten die wässrigen Färbeflotten, wie üblich, noch ein oder mehrere nichtionogene und/oder anionaktive Tenside.

Als anionaktive Tenside kommen beispielsweise sulfatierte Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Äthylenoxyd an höhere Fettsäuren, höhere aliphatische Alkohole und Alkylphenole, deren Alkylkette 8

bis 20 Kohlenstoffatome enthält, oder Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in Betracht.

Bevorzugt sind jedoch nichtionogene Tenside, beispielsweise Polyglykoläther alkylierter Phenole mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 4 bis 30 Alkylenoxygruppen, ferner N-acylierte Alkanolamine, Alkylpolyglykoläther mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 5 bis 20 Äthylenoxygruppen, oder basischen Stickstoff aufweisende Polyglykoläther.

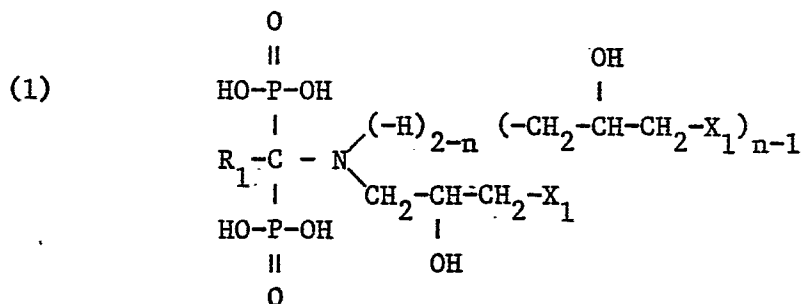
Als besonders vorteilhaft hat sich ferner ein Zusatz von wasserlöslichen, basischen Stickstoff enthaltenden Aldehydkondensationsprodukten erwiesen, die sich zweckmässig von niederen aliphatischen Aldehyden und Ammoniak oder niederen Aminen ableiten. Das bevorzugte Kondensationsprodukt ist Hexamethylentetramin.

Ferner können die wässrigen Färbeflotten aber auch in der Färberei und Druckerei übliche Zusätze enthalten, wie z.B. Verdickungsmittel, Elektrolyte, Basen, Harnstoff, Thioharnstoff, Thiodiäthylenglykol und hydrophile, in Wasser beschränkt lösliche Verbindungen, wie z.B. Butyl- oder Benzylalkohol. Man kann der wässrigen Flotte auch Verbindungen zusetzen, welche die Reaktion zwischen Farbstoff und Faser beschleunigen, wie tertiäre Amine oder Hydrazinverbindungen mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom.

Die Mengen der beim erfindungsgemässen Verfahren den Färbebädern zuzusetzenden Stoffe können innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen schwanken. Die Menge des Farbstoffes richtet sich nach der gewünschten Farbstärke und beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 bis 8%, bezo-

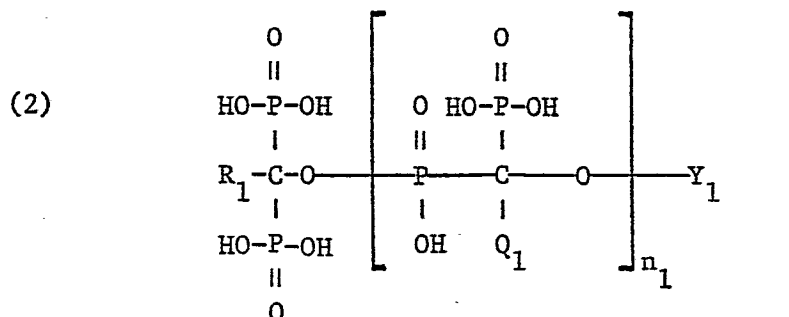
gen auf das Fasergewicht. Die nichtionogenen oder anionaktiven Tenside sowie weitere Hilfsmittel werden im allgemeinen je in Mengen von 0,01 bis 4%, bezogen auf das Fasergewicht, eingesetzt.

Das kombinierte Bleich- und Waschbad enthält gegebenenfalls Stabilisatoren, die Ausfällungen und Verkrustungen im Bad verhindern. Geeignet sind z.B. Derivate der Phosphonsäure. Beispielsweise können (a) Addukte aus Aminoalkandiphosphonsäuren und Epihalogenhydrinen in Frage kommen, die der Formel



entsprechen. Die Verbindungen der Formel (1) liegen vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, z.B. Natrium- oder Kaliumsalze, vor. R_1 in Formel (1) bedeutet Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Isopropyl oder Isobutyl. Methyl ist besonders bevorzugt. X_1 ist Halogen, vorzugsweise Jod, Brom oder insbesondere Chlor. n bedeutet 2 oder vorzugsweise 1.

Eine weitere Gruppe geeigneter Stabilisatoren sind (b) solche der Formel



welche gegebenenfalls in Form eines Magnesiumkomplexes vorliegen können.

In diesen Oligomeren von Phosphonsäureestern der Formel (2), die vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, z.B. Natrium- oder Kaliumsalze, vorliegen, bedeutet Y_1 Wasserstoff oder ein Rest der Formel $-COT_1$. T_1 ist hierin Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R_1 und Q_1 bedeuten ebenfalls Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste für T_1 sowie R_1 und Q_1 sind z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Isopropyl oder Isobutyl. Methyl ist besonders bevorzugt. n_1 ist eine ganze Zahl von 1 bis 16. Die Oligomeren liegen in einem Gemisch vor, worin solche Oligomere mittleren Molekulargewichts, mit n_1 gleich 5 bis 9, überwiegen. Niedermolekulare Oligomere mit z.B. n_1 gleich 1 sowie hochmolekulare Oligomere mit z.B. n_1 gleich 12 bis 16 sind aber stets in kleineren Mengen im Gemisch vorhanden.

Besonders geeignete Stabilisatoren (b) sind auch Magnesiumkomplexe der Oligomeren der Formel (2), wobei das Molverhältnis von Phosphonsäureester zu Magnesium (Mg^{2+}) vorzugsweise 1:0,1 bis 1:4,5 beträgt. Die gute Bleichwirkung einer diese Magnesiumkomplexe enthaltenden Bleichflotte bleibt insbesondere auch bei pH-Werten von über 11 erhalten, wenn der Flotte eine Polyhydroxyverbindung zugesetzt wird.

Ferner eignen sich (c) Umsetzungsprodukte aus phosphoriger Säure und Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden als Stabilisatoren für das kombinierte Bleich- und Waschbad. Diese Umsetzungsprodukte werden durch Reaktion von phosphoriger Säure mit Carbonsäureanhydrid oder -halogenid im Molverhältnis von 1:(1 bis 1,5) erhalten. Vorzugsweise setzt man auch hier die Umsetzungsprodukte in Form von Alkalimetallsalzen, z.B. Natrium- oder Kaliumsalze, ein. Der Carbonsäurerest im Säureanhydrid bzw. -halogenid enthält 2 bis 4 Kohlenstoffatome. Ausgangsprodukte sind also Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Isobuttersäure-anhydrid oder -halogenid, wobei als Halogenid insbesondere Chlorid und Bromid in Frage kommen. Anhydride verdienen den Vorzug gegenüber Halogeniden.

Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Stabilisatoren derselben Gruppe (a), (b) oder (c) als Gemisch in das kombinierte Bleich- und Waschbad einzusetzen [(d)₁]. Gegebenenfalls können auch Gemische von Stabilisatoren aus mindestens zwei der Gruppen (a), (b) und (c) [z.B. Stabilisator (a) mit Stabilisator (b)] verwendet werden [(d)₂].

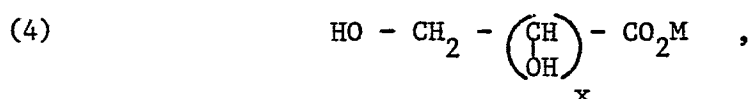
Es kann von Vorteil sein, die genannten Stabilisatoren (a), (b), (c), (d)₁ und (d)₂ in Kombination mit Polyhydroxyverbindungen einzusetzen.

Als Polyhydroxyverbindungen kommen z.B. solche Verbindungen in Frage, die mindestens 2 Hydroxylgruppen enthalten. Vorzugsweise entsprechen diese Verbindungen der Formel



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander -CH₂OH, -CHO oder -CO₂M bedeuten, M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, und x 2 bis 5 ist.

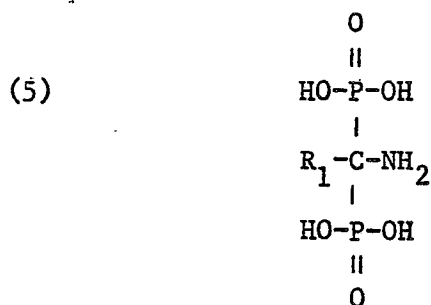
Besonders geeignet sind Hydroxycarbonsäuren der Formel



worin M und x die angegebenen Bedeutungen haben, oder ein Lacton dieser Hydroxycarbonsäuren. Gluconsäure und ihre Alkalimetallsalze, vorzugsweise das Natriumsalz und auch das γ-Lacton der Gluconsäure, zeigen auch besonders gute Resultate. Vorzugsweise können auf 1 Mol Stabilisator 0,1 bis 10 Mol Polyhydroxyverbindung eingesetzt werden. Geeignete Bleichflotten enthalten somit 0,01 bis 6 g/l Polyhydroxyverbindung.

Die Verbindungen der Formel (1) werden hergestellt, indem man die Verbindung der Formel

- 11 -



worin R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart eines Alkalihydroxyds in wässrigem Medium mit einem Epihalogenhydrin umgesetzt und gegebenenfalls das erhaltene Alkalimetallsalz mittels eines sauren Kationenaustauschharzes in die freie Säure überführt.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1) werden pro Mol der Ausgangsverbindungen der Formel (5) mindestens 4 Mol Alkalihydroxyd und 1 bis 1,1 Mol oder 2 bis 2,2 Mol eines Epihalogenhydrins eingesetzt und die Umsetzung bei 20 bis 90°C während 2 bis 8 Stunden, gegebenenfalls unter vermindertem Druck (-10 bis -50 bar) während der letzten 1/2 bis 1 Stunde, durchgeführt. Als Alkalihydroxyd wird vorzugsweise Natrium- und insbesondere Kaliumhydroxyd eingesetzt, wobei die Ausgangsverbindungen der Formel (5) in die entsprechenden Tetraalkalimetallsalze überführt werden. Sofern n in Formel (1) 2 ist, werden vorzugsweise 2 bis 2,2 Mol Epihalogenhydrin und sofern n 1 ist, insbesondere 1 bis 1,1 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (5) eingesetzt. Als Epihalogenhydrin kommen vor allem Epibromhydrin und insbesondere Epichlorhydrin in Betracht.

Die als Alkalimetallsalze erhaltenen Verbindungen werden in der Regel durch Vermischen mit dem Kationenaustauschharz im Ueberschuss bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) und anschliessende Trennung des Harzes durch Filtration in die freien Säuren der Formel (1) überführt. Diese fakultative Verfahrensmassnahme ist jedoch im allgemeinen nicht nötig, da die Verbindungen der Formel (1) in kombinierten Bleich- und Waschbädern verwendet werden, die alkalisch sind.

Die Oligomeren der Formel (2) und deren Herstellung sind an sich bekannt und z.B. in US-A-4 254 063 und in EP-A-0 029 076 beschrieben. Bei diesen bekannten Herstellungsverfahren fallen die Oligomengemische in Form ihrer freien Phosphonsäuren an. Es ist jedoch vorteilhaft, die Oligomeren vor ihrem Einsatz in das alkalische Bleich- und Waschbad mindestens teilweise in ihre Alkalimetallsalze zu überführen. Dies geschieht in der Regel durch Zugabe eines Alkalimetallhydroxyds zu den wässrigen Lösungen der Oligomeren. Hierbei werden diese mit z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd so versetzt, dass der pH-Wert der Lösung auf 3 bis 7 steigt. Die Kaliumsalze der Oligomeren sind ihrer höheren Löslichkeit wegen den Natriumsalzen gegenüber bevorzugt.

Die Herstellung der Magnesiumkomplexe der Oligomeren der Formel (2) erfolgt durch Umsetzung einer vorzugsweise wässrigen Lösung der genannten Oligomeren mit einem wasserlöslichen Magnesiumsalz wie z.B. Magnesiumacetat, -sulfat oder -oxid oder vorzugsweise Magnesiumchlorid. Die verwendeten Lösungen der Oligomeren enthalten in der Regel 30 bis 55, vorzugsweise 35 Gew.% Phosphonsäureester. Magnesiumchlorid wird gewöhnlich in Form seines Hexahydrats ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Magnesiumchlorid mit niedrigerem Wassergehalt sowie wasserfreies Magnesiumchlorid zu verwenden. Vorzugsweise beträgt das Molgewichtsverhältnis von Phosphonsäureester zu Magnesium (Mg^{2+}) 1:0,1 bis 1:4,5. Besonders geeignet ist ein Molverhältnis von 1:0,5 bis 1:3,0. (Als Molgewicht für die Phosphonsäureester wird willkürlich 394 angenommen, wobei dann in den Verbindungen der Formel (1) n_1 1 ist, R_1 und Q_1 Methyl sind, und Y_1 Wasserstoff ist). Es empfiehlt sich, die bei der Herstellung der Magnesiumkomplexe entstehende Reaktionswärme durch Kühlung abzuführen.

Bei der Herstellung der Umsetzungsprodukte (c) werden vorzugsweise 1,2 Mol der Halogenide oder Anhydride der angegebenen Art pro Mol phosphorige Säure eingesetzt. Äquimolare Mengen der beiden Aus-

gangsprodukte stehen jedoch noch weiter im Vordergrund des Interesses. Die Umsetzung wird in der Regel in der Schmelze bei erhöhten Temperaturen bis Rückflusstemperaturen, d.h. etwa 60 bis 190°C, durchgeführt. Das fakultative, gegebenenfalls teilweise Ueberführen der so erhältlichen Umsetzungsprodukte wird durch Zugabe eines Alkalihydroxyds nach beendeter Umsetzung durchgeführt. Der pH-Wert der wässrigen Reaktionslösungen beträgt dann 3 bis 7.

Das erfindungsgemässe kombinierte Bleich- und Waschbad enthält neben den genannten Stabilisatoren (a) bis (d)₂, die in Kombination mit Polyhydroxyverbindungen z.B. der Formel (3) vorliegen können, die sonst für Bleichbäder üblichen Bestandteile:

- (e) ein Alkalimetallhydroxyd
- (f) Wasserstoffperoxyd
und gegebenenfalls als weitere Zusätze
- (g) ein Peroxysulfat
- (h) ein Netzmittel
- (i) ein Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittel und/oder
- (j) Kieselsäure oder deren Alkalimetallsalze.

Als Komponenten (e) und (f) werden Kaliumhydroxyd und vor allem das preisgünstigere Natriumhydroxyd, und Wasserstoffsperoxyd vor allem in Form ihrer wässrigen, vorzugsweise konzentrierten (etwa 30 bis 35 Gewichtsprozent) Lösungen eingesetzt. Die Komponente (e) kann aber auch als Feststoff, z.B. Aetznatron, eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten (g) sind Alkalimetallperoxysulfate und insbesondere Natriumperoxydisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), das vorzugsweise als Feststoff eingesetzt wird.

Als Netzmittel für die Komponente (h) kommen sowohl anionische als auch nicht-ionische Tenside, insbesondere aber deren Gemische in Betracht. Bevorzugte anionische Tenside sind z.B. Al-

kylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte, Eiweisspaltprodukte oder deren Salze und vor allem Alkylsulfatsalze und Alkylbenzolsulfonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind z.B. Addukte aus Alkylenoxyden, vor allem Propylen- und insbesondere Aethylenoxyd und Alkylphenolen mit z.B. 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, vor allem Fettsäureamiden und insbesondere Fettalkoholen, wobei Addukte aus Aethylenoxyd und Fettalkoholen besonders bevorzugt sind, und als Gemisch mit den Alkylsulfaten und den Alkylbenzolsulfonsäuren der angegebenen Art im Vordergrund des Interesses stehen.

Als bevorzugte Komponente (i) kommen höhere Alkohole, z.B. Isooctylalkohol, jedoch vor allem Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittel auf Silikonbasis, insbesondere Silikonölemulsionen in Frage.

Vorzugsweise werden die Komponenten (h) und (i) mit handelsüblichen, wässrigen, etwa 10 bis 60, vorzugsweise 30 bis 40 gewichtsprozentigen Formulierungen von nicht schäumenden Tensidgemischen kombiniert.

Als bevorzugte Komponente (j) kommen z.B. Alkalimetallsalze der Kieselsäure, insbesondere Natriumsilikat bzw. Wasserglas, vor allem als wässrige Lösungen in Betracht, die etwa 25 bis 30% Gehalt an Silikat (SiO_2) aufweisen.

Das kombinierte Bleich- und Waschbad gemäss vorliegender Erfindung enthält in der Regel

0,03 bis 5 g/l Stabilisator (a), (b), (c), $(d)_1$ oder $(d)_2$, gegebenenfalls in Kombination mit 0,01 bis 6 g/l Polyhydroxyverbindung, 0,04 bis 20 g/l der Komponente (e), 0,3 bis 68 ml/l der Komponente (f) als 35%ige Lösung, 0 bis 10 g/l der Komponente (g), 0 bis 8 g/l der Komponente (h), 0 bis 0,02 g/l der Komponente (i) und 0 bis 1,2 g/l der Komponente (j).

In konzentrierter Form können die erfindungsgemässen kombinierten Bleich- und Waschflotten auch in sog. Nass-in-Nass-Verfahren verwendet werden. Die einzelnen Komponenten in der Flotte liegen dann in einer bis zu z.B. 10fach höheren Konzentration vor. Vorzugsweise verwendet man in solchen verstärkten Flotten auch grössere Mengen an Stabilisatoren, z.B. bis zu 50 g/l der Stabilisatoren (a), (b), (c), (d)₁ oder (d)₂, um das Wasserstoffperoxyd zu stabilisieren.

Um ein besseres Durchnetzen und Durchdringen des Materials mit der Bleich/Wasch-Flotte, jedoch unter Vermeidung einer unerwünschten Schaumbildung, zu erzielen, ist es vorteilhaft, Komponente (h) vor allem in Kombination mit der Komponente (i) in handelsüblichen Formulierungen neben den stets verwendeten Komponenten (a), (b), (c), (d)₁ oder (d)₂ und (e) und (f) im Bleich- und Waschbad mitzuverwenden.

Zusätzlich zu den Komponenten (a) bis (f) bzw. (a) bis (f), (h) und (i) können eine Komponente (g) oder (j) oder beide Komponenten (g) und (j) eingesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Nachbehandlung von cellulosehaltigen Fasermaterialien unter Verwendung der Stabilisatoren (a) bis (d)₂ wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt. So werden die Bleich/Wasch-Flotten in bekannter Weise auf das gefärbte Fasermaterial aufgebracht, in der Regel z.B. durch Eintauchen und vorzugsweise durch Foulardieren bei z.B. 10 bis 60°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) imprägniert, wobei die Flottenaufnahme nach dem Abquetschen etwa 50 bis 120, vorzugsweise 70 bis 100 Gewichtsprozent und im Nass-in-Nass-Verfahren 10 bis 50 % beträgt. Nach dem Imprägnieren wird in der Regel das Fasermaterial ohne Trocknen in noch nassem Zustand, bzw. nach dem Abquetschen im Foulardierverfahren in noch feuchtem Zustand einem sogenannten Nasslager- bzw. Feuchtlagerverfahren unterworfen, bei welchem das Material abgelegt oder im aufgerollten Zustand, gegebenenfalls in einer Plastikhülle luftdicht

verpackt und gegebenenfalls unter Druck, bei höchstens 150°C während etwa 10 Minuten, jedoch vorzugsweise unter Normaldruck bei 80 bis 98°C während etwa 1 bis 3 Stunden oder insbesondere bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) während etwa 6 bis 24 Stunden gelagert wird.

Die Behandlung der gefärbten Fasermaterialien kann aber auch in sogenannten langen Flotten (Ausziehverfahren) bei einem Flottenverhältnis von z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:8 bis 1:25 bei 20 bis 100, vorzugsweise 80 bis 98°C innerhalb eines Zeitraums von 10 bis 40 Minuten erfolgen. Gegebenenfalls kann aber auch das Ausziehen bis 150°C unter Druck in sogenannten Hochtemperatur-Apparaturen (HT-Apparaturen) durchgeführt werden. Falls das Bleichen im Ausziehverfahren erfolgt, wird das Fasermaterial bei den angegebenen Temperaturen und während den angegebenen Zeiten in der beim Ausziehen verwendeten Apparatur, z.B. in einer Haspelkufe, behandelt.

Im industriellen Betrieb sind vor allem kontinuierliche Verfahren von Bedeutung, bei welchem ähnliche Verweilzeiten für das Fasermaterial in der Bleichflotte bei den angegebenen Temperaturen erforderlich sind.

Behandlungstemperaturen von 98°C werden vorteilhafterweise nicht überschritten, um jegliche Faserschädigung vorzubeugen. Bei speziellen HT-Apparaturen können jedoch ebenfalls in industriellen Kontinuumverfahren die Fasermaterialien unter Druck bis z.B. 2,5 bar bei höheren Temperaturen, z.B. bis 150°C, behandelt werden, sofern die Behandlungsdauer so kurz gehalten wird, dass Faserschädigungen ausgeschlossen sind.

Anschliessend werden die Fasermaterialien in der Regel zuerst mit heissem Wasser von etwa 70 bis 98°C und dann mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erreicht durch die erfindungsgemässe Nachbehandlung die nach den üblichen Färbeverfahren erhältli-

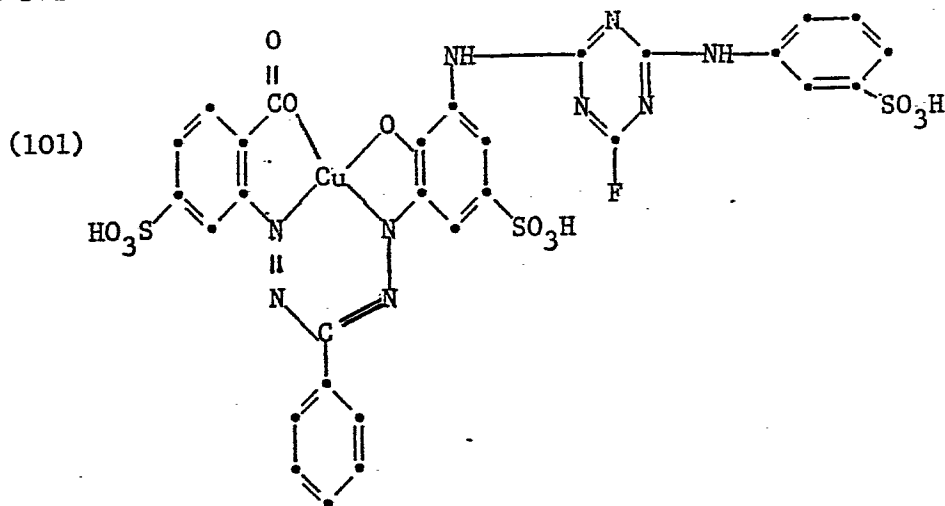
che Qualität der Färbungen, besitzt zudem aber noch die Vorteile eines wesentlich wirtschaftlichen Verfahrens. Durch die erfindungsgemäss erzielte Einsparung des sonst üblichen Trocknungsschrittes nach der Bleiche (und vor der Färbung) lässt sich z.B. der Wasser- und Energieverbrauch in grossem Masse reduzieren. Dies ist besonders bei der Behandlung von sogenannter schwerer Ware, wie z.B. Frottee, der Fall.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten cellulosehaltigen Fasermaterialien weisen Färbungen auf, die qualitativ den auf konventionellem Wege erhaltenen Färbungen entsprechen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird in einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert:

4 g/l Farbstoff der Formel



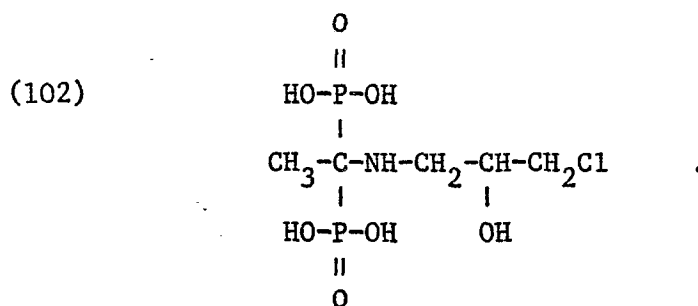
10 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 5 ml/l Natronlauge (30 %) und 50 ml/l Natriumwasserglas (26,3-27,7 % Silikatgehalt).

Die Temperatur der Färbeflotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme 90%. Nach dem Foulardieren wird das Material aufgerollt, luftdicht in eine Plastikhülle eingewickelt und 6 Stunden bei 25°C gelagert.

Das gefärbte Gewebe wird kalt und anschliessend heiss gespült. Dann wird 20 Minuten bei 98°C nachgewaschen, wobei die Waschflotte 2 g/l eines üblichen Waschmittels (Alkylphenoläthylenoxidaddukt) enthält, anschliessend nochmals heiss und kalt gespült und bei höherer Temperatur getrocknet.

Ein zweites Baumwollstück wird wie beschrieben gefärbt. Nach dem Lagern wird die Färbeflotte jedoch durch Abquetschen auf 70 % reduziert. Direkt anschliessend erfolgt das Foulardieren des gefärbten Musters mit einer Bleich/Waschflotte der folgenden Zusammensetzung:

3 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 85 ml/l Wasserstoffperoxid (35%), 45 ml/l Natronlauge (30%) und 30 g/l Stabilisator der Formel

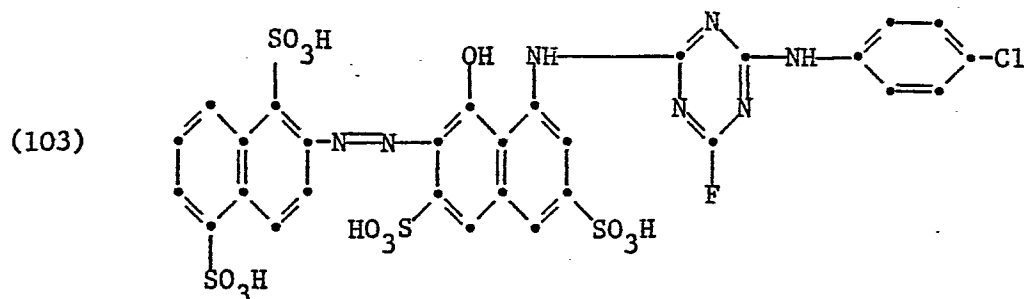


Die Temperatur der Bleich/Waschflotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme wird von 70 % um 30 % auf 100 % gebracht. Das gefärbte und gebleichte Muster wird aufgerollt, luftdicht in einer Plastikhülle verpackt und 24 Stunden bei 25°C gelagert. Anschliessend wird das Muster gespült und getrocknet.

Vergleicht man die beiden erhaltenen Gewebe, so stellt man bei dem gefärbten und gebleichten Gewebe eine deutlich reinere, brillantere blaue Nuance fest, als das bei dem gefärbten, aber ungebleichten Gewebe der Fall ist.

Aehnlich gute Resultate werden mit den übrigen Stabilisatoren (a) bis (d)₂ erhalten.

Beispiel 2: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird in eine auf 40°C erwärmte Färbeflotte eingebracht, die 40 g/l Glaubersalz kalz., 2 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure und 2 ml/l Natronlauge (30 %), 0,4 % des Farbstoffs der Formel



enthält. Das Flottenverhältnis beträgt 1:40. Nach 45 Minuten Färbezeit fügt man der Flotte 1 g/l Natriumcarbonat kalz. hinzu und nach weiteren 5 Minuten 2 ml/l Natronlauge (30 %). Danach setzt man die Färbung noch 40 Minuten fort.

Das gefärbte Gewebe wird kalt und heiss gespült. Anschliessend bringt man das Gewebe in eine Waschflotte, die 1 g/l eines Alkylphenoläthylenoxidadduktes enthält, und erhitzt diese Flotte während 20 Minuten auf 90°C. Das Nachwaschen wird bei dieser Temperatur 20 Minuten lang fortgesetzt. Dann wird nochmals heiss und kalt gespült und getrocknet.

Ein zweites Stück wird wie oben beschrieben gefärbt und kalt und heiss gespült. Anstelle des Nachwaschens erfolgt nun das Nachbleichen unter Verwendung einer Bleichflotte der folgenden Zusammensetzung:

5 ml/l H_2O_2 , 1 g/l eines Alkylphenoläthylenoxidaddukts, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %) und 1 g/l des Stabilisators der Formel (102).

Diese Bleichflotte wird mit dem gefärbten Gewebe ebenfalls während 20 Minuten auf 90°C erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wird heiss und kalt gespült und getrocknet.

Das nachgebleichte Gewebe besitzt eine gegenüber dem nur nachgewaschenen Gewebe wesentlich reinere und brillantere rote Nuance.

Mit den übrigen Stabilisatoren (a) bis (d)₂ erhält man ähnlich gute Resultate.

Beispiel 3: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird in einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert:

4 g/l Farbstoff der Formel (101), 10 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 5 ml/l Natronlauge (30 %) und 50 ml/l Natriumwasserglas (26,3-27,7 % Silikatgehalt).

Die Temperatur der Färbeflotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme 90 %. Das foulardierte Gewebe wird aufgerollt, luftdicht in eine Plastikhülle verpackt und 12 Stunden bei 25°C gelagert. Danach wird kalt und heiss gespült und 20 Minuten bei 90°C in einer Waschflotte nachgewaschen, wobei diese Flotte 2 g/l eines Alkylphenoläthylenoxidaddukts enthält. Anschliessend wird nochmals heiss und kalt gespült und getrocknet.

Ein zweites Stück wird wie oben beschrieben gefärbt und gespült. Anstelle des Nachwaschens erfolgt nun das Nachbleichen - 20 Minuten bei 90°C - unter Verwendung einer Bleichflotte der folgenden Zusammensetzung:

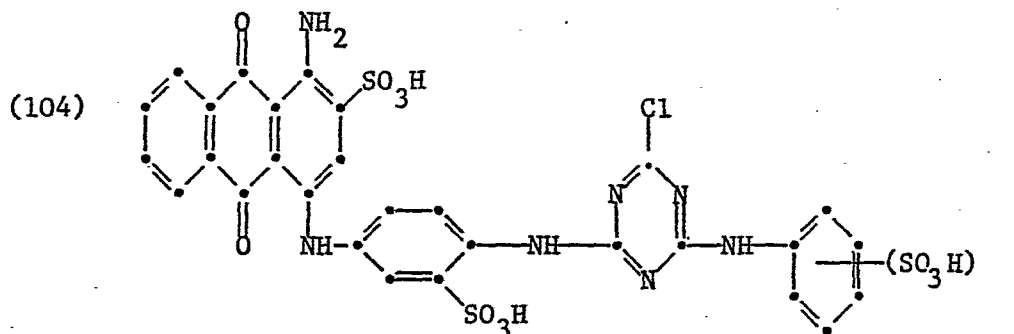
5 ml/l H₂O₂, 2 g/l eines Alkylphenoläthylenoxidaddukts, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %) und 1 g/l Stabilisator der Formel (102). Das Flottenverhältnis beträgt 1:20. Anschliessend wird heiss und kalt gespült und getrocknet.

Das nachgebleichte Gewebe zeigt eine deutlich reinere und brillantere blaue Nuance als das nur nachgewaschene Gewebe.

Ähnlich gute Resultate werden auch unter Verwendung der übrigen Stabilisatoren (a) bis (d)₂ erhalten.

Beispiel 4: Baumwoll-Frottee (Rohware) wird mit einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert:

10 g/l Farbstoff der Formel



10 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 100 ml/l Natronlauge (30%) und 100 ml/l Wasserglas (26,3-27,7% Silikatgehalt).

Die Temperatur der Flotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme 90%.

Das foulardierte Gewebe wird aufgerollt, luftdicht

in einer Plastikhülle verpackt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird, wie in Beispiel 3 beschrieben, gespült, nachgewaschen und nochmals gespült und getrocknet.

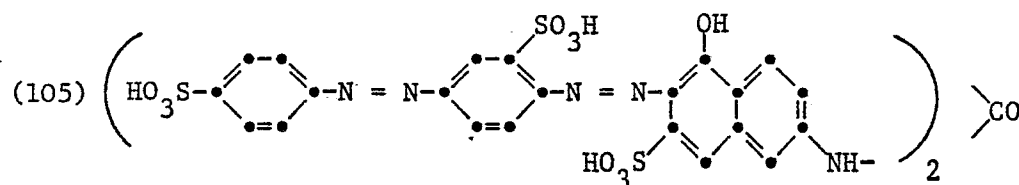
Ein zweites Stück wird wie oben beschrieben gefärbt und gespült. Anstelle des Nachwaschens erfolgt nun das Nachbleichen - 20 Minuten bei 90°C - unter Verwendung einer Bleichflotte der folgenden Zusammensetzung:

2,5 ml/l Natronlauge 30%, 5 ml/l Wasserstoffperoxid 35%, 2 g/l eines Alkylphenoläthylenoxidadduktes und 1 g/l Stabilisator der Formel (102). Anschliessend wird heiss und kalt gespült und getrocknet.

Bei dem nachgebleichten Gewebe ist eine wesentlich reinere blaue Nuance festzustellen als bei dem nur nachgewaschenen Gewebe.

Man erhält ähnlich gute Resultate, wenn die übrigen Stabilisatoren (a) bis (d)₂ verwendet werden.

Beispiel 5: 100 g Baumwollgewirke (Rohware) werden in 2 l Flotte, die 6 g Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure enthält, bei 30°C 10 Minuten lang vorgeätzt. Danach fügt man der Flotte 1 ml der Verbindung der Formel (102), 1,2 ml Natronlauge (30%), 5 ml Wasserstoffperoxid (35%), 20 ml Natriumwasserglas (26,3 - 27,7% Silikatgehalt) und 0,05 g des Farbstoffes der Formel

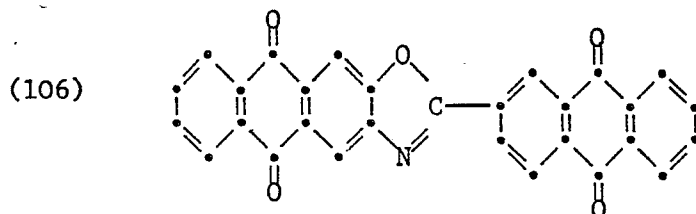


hinzu. Diese Flotte wird innerhalb 30 Minuten auf 92°C erhitzt. Dann gibt man 5 g Glaubersalz kalz. hinzu. Nach 60 Minuten Färbezeit bei 92°C wird warm und kalt gespült, neutralisiert und wieder gespült.

Das erhaltene Gewirke besitzt eine brillante rote Nuance. Ähnlich gute Resultate werden mit den übrigen Stabilisatoren (a) bis (d)₂ erhalten.

Beispiel 6: Baumwollgewirke (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird in einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung bei Raumtemperatur foulardiert:

1 g/l Farbstoff der Formel



10 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 20 ml/l Natronlauge (30%), 10 ml/l Natriumwasserglas (26,3 - 27,7% Silikatgehalt), 40 ml/l Wasserstoffperoxid (35%) und 10 ml/l der Verbindung der Formel (102). Die Flottenaufnahme beträgt 80%. Nach dem Foulardieren wird die Ware bei Raumtemperatur auf Rollen gelagert.

Die Ware wird dann in einer Flotte, die 8 ml/l Natronlauge (30 %), 4 g/l Natriumdithionit und 10 g/l Glaubersalz kalz. enthält (Flottenverhältnis 1:20), 60 Minuten bei 50°C entwickelt. Anschliessend wird das Gewirke gespült, oxidiert, wieder gespült, geseift und getrocknet.

Man erhält eine reine, egale Rotfärbung mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 7: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird in eine auf 40°C erwärmte Färbeflotte eingebracht, die 40 g/l Glaubersalz, 2 g/l Natriumsalz einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure und 0,4 g des Farbstoffs der Formel (103) enthält. Nach 45 Minuten werden 1 g/l Soda (kalz.) und nach weiteren 5 Minuten 2 ml/l Natronlauge (30 %) zugegeben. Man setzt dann die Färbung noch 40 Minuten (bei 40°C) fort. Anschliessend wird das gefärbte Gewebe kalt und heiss gewaschen.

Färbung a: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 1 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols enthält, nachgewaschen. Danach wird heiss und kalt gespült.

Färbung b: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 1 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %), 5 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %) und 1 g/l einer Zubereitung aus 100 Teilen der Verbindung der Formel (2), 54 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Natriumgluconat und 691 Teilen Wasser enthält, nachgebleicht, indem die Flotte innerhalb von

30 Minuten auf 90°C erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Färbung c: das erhaltene Gewebe wird, wie für Färbemuster b gezeigt, in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 1 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %), 5 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %) und 1 g einer Zubereitung aus 200 Teilen der Verbindung der Formel (2), 145 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Glucose und 500 Teilen Wasser enthält, nachgebleicht. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Die Färbungen b und c weisen eine deutlich reinere, brillantere rote Nuance auf als die nur nachgewaschene Färbung a.

Beispiel 8: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird mit einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert: 4 g/l Farbstoff der Formel (101), 10 g/l eines Natriumsalzes einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 5 ml/l Natronlauge (30 %) und 50 ml/l Wasserglas (26,3-27 % Silikatgehalt).

Die Temperatur der Flotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme 90 %.

Das foulardierte Gewebe wird aufgerollt, luftdicht in einer Plastikhülle verpackt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Färbung a: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols enthält, nachgewaschen. Danach wird heiss und kalt gespült.

Färbung b: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols,

2,5 ml/l Natronlauge (30 %), 5 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %) und 1 g/l einer Zubereitung aus 100 Teilen der Verbindung der Formel (2), 54 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Natriumgluconat und 691 Teilen Wasser enthält, nachgebleicht, indem die Flotte innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird.

Färbung c: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %), 5 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %) und 1 g einer Zubereitung aus 200 Teilen der Verbindung der Formel (2), 145 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Glucose und 500 Teilen Wasser enthält, nachgebleicht wie für Färbung b gezeigt. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Die nachgebleichten Färbungen b und c weisen eine reinere, brillantere blaue Nuance auf als die nur nachgewaschene Färbung a.

Beispiel 9: Baumwoll-Frotté (Rohware, Quadratmetergewicht 420 g) wird mit einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert: 10 g/l Farbstoff der Formel (104), 100 ml/l Natronlauge (30 %), 10 g/l eines Natriumsalzes einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure und 100 ml/l Wasserglas (26,3-27 % Silikatgehalt). Die Flottenaufnahme beträgt 90 %. Das foulardierte Gewebe wird aufgerollt, luftdicht in einer Plastikhülle verpackt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Färbung a: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols enthält, 20 Minuten bei 90°C nachgewaschen. Danach wird heiss und kalt gespült.

Färbung b: das erhaltene Gewebe wird in einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols, 2,5 ml/l Natronlauge (30 %), 5 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %) und 1 g/l einer Zubereitung aus 100 Teilen der Verbindung der Formel (2), 54 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Natriumgluconat und 691 Teilen Wasser enthält, nachgebleicht, indem die Flotte innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird.

Die nachgebleichte Färbung b weist eine wesentlich reinere, brillantere blaue Nuance auf als die nur nachgewaschene Färbung a.

Beispiel 10: Baumwoll-Tricot (Rohware, Quadratmetergewicht 165 g) wird mit einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert: 4 g/l Farbstoff der Formel (101), 10 g/l eines Natriumsalzes einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 5 ml/l Natronlauge (30 %) und 50 ml/l Natriumwasserglas (26,3-27 % Silikatgehalt). Die Temperatur der Flotte beträgt 25°C, die Flottenaufnahme 90 %.

Färbung a: das foulardierte Gewebe wird aufgerollt, luftdicht verpackt und 6 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Nach dem Kaltlagern wird kalt und heiss gespült und 20 Minuten mit einer Flotte, die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols enthält, bei 98°C nachgewaschen. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Färbung b: Nach dem Foulardieren wird die Flottenaufnahme von 90 % auf 70 % reduziert. Das Gewebe wird dann mit einer Bleichflotte der folgenden Zusammensetzung foulardiert:

3 g/l eines Natriumsalzes einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 85 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %), 45 ml Natronlauge (30 %) und 30 g/l einer Zusammensetzung aus 100 Teilen der Verbindung der Formel (2), 54 Tei-

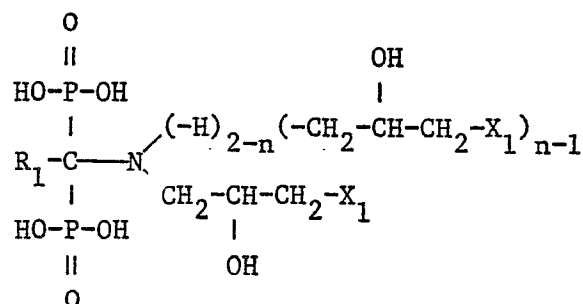
len Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Natriumgluconat und 691 Teilen Wasser. Das so behandelte Gewebe wird aufgerollt, in einer Plastikhülle luftdicht verpackt und 24 Stunder bei 25°C gelagert. Nach dem Kaltlagern wird heiss und kalt gespült und 20 Minuten mit einer Flotte, die 2 g/l eines äthoxylierten Nonylphenols enthält, bei 98°C nachgewaschen. Anschliessend wird heiss und kalt gespült.

Färbung c: Man verfährt wie bei Färbung b, verwendet jedoch eine Bleichflotte, die 3 g/l eines Natriumsalzes einer Alkyl-(C₁₅)-sulfonsäure, 85 ml/l Wasserstoffperoxid (35 %), 45 ml Natronlauge (30 %) und 30 g/l einer Zusammensetzung aus 200 Teilen der Verbindung der Formel (2), 145 Teilen Magnesiumchlorid (Hexahydrat), 155 Teilen Glucose und 500 Teilen Wasser enthält.

Die Färbungen b und c zeigen eine reinere, brillantere blaue Nuance als Färbung a.

Patentansprüche

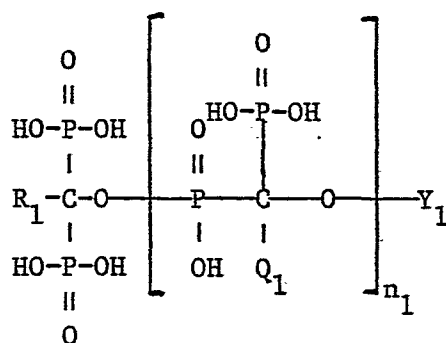
1. Verfahren zur Nachbehandlung küpen-, direkt- oder reaktivgefärbter, cellulosehaltiger Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass die gefärbten Fasermaterialien in einem kombinierten Bleich- und Waschbad behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass reaktivgefärbte Fasermaterialien verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im kombinierten Bleich- und Waschbad als Stabilisator
 - (a) mindestens ein Addukt aus Aminoalkandiphosphonsäuren und Epihalogenhydrinen,
 - (b) Oligomere von Phosphonsäureester, oder
 - (c) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus phosphoriger Säure und Carbonsäureanhydriden oder -halogeniden, oder Gemische aus den genannten Stabilisatoren verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Addukt der Formel



entspricht, worin R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, X_1 Halogen und n 1 oder 2 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Addukt in Form eines Alkalimetallsalzes vorliegt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren der Formel



entsprechen, worin Y_1 Wasserstoff oder ein Rest der Formel $-\text{COT}_1$ ist, worin T_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_1 und Q_1 jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und n_1 eine ganze Zahl von 1 bis 16 bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomere gemisch mindestens teilweise in Form eines Alkalimetallsalzes vorliegt.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren in Form eines Magnesiumkomplexes vorliegen.

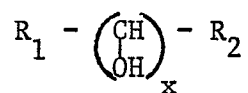
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Oligomer und Magnesium im Magnesiumkomplex 1:0,1 bis 1:4,5 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsprodukt durch Reaktion von phosphoriger Säure mit einem Alkan-carbonsäureanhydrid oder -halogenid mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkanrest im Molverhältnis 1:(1 bis 1,5) erhältlich ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsprodukt in Form eines Alkalimetallsalzes vorliegt.

12. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stabilisatoren in Kombination mit einer Polyhydroxyverbindung vorliegen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhydroxyverbindung der Formel



entspricht, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$ oder $-\text{CO}_2\text{M}$ bedeuten, M Wasserstoff oder ein Alkalimetall und x 2 bis 5 ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhydroxyverbindung der Formel



entspricht, worin M und x die in Anspruch 13 angegebene Bedeutung haben.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass Oligomer, Magnesium und Polyhydroxyverbindung im Molverhältnis von 1:(0,1-4,5):(0,1-10) vorliegen.

16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Färbung der cellulosehaltigen Fasermaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe als Reaktivgruppen Epoxy-, Äthylenimino-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen, mindestens ein Halogenatom und/oder eine additionsfähige Mehrfachbindung aufweisende aliphatische Säurereste oder Reste halogenierter, aromatischer, stickstoffhaltiger Ringe enthalten.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Färbung der cellulosehaltigen Fasermaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe als Reaktivgruppen β -Chlor- oder β -Brompropionsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder α,β -Dichlor- oder α,β -Dibromacrylsäurereste oder halogenierte Pyrimidin- oder Triazinsysteme enthalten.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Färbung der cellulosehaltigen Fasermaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe als Reaktivgruppen halogenierte Triazinsysteme enthalten.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte Fasermaterial während 10 bis 40 Minuten in dem kombinierten Bleich- und Waschbad bei einer Temperatur von 20 bis 100°C behandelt wird.

20. Kombiniertes Bleich- und Waschbad, dadurch gekennzeichnet, dass es als Stabilisator

- (a) mindestens ein Addukt aus Aminoalkandiphosphonsäuren und Epihalogenhydrinen,
 - (b) Oligomere von Phosphonsäureester, gegebenenfalls in Form eines Magnesiumkomplexes, oder
 - (c) mindestens ein Umsetzungsprodukt aus phosphoriger Säure und Carbonsäureanhydriden oder -halogeniden, oder Gemische
- aus den genannten Stabilisatoren enthält.

21. Kombiniertes Bleich- und Waschbad nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine Polyhydroxyverbindung enthält.

22. Kombiniertes Bleich- und Waschbad nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,03 bis 50 g/l Stabilisator enthält.

23. Verwendung des kombinierten Bleich- und Waschbades nach Anspruch 20 zur Nachbehandlung küpen-, direkt- oder reaktivgefärbter cellulosehaltiger Fasermaterialien.

24. Das mit dem kombinierten Bleich- und Waschbad nach Anspruch 20 nachbehandelte cellulosehaltige Fasermaterial.

FO 7.1 KH/cw*