



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 442 844 A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **91810078.5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06P 1/607, D06P 3/14**

(22) Anmeldetag : **05.02.91**

(30) Priorität : **14.02.90 CH 477/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**21.08.91 Patentblatt 91/34**

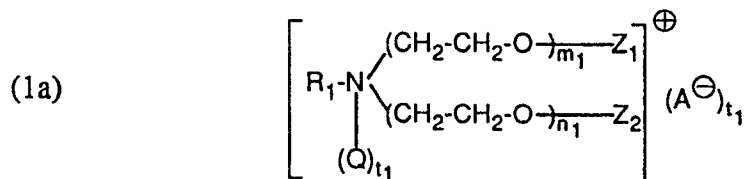
(84) Benannte Vertragsstaaten :  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

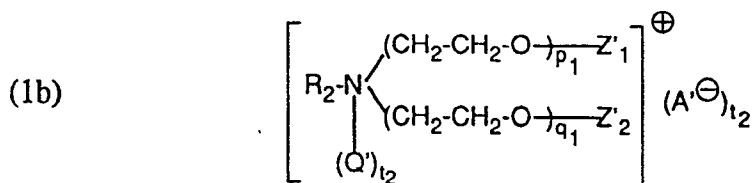
(72) Erfinder : **Hannemann, Klaus, Dr.**  
**Tumringer Strasse 223**  
**W-7850 Lörrach (DE)**

(54) **Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien in hellen und mittleren Farbtönen eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) mindestens eine Verbindung der Formel



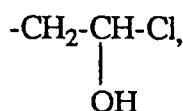
und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>Cl oder



A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, wenn t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 bedeuten, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Färbeverfahren faser- und flächenegale Färbungen, besonders in hellen bis mittleren Farbtönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

EP 0 442 844 A1

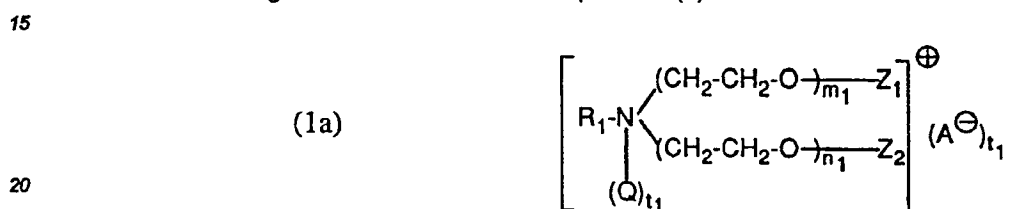
## VERFAHREN ZUM FÄRBen VON WOLLE MIT REAKTIVFARBSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen, das nach dem neuen Verfahren gefärbte Material und ein Mittel zur Ausführung des Verfahrens.

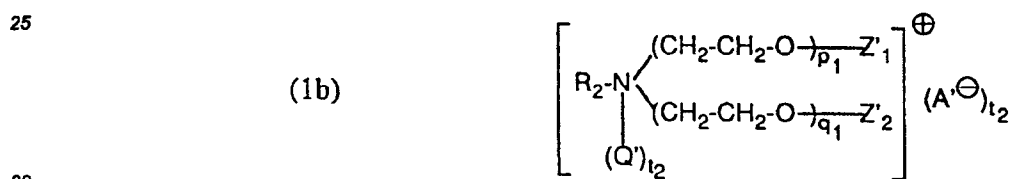
5 Aus der US-A-4 444 564 ist es bekannt, Fasern aus natürlichen Polyamiden im faserschonenden pH-Bereich zu färben. Allerdings können mit diesem Verfahren mit Reaktivfarbstoffen nur dunkle Farbtöne zufriedenstellend hergestellt werden.

Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das es ermöglicht, auch Wolle mit Reaktivfarbstoffen im faserschonenden pH-Bereich faser- und flächenegal besonders in hellen bis mittleren Farbtönen herzustellen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) mindestens eine Verbindung der Formel



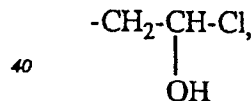
und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

35 Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>Cl oder



A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

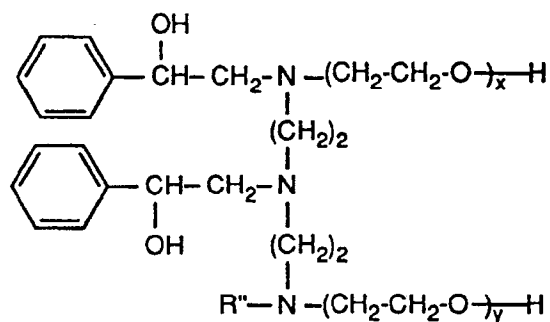
45 Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 1 oder 0 bedeuten, wenn t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 bedeuten, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

Das vorliegende Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von hellen bis mittleren Farbtönen.

50 Bevorzugt sind Hilfsmittelgemisch-Komponenten der Formeln (1a) und (1b), bei denen die Summe (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 5 bis 12 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 100 bedeuten.

Zusätzlich kann das Hilfsmittelgemisch als Komponente (c) eine nichtionogene Verbindung der Formel

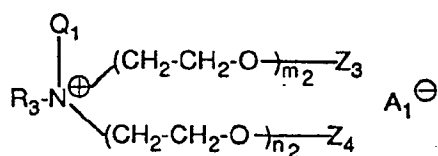
(2)



worin R'' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthalten.

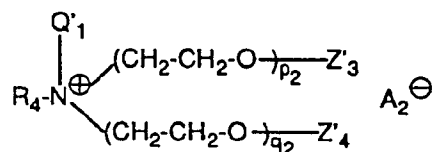
Bevorzugt kommen Hilfsmittelgemische zum Einsatz, die als Komponente (a) eine Verbindung der Formel

(3a)



als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel

(3b)



und als Komponente (c) eine Verbindung der Formel (2) enthalten, worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

Q<sub>1</sub> und Q'<sub>1</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,

Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z'<sub>3</sub> und Z'<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO<sub>3</sub>M,

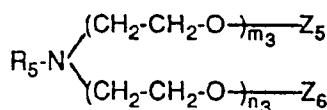
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium,

m<sub>2</sub>, n<sub>2</sub>, p<sub>2</sub> und q<sub>2</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>2</sub>+n<sub>2</sub>) 5 bis 12 und (p<sub>2</sub>+q<sub>2</sub>) 25 bis 100 ist und

A<sub>1</sub><sup>-</sup> und A<sub>2</sub><sup>-</sup> ein Anion bedeuten.

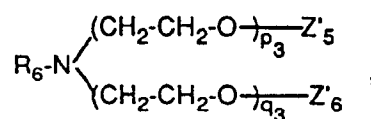
Ein weiteres bevorzugtes Hilfsmittelgemisch enthält als Komponente (a) eine Verbindung der Formel

(4a)



und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel

(4b)



worin

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

Z<sub>5</sub> und Z<sub>6</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>5</sub> und Z<sub>6</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M,

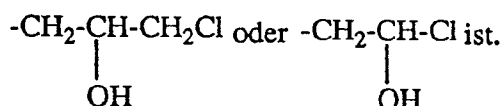
Z'<sub>5</sub> und Z'<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO<sub>3</sub>M,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und

$m_3$ ,  $n_3$ ,  $p_3$  und  $q_3$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $(m_3+n_3)$  5 bis 12 und  $(p_3+q_3)$  25 bis 100 ist.

Weiterhin bevorzugt sind Hilfsmittelgemische, die als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3a) und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4b) oder Hilfsmittelgemische, die als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3b) und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4a) enthalten.

M in den Formeln (1), (3) und (4) bedeutet Wasserstoff, Alkalimetall, wie z.B. Natrium, Kalium und insbesondere Ammonium. Die Reste Q, Q', Q<sub>1</sub> und Q'<sub>1</sub> sowie A<sup>⊖</sup>, A'<sup>⊖</sup>, A<sub>1</sub><sup>⊖</sup> und A<sub>2</sub><sup>⊖</sup> in den Formeln (1) und (3) leiten sich von Quaternierungsmitteln ab, wobei Q C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>,



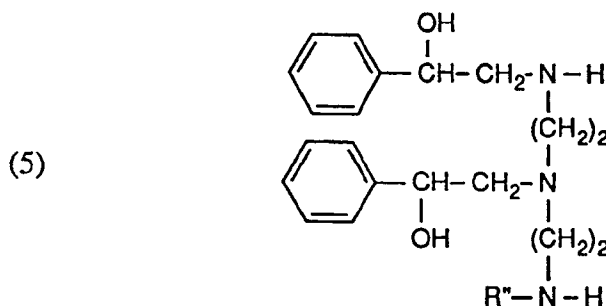
Als Beispiele solcher Quaternierungsmittel kommen z.B. Acetylbromide, Ethylbromide, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und insbesondere Chloracetamid in Betracht.

Als aliphatische Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> in den Formeln (1), (3) und (4) kommen Alkyl- oder Alkenylreste mit 12 bis 24, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien genannt: der n-Dodecyl-, Myristyl-, n-Hexadecyl-, n-Heptadecyl-, n-Octadecyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Dodeceny-, Hexadeceny-, Oleyl- und Octadecenylrest.

Die Verbindungen der Komponenten (a), (b) und (c) sind z.B. aus der US-A-4 444 564 bekannt.

Die Verbindungen der Komponente (a) entsprechend Formel (1a) werden hergestellt, indem man 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und gegebenenfalls das Anlagerungsprodukt in den sauren Monoester und gegebenenfalls den sauren Monoester in die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt oder das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternierungsmittel umsetzt. Die Verbindungen der Komponente (b) entsprechend Formel (1b) werden hergestellt, indem man 25 bis 200 Mol Ethylenoxid an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und gegebenenfalls das Anlagerungsprodukt in den sauren Ester und gegebenenfalls den sauren Ester in die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt oder das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternierungsmittel umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (2) werden hergestellt, indem man 80 bis 140 Mol Ethylenoxid an eine Verbindung der Formel



worin R\* die unter Formel (2) angegebene Bedeutung hat, anlagert.

Die Amine, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1), (3) und (4) benötigt werden, können gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 24, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Amine können chemisch einheitlich sein oder in Form von Gemischen vorliegen. Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen, wie sie bei der Ueberführung von natürlichen Fetten oder Ölen wie z.B. Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachidylamin, Behenylamin und Octadecenylamin genannt. Bevorzugt ist ein Gemisch aus C<sub>18</sub> bis C<sub>22</sub>-Fettaminen und Talgfettamin. Talgfettamin ist ein Gemisch aus ca. 30 % Hexadecylamin, 25 % Octadecylamin und 45 % Octadecenylamin.

Sowohl die Ethylenoxidanlagerung als auch die Veresterung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Zur Veresterung können Schwefelsäure oder deren funktionelle Derivate wie z.B. Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure dienen.

Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, durchgeführt. Die freien Säuren können anschlies-

5 send in die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden, indem auf übliche Weise Basen wie z.B. Ammoniak, Natrium- oder Kaliumhydroxid zugegeben werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren verwendet man ein Hilfsmittelgemisch, das 10 bis 80 Teile, vorzugsweise 20 bis 70 Teile der Komponente (a), 5 bis 70 Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Teile der Komponente (b) und 0 bis 70, vorzugsweise 0 bis 50 Teile der Verbindung der Komponente (c) und ad 100 Teile Wasser enthält.

10 Die Einsatzmengen, in denen das Hilfsmittelgemisch bestehend aus den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) dem Färbegrad zugesetzt wird, bewegen sich zwischen 0,5 und 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial. Vorzugsweise verwendet man 1 bis 2 Gewichtsprozent des Hilfsmittelgemisches, bezogen auf das Fasermaterial.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) und (b) liegt zwischen 1 :5 und 10 :1, vorzugsweise zwischen 1 :2 und 5 :1.

Als Fasermaterial, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, kommt Wolle in Betracht. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedenen Aufmachungen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht : Flocke, Kammzug, Garn, Gewebe, Maschenware oder Teppiche. Die Wolle kann normal oder filzfrei ausgerüstet sein.

Für das Färben von normaler Wolle bzw. von filzfrei ausgerüsteter Wolle nach dem vorliegenden Verfahren kommen als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von

20 der Art ihrer reaktiven Gruppe - in Betracht.

Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index 3. Auflage 1971 als "Reaktive Dyes" bezeichnet. Es handelt sich dabei vorwiegend um solche Farbstoffe, die mindestens eine mit Polyhydroxyfasern (Cellulosefasern) oder Polyamidfasern, besonders Wolle, reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit Polyhydroxyfasern oder Polyamidfasern reaktionsfähigen Substituenten enthalten.

25

Als Grundkörper der Reaktivfarbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin-, Dioxazin- und Phthalocyaninfarbstoffe, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können.

30 Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung in Vinylsulfon- oder im Acrylsäurerest sowie die  $\beta$ -Sulfatoethylsulfongruppe, die  $\beta$ -Chlorethylsulfongruppe oder die  $\beta$ -Dialkylaminoethylsulfongruppe genannt.

Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche, die leicht abspaltbar sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen.

35

Als solche Substituenten kommen beispielsweise 1 oder 2 Halogenatome in einem aliphatischen Acylrest z.B. in  $\beta$ -Stellung oder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung eines Propionylrestes oder in  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Stellung eines Acrylsäurerestes, oder 1 bis 3 Halogenatome an folgenden Ringsystem in Betracht : Pyridazin, Pyrimidin, Pyridazon, Triazin, Chinoxalin oder Phthalazin.

40 Es können auch Farbstoffe mit zwei oder mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden.

Bevorzugte Reaktivfarbstoffe enthalten als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl, Bromacryl oder Dibrompropionyl.

Die Reaktivfarbstoffe können saure, salzbildende Substituenten, wie z.B. Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder vorzugsweise Sulfonsäuregruppen enthalten.

45

Bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe mit mindestens einer Sulfonsäuregruppe, insbesondere Reaktivfarbstoffe mit einem Azo- oder Anthrachinongrundkörper, welcher vorzugsweise zwei bis drei Sulfonsäuregruppen aufweist.

50 Es können auch Mischungen von Reaktivfarbstoffen eingesetzt werden, wobei Bichromie- oder Trichromiefärbungen erzeugt werden können.

Die Färbung erfolgt nach dem Ausziehverfahren. Die Menge der der Färbeflotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Fasermaterial, bewährt.

55 Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden z.B. 1 :3 bis 1 :100, vorzugsweise 1 :8 bis 1 :30.

Die Färbebäder können Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, zweckmässig aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure und/oder Salze wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumacetat enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der zwischen 4 und 5 liegt.

Die Färbeflotten können auch weitere Zusätze, wie z.B. Wollschutz-, Dispergier- und Netzmittel sowie auch Entschäumer enthalten.

5 Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparaturen, wie beispielsweise offene Bäder, Kammzug-, Stranggarn- oder Packapparate, Jigger-, Paddelapparate, Baumfärbeapparate, Zirkulations- oder Düsenfärbeapparate oder Haspelkufen verwendet werden.

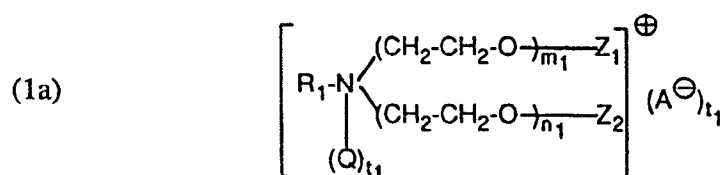
Das Färben erfolgt mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 105°C. Die Färbedauer hält sich im üblichen Rahmen und beträgt in der Regel 20 bis 120 Minuten.

Nach Beendigung der Färbung kann dem Färbeprozess eine alkalische Nachbehandlung, wie z.B. mit wässrigem Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, -hydrogencarbonaten oder Hexamethylentetraamin angeschlossen werden. Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbebäder beträgt zweckmässigerweise 7,5 bis 9, vorzugsweise 8 bis 8,5.

15 Das Färben des Fasermaterials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die die Säure, das Hilfsmittelgemisch aus den Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls der Komponente (c) enthält und eine Temperatur von 30 bis 60°C aufweist, kurz behandelt und dem gleichen Bade den Reaktivfarbstoff zusetzt. Hierauf steigert man die Temperatur langsam, um in einem Bereich von 80 bis 100°C und während 20 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten zu färben. Anschliessend wird das Färbegut bei Bedarf nach Zusatz von Alkalien, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat noch 10 bis 20 Minuten bei 70 bis 90°C behandelt. Am Schluss wird das gefärbte Material herausgezogen und wie üblich gespült, abgesäuert und getrocknet.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Färbereihilfsgemisch, welches als Komponente (a) 10 bis 80 Teile der Verbindung der Formel

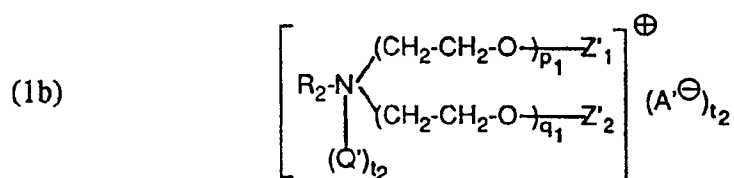
25



30

als Komponente (b) 5 bis 70 Teile der Verbindung der Formel

35



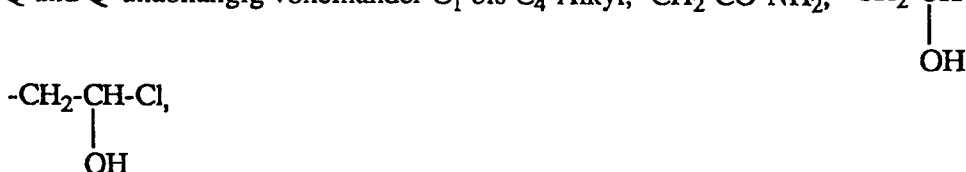
40

enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

45

Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>Cl oder

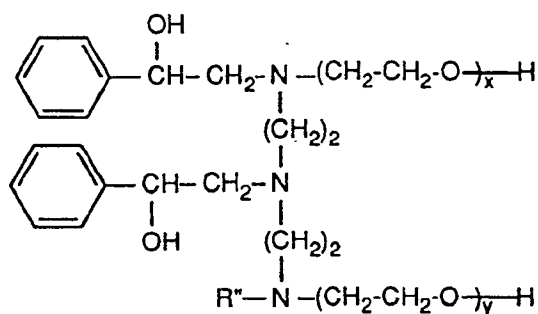


50

A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

55 Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 oder 1 bedeuten, wenn t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 bedeuten, Z<sub>1</sub>, Z'<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und als Komponente (c) 0 bis 70 Teile der Verbindung der Formel (2)

(2)



worin R'' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Färbeverfahren faser- und flächenegale Färbungen, besonders in hellen bis mittleren Farbtönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °C angegeben.

**Beispiel 1:** 40 g Wollgewebe werden in einem Zirkulationsapparat nach der Baumfärbemethode während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Die Flotte besteht aus

4 g Natriumsulfat sicc.

0,8 g Natriumacetat

2 g 80%-ige Essigsäure

800 ml Wasser

0,4 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus

a) 50 Teilen des mit Chloracetamid quaternisiertes Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und

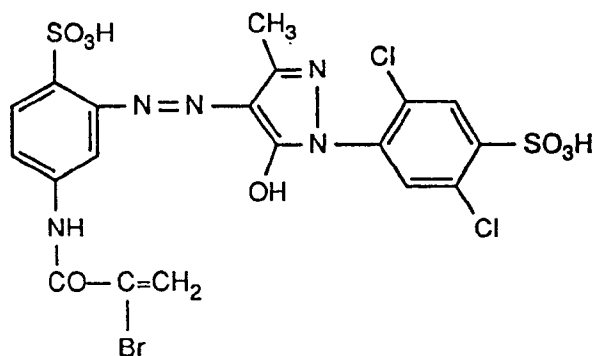
b) 50 Teilen des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und

0,2 g des Hilfsmittels B<sub>2</sub> bestehend aus dem Anlagerungsprodukt aus 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins.

Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,5.

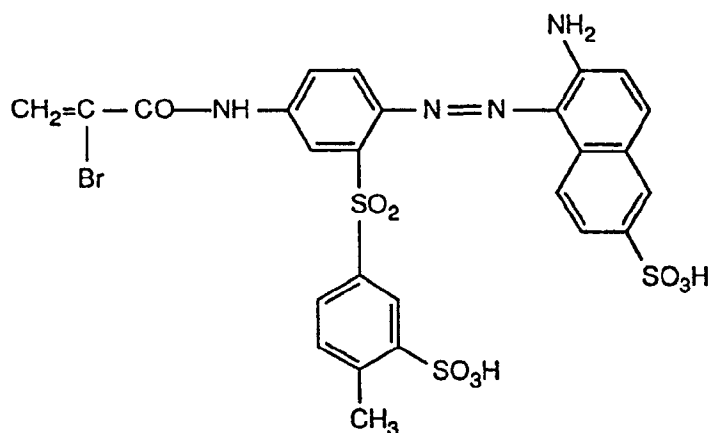
Nach Zugabe einer Lösung, die 12 mg des Farbstoffes der Formel

(101)



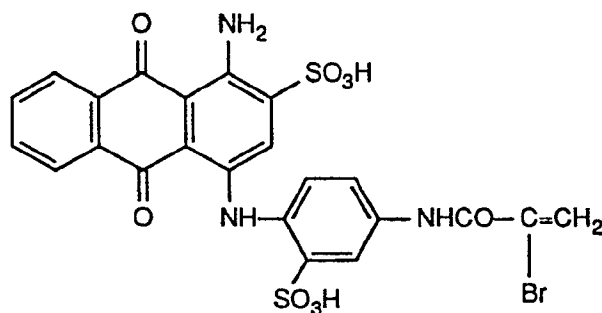
24 mg des Farbstoffes der Formel

(102)



und 44 mg des Farbstoffes der Formel

(103)



enthält, wird die Färbeflotte noch ca. 5 Minuten bei 40° gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 1°/min auf 60° erwärmt und 20 Minuten bei 60° gehalten. Anschliessend wird mit 1°/min auf 98° erwärmt und 30 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich gespült. Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

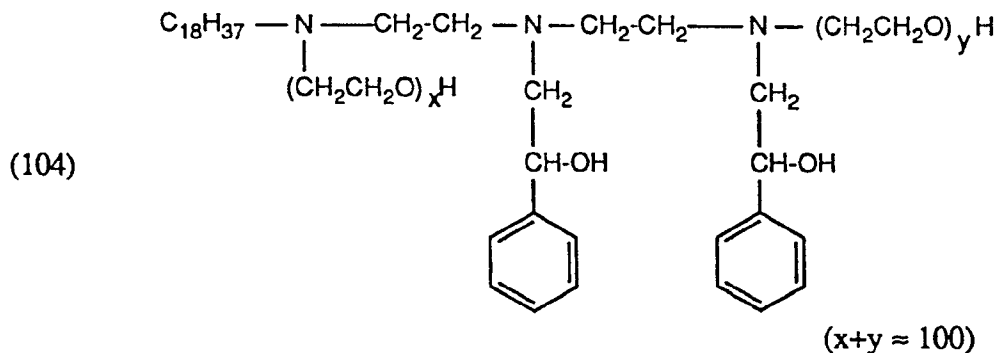
Beispiel 2 : Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B<sub>2</sub>

0,4 g des Hilfsmittelgemisches B<sub>1</sub>, bestehend aus

a) 25,2 Teilen des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin

b) 21,3 Teilen des mit Dimethylsulfat quaterniertem Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines C<sub>20-22</sub>-Fettamins und

c) 7,0 Teilen der Verbindung der Formel



verwendet wird. Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3 : Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B<sub>2</sub> 0,2 g des Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20-22</sub>-Fettamins eingesetzt wird.



Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

**Beispiel 4 :** Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle des Hilfsmittels B<sub>2</sub> 0,2 g des quaternierten Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamins eingesetzt wird. Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

**Beispiel 5 :** Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass anstelle von B<sub>2</sub> 0,2 g des Anlagerungsproduktes von 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin eingesetzt wird. Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

**Beispiel 6 :** 1 kg Wollkammgarn in Form einer Kreuzspule wird in einem Zirkulationsapparat mit 9 l Wasser von 40°, 100 g Natriumsulfat, 9 g Ammoniumacetat, 37 ml 80%-ige Essigsäure, 9 g eines nichtionogenen Netzmittels auf der Basis von 2-Ethylhexanol, 10 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub>, 10 g des Hilfsmittelgemisches B<sub>1</sub> 15 Minuten vorbehandelt. Der pH-Wert der Motte beträgt 4,65. Nach Zugabe einer Lösung, die 0,3 g des Farbstoffes der Formel (101), 0,6 g des Farbstoffes der Formel (102) und 1,1 g des Farbstoffes der Formel (103) enthält, wird mit einer Aufheizrate von 1°/min auf 60° erwärmt und 20 Minuten bei 60° gehalten. Anschliessend wird mit 1°/min erwärmt und 30 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich gespült. Bei Bedarf kann zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften eine alkalische Nachbehandlung beispielsweise mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat angeschlossen werden. Man erhält faser- und flächenegale Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

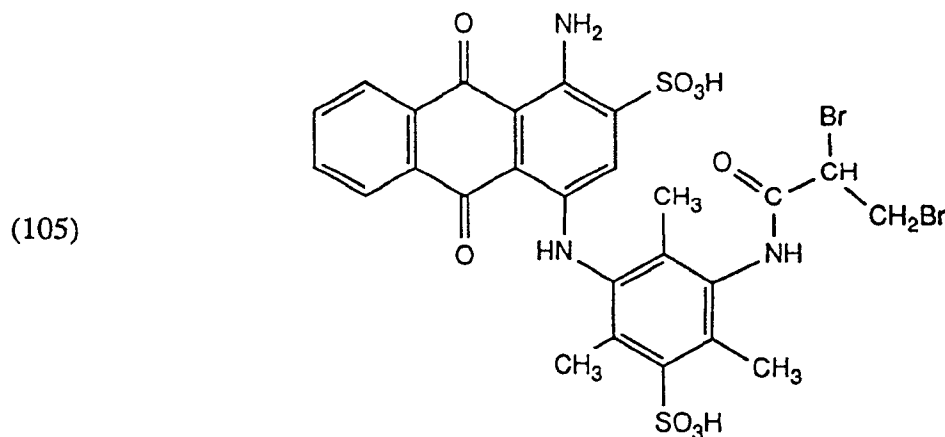
**Beispiel 7 :** Man verfährt wie in Beispiel 7, mit dem Unterschied, dass man eine Farbstofflösung, bestehend aus 4 g des Farbstoffes der Formel (101), 6 g des Farbstoffes der Formel (102) und 4 g des Farbstoffes der Formel (103) einsetzt.

**Beispiel 8 :** Man verfährt wie in Beispiel 6 mit dem Unterschied, dass man anstelle der Hilfsmittelgemischkombinationen aus A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> 30 g des Hilfsmittelgemisches C<sub>1</sub> verwendet, das folgende Zusammensetzung aufweist :

- a) 5 Teile des mit Dimethylsulfat quaternierten Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>20-22</sub>-Fettamins
- b) 2 Teile der Verbindung der Formel (104)
- c) 20 Teile des mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin
- d) 20 Teile des Ammoniumsalzes des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und
- e) 2 Teile des Anlagerungsproduktes von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol.

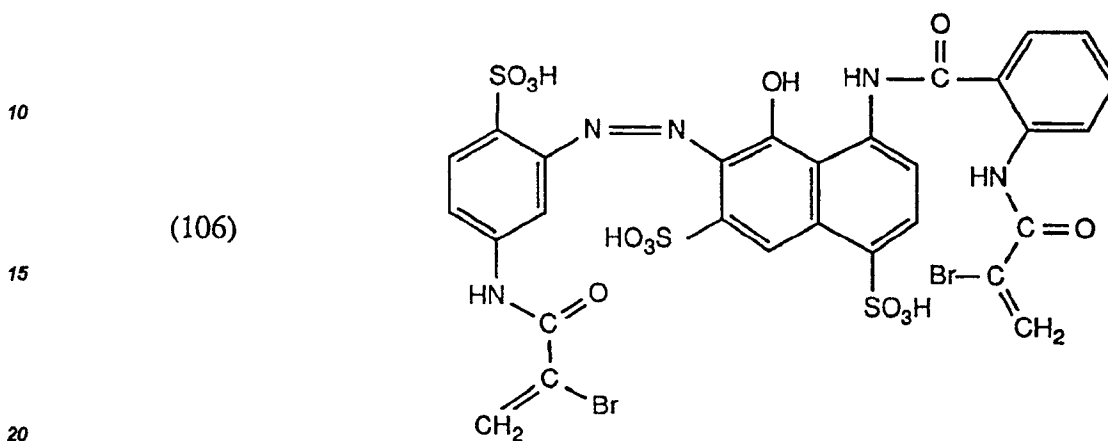
Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

**Beispiel 9 :** Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben mit dem Unterschied, dass an Stelle der Farbstoffmischung 80 mg des Farbstoffes der Formel



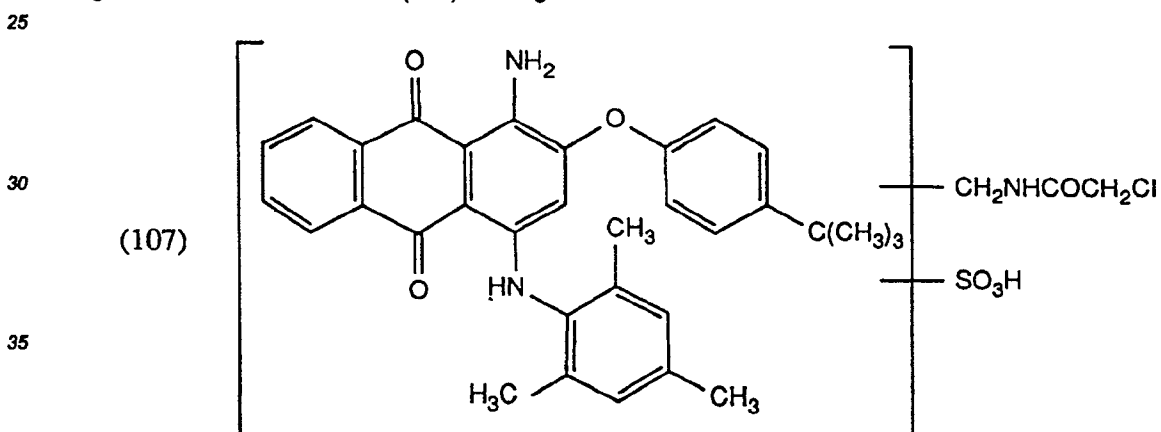
**verwendet wird.**

**Beispiel 10 :** Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 80 mg des Farbstoffes der Formel



einsetzt.

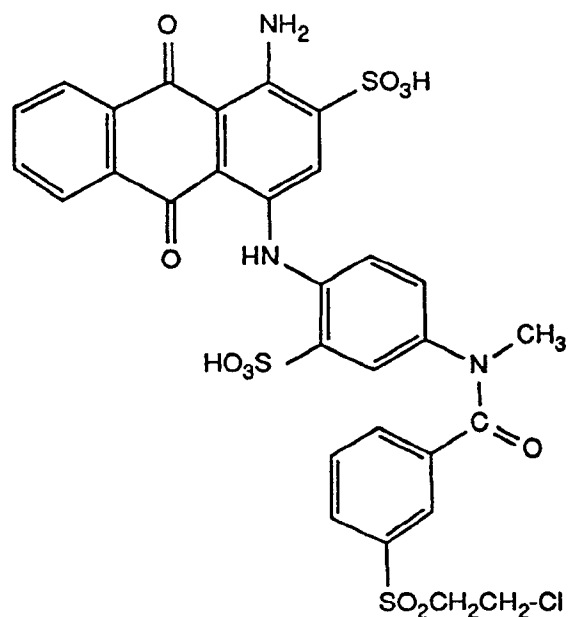
**Beispiel 11 :** Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 200 mg des Farbstoffes der Formel



40 verwendet.

**Beispiel 12 :** Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 320 mg des Farbstoffs der Formel

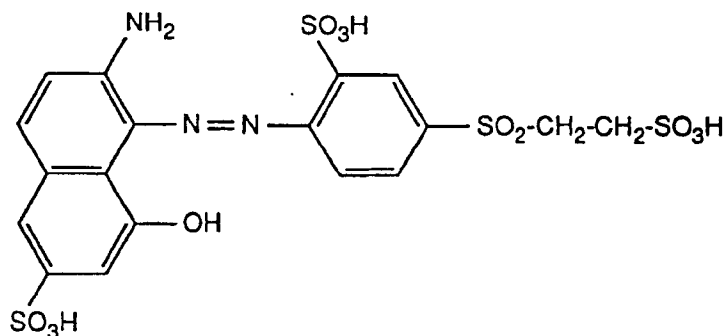
(108)



verwendet.

**Beispiel 13 :** Man verfährt wie in Beispiel 9 beschrieben mit dem Unterschied, dass man anstelle von 80 mg des Farbstoffs der Formel (105) 100 mg des Farbstoffs der Formel

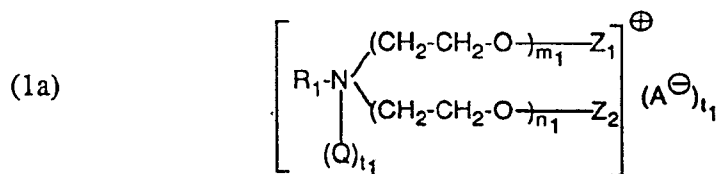
(109)



verwendet.

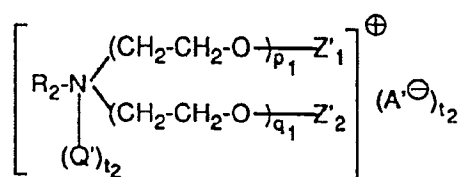
### Patentansprüche

1. Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) mindestens eine Verbindung der Formel

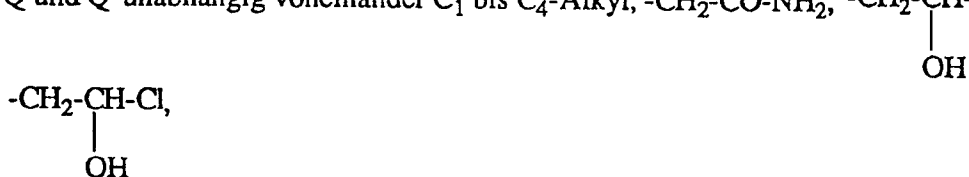


und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel

(1b)



enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>Cl oderA<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

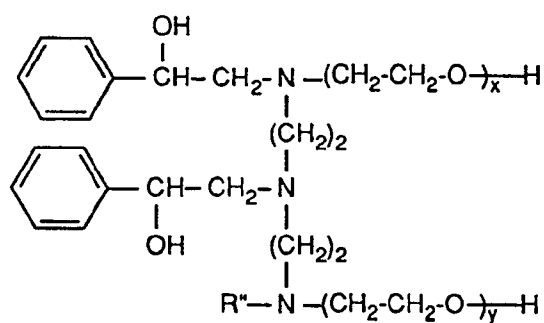
Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkali-  
metall oder Ammonium, t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 oder 1 bedeuten, wenn t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 bedeuten, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> Was-  
serstoff oder von Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet,  
m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 200  
ist, und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wolle in hellen bis mittleren Farbtönen  
gefärbt wird.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summen (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 5  
bis 12 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 100 bedeuten.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittelgemisch  
zusätzlich als Komponente (c) eine nichtionogene Verbindung der Formel

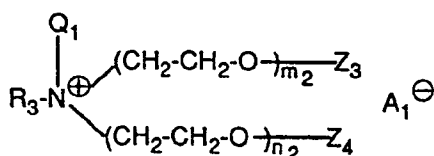
(2)



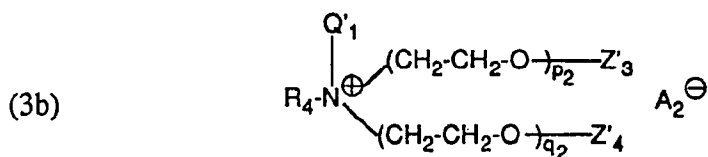
worin R'' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten,  
wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch ent-  
haltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel

(3a)



als Komponente (b) eine Verbindung der Formel



und als Komponente (c) eine Verbindung der Formel (2) verwendet wird, worin

$\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

$\text{Q}_1$  und  $\text{Q}'_1$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -Alkyl oder  $-\text{CH}_2\text{-CO-NH}_2$ ,

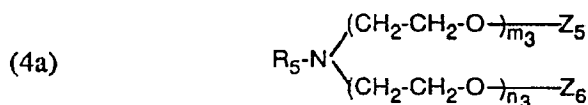
$\text{Z}_3$ ,  $\text{Z}_4$ ,  $\text{Z}'_3$  und  $\text{Z}'_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{SO}_3\text{M}$ ,

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

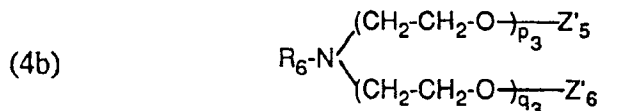
$m_2$ ,  $n_2$ ,  $p_2$  und  $q_2$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $(m_2+n_2)$  2 bis 15 und  $(p_2+q_2)$  25 bis 100 ist und

$\text{A}_1^{\ominus}$  und  $\text{A}_2^{\ominus}$  ein Anion bedeuten.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel



und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel



worin

$\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

$\text{Z}_5$  und  $\text{Z}_6$  Wasserstoff oder  $\text{SO}_3\text{M}$ ,

$\text{Z}'_5$  und  $\text{Z}'_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{SO}_3\text{M}$ ,

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

$m_3$ ,  $n_3$ ,  $p_3$  und  $q_3$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von  $(m_3+n_3)$  5 bis 12 und  $(p_3+q_3)$  25 bis 100 ist, verwendet wird.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3a) und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4b) verwendet wird.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hilfsmittelgemisch enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel (3b) und als Komponente (b) eine Verbindung der Formel (4a) verwendet wird.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch enthaltend
- 10 bis 80 Teile der Komponente (a)
- 5 bis 70 Teile der Komponente (b) und
- 0 bis 70 Teile der Komponente (c)
- und ad 100 Teile Wasser verwendet.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis zueinander von 1 : 5 bis 10 : 1 vorliegen.

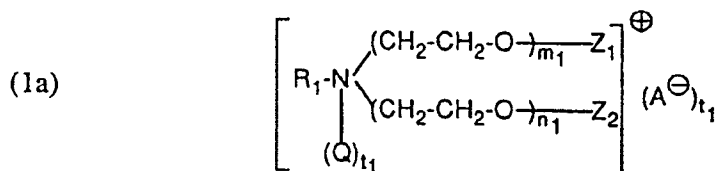
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktivfarbstoffe verwendet, die mindestens eine Sulfogruppe enthalten.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktivfarbstoffe verwendet werden, die als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl, Bromacetyl oder Dibrompropionyl enthalten.

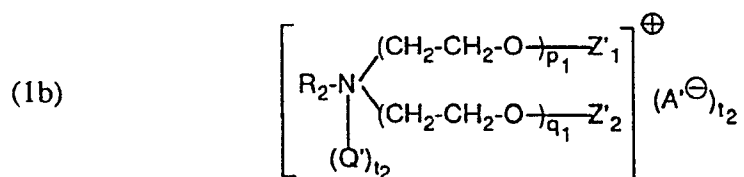
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur zwischen 60 und 120°C färbt.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Flottenverhältnis 1 : 3 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 30 färbt.

15. Das Färbereihilfsgemisch, welches als Komponente (a) 10 bis 80 Teile der Verbindung der Formel



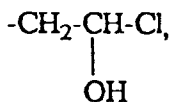
als Komponente (b) 5 bis 70 Teile der Verbindung der Formel



enthält, worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 C-Atomen,

Q und Q' unabhängig voneinander C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl oder



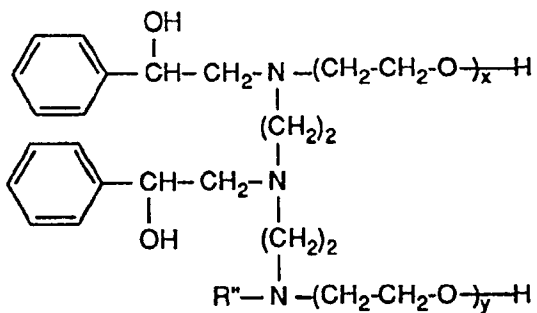
A<sup>⊖</sup> und A'<sup>⊖</sup> ein Anion,

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 oder 1 bedeuten, wenn t<sub>1</sub> und t<sub>2</sub> 0 bedeuten, Z<sub>1</sub>, Z'<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z'<sub>2</sub> Wasserstoff oder von Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z'<sub>1</sub> und Z'<sub>2</sub> der eine Rest Wasserstoff und der andere SO<sub>3</sub>M oder PO<sub>3</sub>M bedeutet, m<sub>1</sub>, n<sub>1</sub>, p<sub>1</sub> und q<sub>1</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>) 2 bis 15 und (p<sub>1</sub>+q<sub>1</sub>) 25 bis 200 ist, und als Komponente (c) 0 bis 70 Teile der Verbindung der Formel (2)

5

(2)

10



15

worin R'' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält.

16. Das gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 gefärbte Fasermaterial.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0078

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-89004 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 3 * * Seite 25, Zeile 24 - Seite 33, Zeile 28; Ansprüche 1, 6, 7, 11, 12 *	1-16	D06P1/607 D06P3/14
D	& US 4444564 ----		
A	US-A-3919283 (BERGER) * das ganze Dokument *	1-3, 5-11, 13	
A	GB-A-2168364 (SANDOZ) * das ganze Dokument *	1-3, 5-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24 APRIL 1991	Prüfer DELZANT J-F.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</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			

EPO FORM 1503 (01.82) (P440)