


**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


 Anmeldenummer: 88113606.3


 Int. Cl.4: **D06P 1/607 , D06P 3/60**


 Anmeldetag: **22.08.88**


 Priorität: **03.09.87 DE 3729459**


 Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.03.89 Patentblatt 89/10**

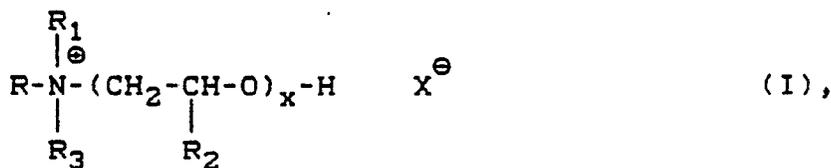

 Erfinder: **Hoffmann, Fredgar, Dr.**  
**Brandsackerstrasse 13**  
**D-4018 Langenfeld(DE)**  
 Erfinder: **Tamer, Ergun, Dipl.-Ing.**  
**Zedernweg 37**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**


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

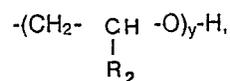
Erfinder: **Schnee, Manfred, Dipl.-Ing.**  
**Burscheider Strasse 112**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**  
 Erfinder: **Kersting, Friedhelm, Dr.**  
**Schenkendorfstrasse 5**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**  
 Erfinder: **Rothweiler, Eugen, Dipl.-Ing.**  
**Imbach 32**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**


**Verfahren für das Färben von Cellulosefasern.**

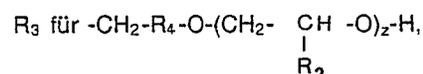

 Ein Verfahren zum diskontinuierlichen Färben von Cellulosefasern wird in Gegenwart glykoethergruppenhaltiger Amine der Formel



in der  
 R für C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit je 12 bis 22 C-Atomen,  
 R<sub>1</sub>- für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl oder



R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder Methyl,

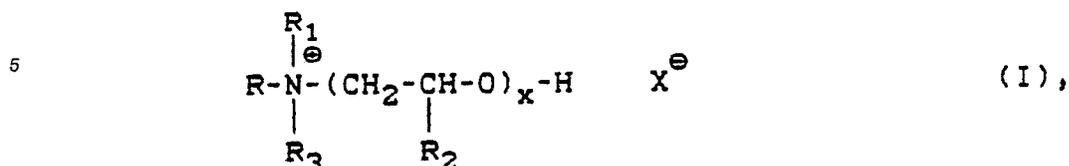


**EP 0 305 839 A2**

R<sub>4</sub> für Arylen mit 6 bis 18 C-Atomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylen,  
x, y und z für eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen, wobei die Summe x + y + z 5 bis 20 betragen soll,  
und  
X<sup>⊖</sup> für ein Anion stehen,  
mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind, durchgeführt.

## Verfahren für das Färben von Cellulosefasern

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum diskontinuierlichen Färben von Cellulosefasern in Gegenwart glykolethergruppenhaltiger Amine der Formel

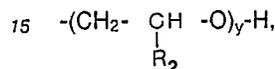


10

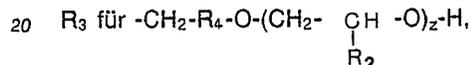
in der

R für C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit je 12 bis 22 C-Atomen,

R<sub>1</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl oder



R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder Methyl,



R<sub>4</sub> für Arylen mit 6 bis 18 C-Atomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylen,

x, y und z für eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen, wobei die Summe x + y + z 5 bis 20 betragen soll,

25

und X<sup>⊖</sup> für ein Anion stehen,

mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-Einheiten sind.

Cycloalkyl steht insbesondere für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Tetra- oder Decahydronaphthyl und ihre durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituierten Derivate.

Geeignete Arylreste sind beispielsweise der Phenyl- und der Naphthylrest und ihre durch Halogen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituierten Derivate.

Aralkyl steht vorzugsweise für durch C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Benzyl oder Phenylethyl.

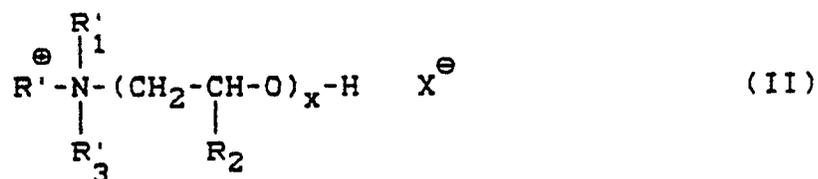
Dabei haben diese Reste die oben angegebene Gesamtzahl an C-Atomen.

35 Als Reste R in Formel (I) seien beispielsweise die folgenden genannt: der Dodecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Eikosyl- und Behenylrest.

Als geeignete Anionen X<sup>⊖</sup> kommen üblichen anorganische oder organische Anionen in Betracht, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Methosulfat, Sulfat, Phosphat, oder Acetat.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Verbindungen der Formel

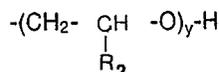
40



worin

R' für C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl,

50 R'<sub>1</sub> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Benzyl oder



$R_3$  für  $-CH_2-R_4-O-(CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{R_2}{|}}-O)_z-H$  und

$R_4$  für Methylen, Ethylen oder Phenylen stehen, und

5  $R_2, X^\ominus, x, y,$  und  $z$  die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen (I) werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Cellulose, insbesondere mit Direktfarbstoffen, die z.B. in Colour Index 3. Auflage (1971), Bd. 2, S. 2007-2477, beschrieben werden, und mit Reaktivfarbstoffen, die z.B. in "The Chemistry of Synthetic Dyes" (K. Venkataraman), Vol. VI (1972) beschrieben werden, gefärbt  
10 werden.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der genannten Hilfsmittel beim Färben mit Direktfarbstoffen und insbesondere, wenn vor der Farbstoffzugabe Salz zugesetzt wird ("All-in"-Verfahren). Salz bedeutet hierbei den Elektrolyt, dessen Zusatz üblich ist zur Steigerung der Farbausbeute, vorzugsweise Natriumsulfat oder Natriumchlorid.

15 Das Aufziehen von Direktfarbstoffen wird bei Auszieh-Färbeverfahren üblicherweise über den Salzzusatz gesteuert. Man gewinnt bei niedriger Temperatur und ohne Salzzusatz, um ein zu schnelles Aufziehen und dadurch entstehende Unegalität zu vermeiden. Erst bei Endtemperatur wird Salz, meist portionsweise, zugesetzt, um das Färbebad allmählich zu erschöpfen. Dies ist eine aufwendige Arbeitsweise.

Nur unter sehr günstigen Bedingungen (gut migrierende Farbstoffe, hohe Flottenumwälzrate oder  
20 Warenumlaufge schwindigkeit, geringe Ansprüche an die Egalität) kann Salz auch zu Beginn zugesetzt werden. Bei dieser Arbeitsweise muß jedoch die zunächst entstehende größere Unegalität durch Migration ausgeglichen werden. Das bedeutet längere Färbezeiten, bei im allgemeinen erniedrigter Farbausbeute.

Mit den üblichen Egalisierungsmitteln läßt sich das Aufziehen der Farbstoffe in Salzgegenwart nicht in dem gewünschten Maß bremsen, ohne die Ausbeute unerwünscht zu beeinträchtigen.

25 Demgegenüber wurde in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 84 109 394.1 ein Verfahren beschrieben, nach dem es durch Zusatz eines estergruppenhaltigen, verseifbaren Egalisierungsmittels möglich ist, nach einem "All-in"-Verfahren zu färben, ohne zusätzliche Migrierzeit und ohne Beeinträchtigung der Farbstoffausbeute. Ein Nachteil der estergruppenhaltigen Egalisierungsmittel ist ihre begrenzte Lagerbeständigkeit. Überraschend wurde nun gefunden, daß sich die Amine (I) für dieses Verfahren eignen. Die Amine (I) sind  
30 lagerbeständig. Sie bremsen das Aufziehen der Farbstoffe bei Temperaturen unter  $40^\circ\text{C}$  und neutralen bis schwach sauren pH-Werten. Bei höheren Temperaturen und neutralen bis alkalischen pH-Werten wird demgegenüber kaum Farbstoff zurückgehalten.

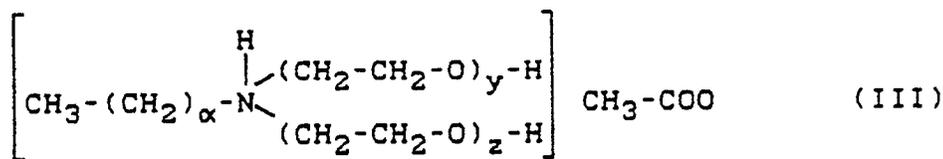
Bei dem beanspruchten Verfahren wird das Salz dem Färbebad vor dem Farbstoff zugesetzt. Das Egalisierungsmittel wird vor dem Farbstoff oder gemeinsam mit diesem zugefügt. Die Egalisierungsmittelmenge liegt  
35 in der Regel zwischen 0,1 und 2 %, bezogen auf das Gewicht des zu färbenden Textils. Sie wird so festgelegt, daß die anfängliche Baderschöpfungsgeschwindigkeit in einem bestimmten Bereich liegt, der sich nach den Ansprüchen an die Egalität, nach der Ware, der Anlage, der Nuance und den Farbstoffen richtet. Der zulässige Bereich beträgt im allgemeinen 20 bis 60 % Baderschöpfung in den ersten 10 Minuten; vorzugsweise liegt er zwischen 20 und 40 % pro 10 Minuten. Besonders vorteilhaft ist es, die  
40 Färbung bei niedriger Temperatur, vorzugsweise zwischen  $25$  und  $40^\circ\text{C}$ , zu beginnen. Ab  $70^\circ\text{C}$  kann schnell geheizt werden. Der Anfangs-pH-Wert sollte zwischen 5,5 und 7,5 liegen. Falls erforderlich, kann die Farbstoffausbeute am Ende des Färbeprozesses erhöht werden, indem der pH-Wert alkalisch (über 8) gestellt wird.

Weiterhin sind die Egalisierungsmittel (I) bevorzugt für das Färben mit Reaktivfarbstoffen geeignet, wenn  
45 Salz von Anfang an, Alkali aber später zugesetzt wird. Hierbei wird ähnlich verfahren wie bei Direktfarbstoffen. Man beginnt bei niedriger Temperatur und neutralem bis schwach saurem pH-Wert. Das Hilfsmittel vermeidet ein zu schnelles Aufziehen der Farbstoffe in Salzgegenwart. Anschließend wird wie üblich der pH-Wert durch Zusatz von Alkali umgestellt und/oder aufgeheizt. Dadurch kann auch bei  
50 kritischen Bedingungen der Salzzusatz zu Beginn erfolgen und das aufwendige und zeitraubende Zudosieren vermieden werden.

### Beispiel 1

55 3 kg gebleichter und vorgewaschener Baumwoll-Wirkware werden als Strang in einer Haspelkufe ohne Flottenumwälzung in 60 l Färbeflotte bei zwei Warenumläufen pro Minute wie folgt gefärbt:

Bei einer Starttemperatur von  $40^\circ\text{C}$  werden 120 g NaCl und 15 g des Hilfsmittels der Formel



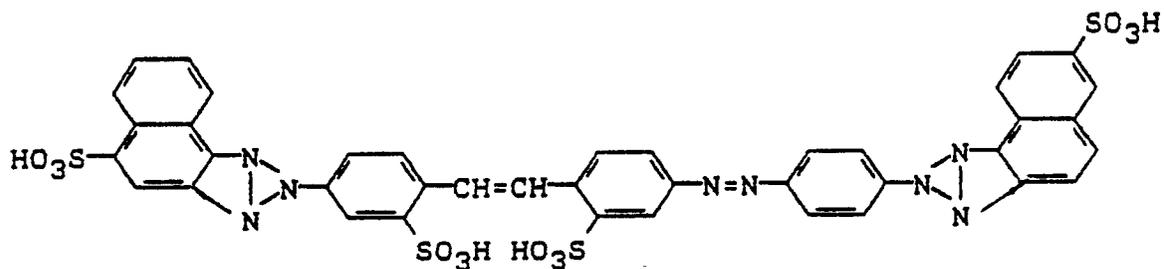
5

$$\alpha = 13-17, y + z = 8$$

10

dem Färbebad zugesetzt. Nach 5 Minuten wird eine konzentrierte Färbeflotte, bestehend aus je 0,75 g der Farbstoffe

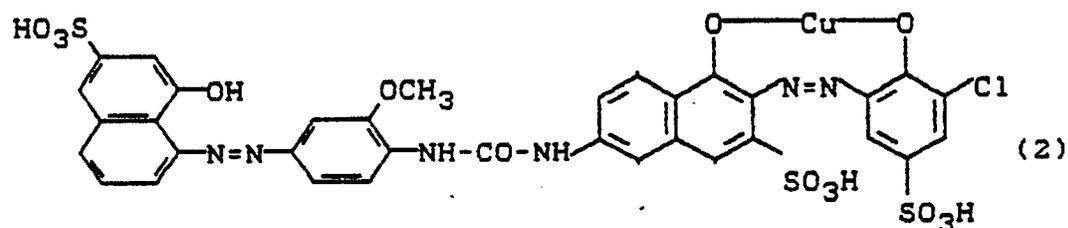
15



20

(1)

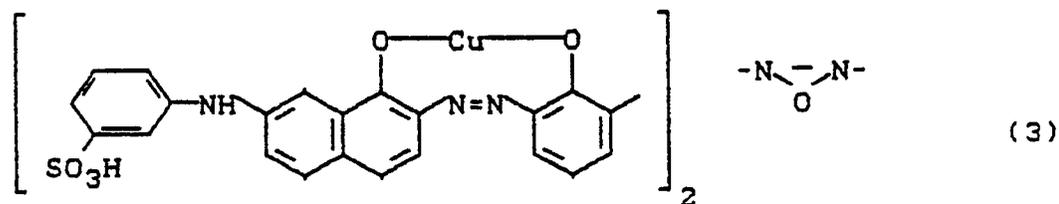
25



30

(2)

35



40

(3)

in ca. 1 l Wasser gelöst, zugegeben. Nach 5 Minuten bei 40° C wird mit 2° C/Min. auf 90° C aufgeheizt, 30 Minuten bei 90° C gefärbt und in 10 Minuten auf 70° C abgekühlt, wie üblich gespült und getrocknet. Es resultiert eine egale graue Färbung.

45

### Beispiel 2

400 kg gebleichten Baumwollgarns werden in Form von Kreuzspulen in einem Garnfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:13 wie folgt gefärbt:

50

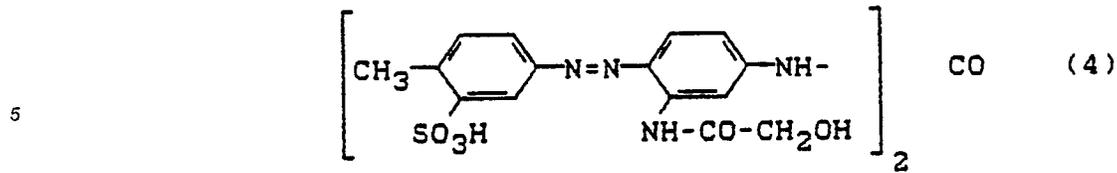
In dem Färbeapparat wird die Färbeflotte aus enthärtetem Wasser mit den folgenden Zusätzen vorbereitet:

55

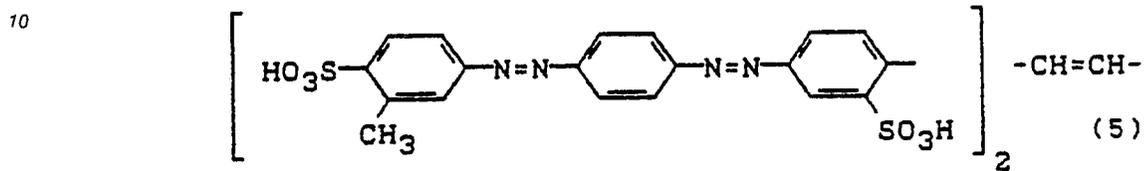
0,18 g/l des Hilfsmittels (II), jedoch mit  $y + z = 10$ ,  
0,75 g/l eines Netzmittels auf Basis Phosphonsäureester,  
2,5 g/l Natriumsulfat,  
1 g/l Ammonsulfat.

Dieser Flotte werden die folgenden heiß vorgelösten Farbstoffe zugesetzt:

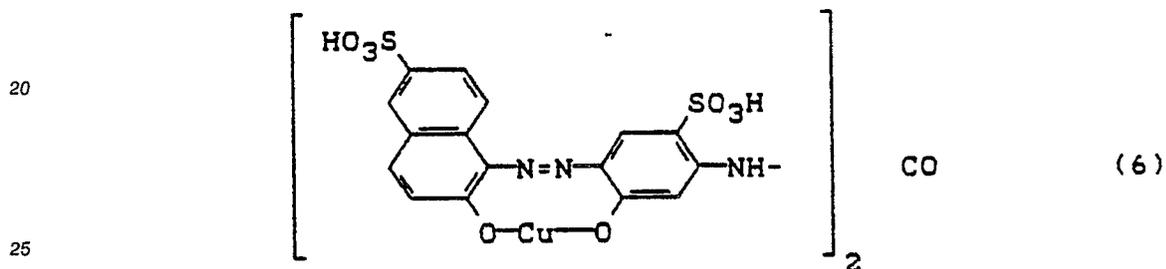
0,0019 %



0,0021 %



0,0004 %



0,00045 %

30 **Farbstoff (3) des Beispiels 1**

35 Anschließend wird der Materialträger eingefahren. Nach 10minütiger Flottenzirkulation von innen nach außen bei 40 °C wird mit 1 °C/Min. auf 98 °C aufgeheizt. Dabei zirkuliert die Flotte wechselseitig 10 Minuten von innen nach außen und 5 Minuten von außen nach innen. Nach 30 Minuten bei 98 °C wird mit 2 °C/Min. auf 80 °C abgekühlt. Nach Ablassen der Flotte werden die Spulen getrocknet. Man erhält eine egale hellbeige Färbung.

40 Beispiel 3

226 kg vorgebleichter Baumwoll-Interlock-Wirkware werden auf einer Haspelkufe im Flottenverhältnis 1:15 wie folgt gefärbt:

45 Die Haspelkufe mit der Ware wird mit enthärtetem Wasser beschickt und auf 40 °C vorgeheizt. Dem Färbebad werden 15 g/l Kochsalz, 0,5 % des Hilfsmittels aus Beispiel 2 sowie 1 g/l eines Polyphosphates zugesetzt. Nach 10minütigem Vorlauf werden die heiß vorgelösten Farbstoffe

50

55

0,011 %

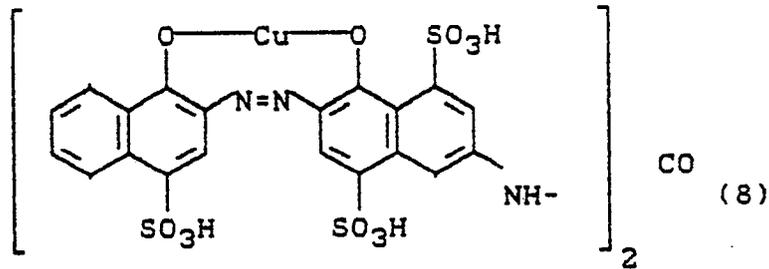
Farbstoff (4) des Beispiels 2

(7)

5

0,028 %

10



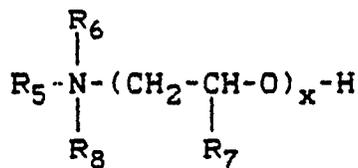
15

in der Kochwand zugesetzt. Nach 10minütigem Vorlauf bei 40 °C wird mit 1 °C/Min. auf 70 °C aufgeheizt, dort 10 Minuten verweilt und mit 1 °C/Min. auf 95 °C weiter geheizt. Nach 30minütigem Färben bei 95 °C wird in 15 Minuten auf 80 °C abgekühlt, heiß abgelassen und einmal mit hartem Wasser gespült. Man erhält eine egale grüne Färbung.

20

Verwendet man in Beispiel 1 anstelle des Hilfsmittels III eines der in der folgenden Tabelle aufgeführten Hilfsmittel, so erhält man ebenfalls egale Färbungen.

25



30

R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	x + z
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	9
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	14
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	11
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	14
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	17
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	9
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> H	19
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	4,2% CH <sub>3</sub> 95,8% H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> - $\underset{\substack{  \\ R_2}}{CH}$ -O) <sub>2</sub> H	14

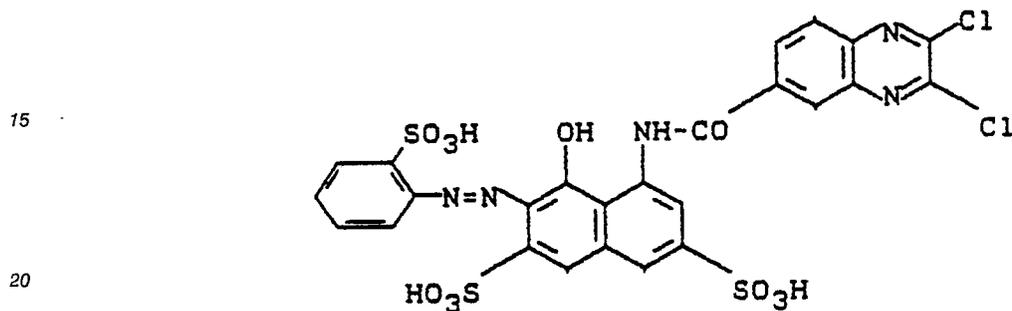
55

Beispiel 4

Eine Kreuzspule von 700 g gebleichten Baumwollgarns wird in einem Labor-Kreuzspulapparat wie folgt gefärbt:

- 5 11 l Färbeflotte aus enthärtetem Wasser von 20 ° C und mit einem pH-Wert von 6,5 werden zugesetzt:  
3,5 g des Hilfsmittels aus Beispiel 2,  
11 g eines Netzmittels auf Basis Phosphonsäureester und  
300 g Natriumchlorid.

10 Die Färbeflotte wird in den Apparat gepumpt. Nach 5 minütiger Zirkulation mit 2 Umwälzungen/min von innen nach außen durch die Spule werden 3,5 g des vorgelösten Reaktivfarbstoffes

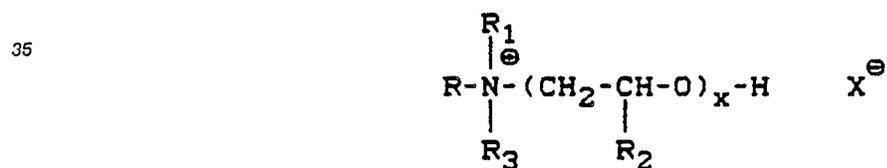


über das Ansatzgefäß zugesetzt.

- 25 Innerhalb von 30 min wird auf 40 ° C aufgeheizt, sodann werden 22 g Soda calc. und nach weiteren 30 min 11 ml NaOH 38 ° Be über das Ansatzgefäß zugegeben. Nach weiteren 30 min wird die Färbeflotte abgelassen und wie üblich gespült. Es resultiert eine egale rote Färbung.

### 30 Ansprüche

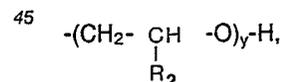
1. Verfahren zum diskontinuierlichen Färben von Cellulosefasern in Gegenwart glykoethergruppenhaltiger Amine, dadurch gekennzeichnet, daß man als glykolgruppenhaltige Amine Verbindungen der Formel



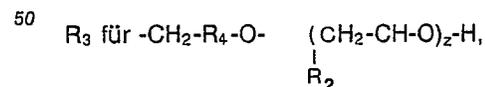
verwendet, in der

R für C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit je 12 bis 22 C-Atomen,

R<sub>1</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl oder



R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder Methyl,



R<sub>4</sub> für Arylen mit 6 bis 18 C-Atomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylen,

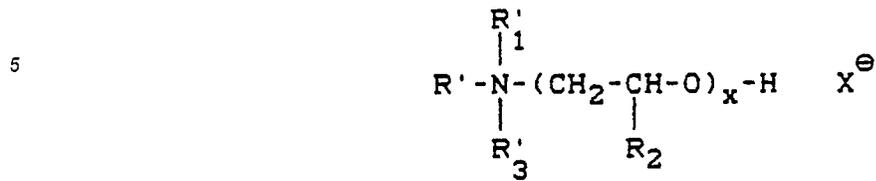
- 55 x, y und z für eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen, wobei die Summe x + y + z 5 bis 20 betragen soll, und

X<sup>⊖</sup> für ein Anion stehen,

mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten Ethylenoxid-

Einheiten sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amine Verbindungen der Formel



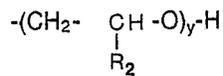
10

verwendet, worin

R' für C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl,

R'<sub>1</sub> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Benzyl oder

15



R'<sub>3</sub> für -CH<sub>2</sub>-R'<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>- $\underset{\text{R}'_2}{\text{CH}}$ -O)<sub>z</sub>-H und

20

R'<sub>4</sub> für Methylen, Ethylen oder Phenylen stehen, und

R<sub>2</sub>, X<sup>⊖</sup>, x, y, und z die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad vor der Zugabe des Farbstoffs und des Amins ein Salz zusetzt.

25

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Färbebad das Amin entweder vor dem Farbstoff oder gemeinsam mit diesem zusetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Amin in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Cellulosefaser, verwendet.

30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Direktfarbstoffen färbt und die Menge des Amins so wählt, daß die Baderschöpfung in den ersten 10 Minuten zwischen 20 und 60 % liegt.

35

40

45

50

55