



 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer : **91810659.2**

 Int. Cl.⁵ : **D06P 3/14**, D06P 1/62,
D06P 3/82

 Anmeldetag : **20.08.91**

 Priorität : **28.08.90 CH 2787/90**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.03.92 Patentblatt 92/11

 Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI

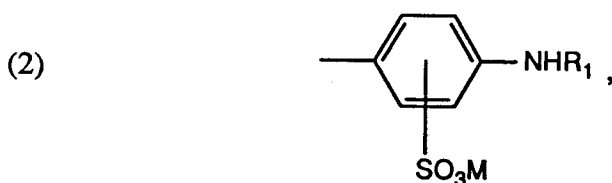
 Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

 Erfinder : **Back, Gerhard, Dr.**
Hammerstrasse 5
W-7850 Lörrach (DE)
Erfinder : **Hannemann, Klaus, Dr.**
Tumringer Strasse 223
W-7850 Lörrach (DE)
Erfinder : **Koller, Josef**
Römerstrasse 22
CH-4153 Reinach (CH)

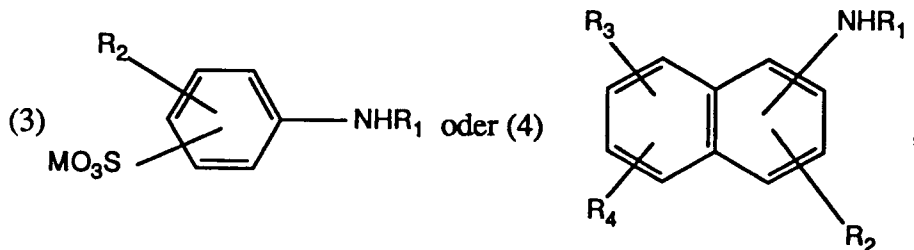
 **Verfahren zum Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen.**

 Beschrieben wird ein Verfahren und Mittel zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern unter Verwendung einer Verbindung der Formel (1)

(1) $A(B-A)_n$,
 enthält, worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist,
 A einen Rest der Formel



B eine Alkylen- oder Alkenylengruppe oder die direkte Bindung, oder wenn n gleich Null ist, A eine Verbindung der Formel



bedeutet.

Man erhält nach dem erfindungsgemäße Färbeverfahren faser- und flächenegale Färbungen, besonders in hellen bis mittleren Farbtönen. Das erfindungsgemäße Hilfsmittel ist als Ersatz für formaldehydhaltige Wollschutzmittel geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern 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 bekannt, Fasern aus natürlichen Polyamiden im faserschonenden pH-Bereich zu färben. Allerdings können nach diesem Verfahren mit Reaktivfarbstoffen nur dunkle Farbtöne zufriedenstellend hergestellt werden.

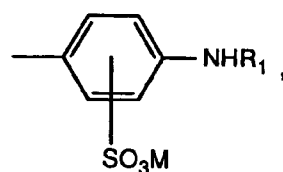
Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das es ermöglicht, auch Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen im faserschonenden pH-Bereich faser- und flächenegal besonders in hellen bis mittleren Farbtönen zu färben, indem man dem Färbebad farblose, faserreaktive Verbindungen zugibt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens eine farblose, faserreaktive Verbindung der Formel

15 (1) $A(B-A)_n$,

enthält, worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist, A einen Rest der Formel

20 (2)

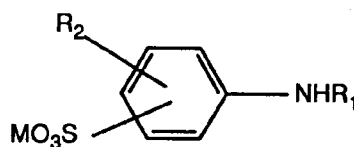


25

B eine Alkyl- oder Alkenylengruppe oder die direkte Bindung, oder wenn n gleich Null ist, A eine Verbindung der Formel

30

(3)

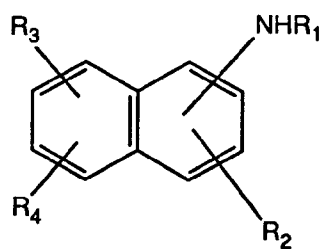


35

oder der Formel

40

(4)

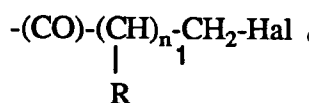


45

bedeutet, wobei in den Formeln (1) bis (4)

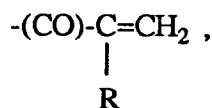
50

R₁ einen Rest der Formel



55

oder der Formel



5

worin Hal Halogen

R Wasserstoff oder Halogen,

n_1 1 oder 0,

R_2 Wasserstoff, SO_3M oder $-\text{NH}_2$,

10

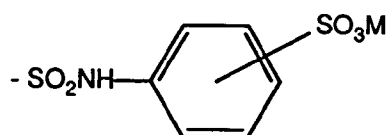
R_3 Wasserstoff, SO_3M oder einen Rest der Formel $-\text{OX}$,

worin X Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl bedeutet,

R_4 Wasserstoff, SO_3M oder einen Rest der Formel

15

(5)



20

bedeuten und

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine $-\text{SO}_3\text{M}$ - Gruppe aufweist und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

25

Der Alkylenrest in Formel (1) steht für einen zweiwertigen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest, der 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthält wie Ethylen, Trimethylen oder Propylen.

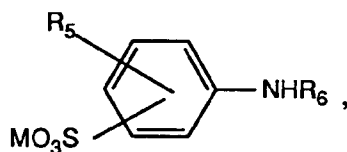
Der Alkenylenrest in Formel (1) steht für einen zweiwertigen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, der 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthält wie Ethenylen oder Propenylen.

Als Alkalimetall kommen Lithium, Kalium oder vorzugsweise Natrium in Betracht.

Bevorzugte farblose, faserreaktive Verbindungen entsprechen der Formel

30

(6)



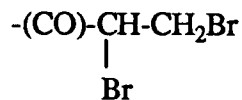
35

worin

R_5 Wasserstoff oder SO_3M und

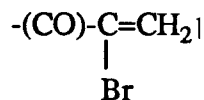
40

R_6 einen Rest der Formel



45

oder der Formel



50

bedeuten

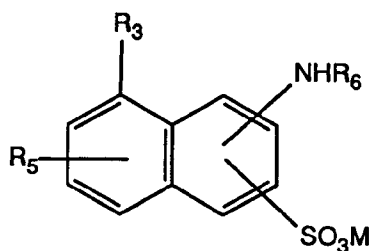
55

und

M die in Formel (3) angegebene Bedeutung hat.

Weitere bevorzugte farblose faserreaktive Verbindungen entsprechen der Formel

(7)



worin R_3 , R_5 , R_6 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben.

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

Die farblosen, faserreaktiven Verbindungen der Formel (1) werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, indem man eine aromatische Aminoverbindung der Formel $Ar-NH_2$, wobei Ar einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthalinrest bedeutet, in einer Acylierungsreaktion mit einem Alkyl- oder Alkylhalogenid umsetzt.

Die Einsatzmengen, in denen die farblosen, faserreaktiven Verbindungen dem Färbebad zugesetzt werden, bewegen sich zwischen 0,3 und 3, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial.

Als Fasermaterial, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, kommen Wolle oder Mischungen von Wolle mit anderen Fasermaterialien, wie z.B. Wolle/Polyacryl- oder Wolle/Polyestermischungen in Betracht. Vorzugsweise wird für das erfindungsgemässe Verfahren Wolle eingesetzt. Das Fasermaterial kann dabei in verschiedenen Aufmachungen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Garn, Gewebe, Maschenware oder Teppiche. Die Wolle kann normal oder filzfri ausgerüstet sein.

Für das Färben der Fasermaterialien nach dem vorliegenden Verfahren kommen als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten organischen Farbstoffe -unabhängig von der Art ihrer reaktiven Gruppe- in Betracht.

Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index 3. Auflage 1971 als "Reactive 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.

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.

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

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

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

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

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

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

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

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.

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 enthalten auch handelsübliche Egalisiermittel, die zur Erhöhung der Faseregalität dienen. Vorzugsweise werden für das erfindungsgemässe Verfahren alkoxylierte Fettaminderivate verwendet, wobei Anlagerungsprodukte von 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Fettamins im Vordergrund des Interesses stehen. Die Färbeflotten können ausserdem noch weitere, in der Färbereitechnik übliche Hilfsmittel enthalten, z.B. Stabilisatoren, Aktivatoren, Dispergiemittel, Elektrolyte, Netzmittel, Entschäumer, Schaumverhütungsmittel, Verdicker oder Wollschutzmittel.

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.

Das Färben des Fasermaterials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die die Säure, ein Egalisiermittel und die färblose, faserreaktive Verbindung 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, 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.

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Färbereihilfsmittel, welches, neben den üblichen Trägemitteln, mindestens eine farblose, faserreaktive Verbindung der Formel



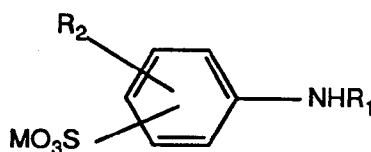
enthält, worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist, A einen Rest der Formel

(2)



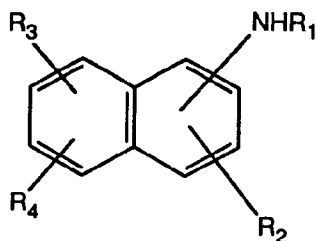
B eine Alkylen- oder Alkenylengruppe oder die direkte Bindung, oder wenn n gleich Null ist, A eine Verbindung der Formel

(3)

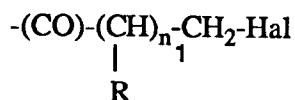


oder der Formel

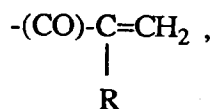
(4)



bedeutet,
wobei in den Formeln (1) bis (4)
R₁ einen Rest der Formel

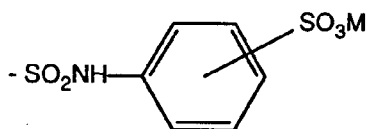


oder der Formel



worin Hal Halogen
R Wasserstoff oder Halogen,
n₁ 1 oder 0,
R₂ Wasserstoff, SO₃M oder -NH₂,
R₃ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel -OX,
worin X Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl bedeutet,
R₄ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel

(5)

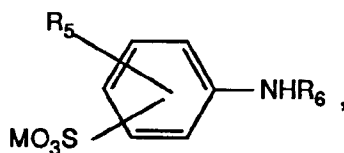


bedeuten und

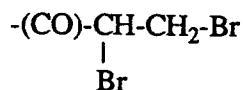
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine
- SO₃M - Gruppe aufweist.

Bevorzugte Färbereihilfsmittel enthalten mindestens eine Verbindung der Formel

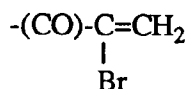
(6)



worin
R₅ Wasserstoff oder SO₃M und
R₆ einen Rest der Formel

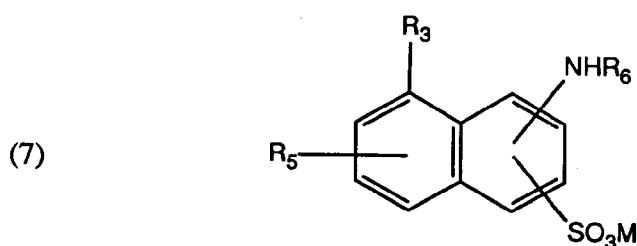


oder der Formel



bedeuten und M die in Formel (3) angegebene Bedeutung hat.

Weitere bevorzugte Färbereihilfsmittel enthalten mindestens eine Verbindung der Formel



worin R_3 , R_5 , R_6 , M und X die in den Formeln (4) und (6) angegebenen Bedeutungen haben.

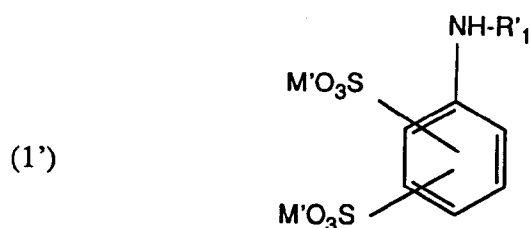
Die erfindungsgemässen Hilfsmittel finden auch vorzugsweise Verwendung als Wollschuttmittel bei Färbungen von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern, insbesondere Fasermischungen aus Wolle und Polyester im Hochtemperaturbereich. Sie verbessern dabei die mechanischen Eigenschaften der Faser und reduzieren die Vergilbung der Wolle. Die erfindungsgemässen Hilfsmittel stellen damit einen vollwertigen Ersatz für herkömmliche formaldehydhaltige Wollschuttmittel dar. Die Einsatzmengen bei dieser Applikation liegen zwischen 1 und 6 %, bezogen auf das behandelte Fasermaterial, wobei die Verbindungen in Kombination mit allen Säurefarbstoffen mit und ohne Reaktivgruppen verwendbar sind.

Die erfindungsgemässen Hilfsmittel können auch zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Wollfasermaterial verwendet werden.

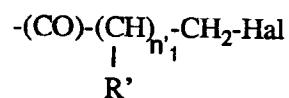
Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Hilfsmittel besteht darin, dass sie das Entstehen von reduzierend wirkenden Wollabbauprodukten verhindern. Sie ermöglichen deshalb das Färben von Textilkombinationen mit Synthesefasern, wie zum Beispiel Wolle/Polyester oder Wolle/Polyacryl, bei denen der Synthesefaseranteil mit reduktionsempfindlichen Farbstoffen gefärbt wird.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzten Verbindungen sind z.T. bekannt, z.B. aus der DE-A-2 328 834. Zum Teil stellen die farblosen faserreaktiven Verbindungen auch neue Verbindungen dar. Diese neuen Verbindungen bilden einen weiteren Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung.

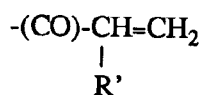
Die neuen, farblosen, faserreaktiven Verbindungen entsprechen der Formel



worin R'_1 einen Rest der Formel



oder einen Rest der Formel



bedeutet,

worin Hal Halogen

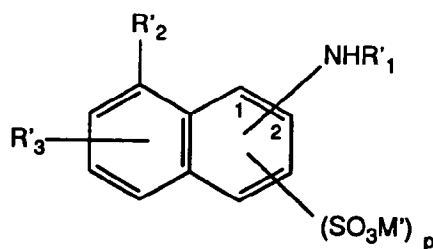
R' Wasserstoff oder Halogen und

M' Wasserstoff oder Alkalimetall und

n'₁ 1 oder 0 bedeuten.

Weitere neue farblose faserreaktive Verbindungen entsprechen der Formel

(2')



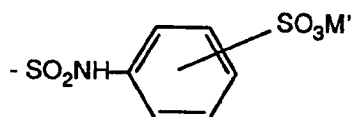
worin R'₁ die in Formel (1') angegebene Bedeutung hat,

R'₂ Wasserstoff, SO₃M' oder einen Rest der Formel O-X', worin

X' Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl,

p 1 oder 0 und

R'₃ Wasserstoff, SO₃M' oder einen Rest der Formel



bedeutet,

worin M' die in Formel (2') angegebene Bedeutung hat,

wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'₃ SO₃M' bedeutet und der NHR'₁-Rest in Formel (2')

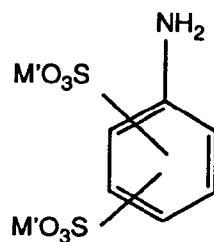
sich in der 2-Stellung befindet und p 1 bedeutet,

und wenn R'₂ SO₃M' bedeutet, R'₃ Wasserstoff und p 1 bedeutet.

Die Herstellung der neuen, erfindungsgemässen wasserlöslichen, faserreaktiven Verbindungen geschieht in an sich bekannter Weise.

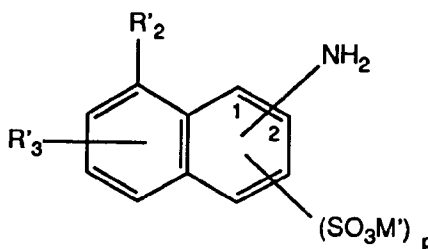
Die Verbindungen der Formeln (1') und (2') werden beispielsweise hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel

(3')

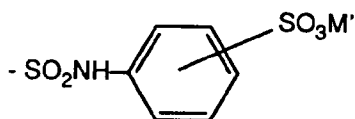


oder der Formel

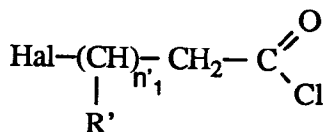
(4')



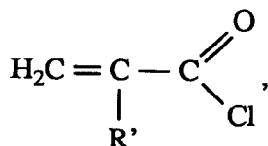
worin M' Wasserstoff oder Alkali,
R'2 Wasserstoff oder einen Rest der Formel O-X', worin
X' Wasserstoff oder C1 bis C4-Alkyl,
p 0 oder 1 und
R'3 Wasserstoff, SO3M' oder einen Rest der Formel



bedeuten,
wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'3 SO3M' bedeutet, der NH2-Rest sich in 2-Stellung befindet und p 1 bedeutet,
und wenn R'2 SO3M' bedeutet, R'3 Wasserstoff und p 1 bedeutet,
mit einer Verbindung der Formel



oder der Formel



worin Hal Chlor oder Brom und
R' Wasserstoff, Chlor oder Brom und
n'1 0 oder 1 bedeuten, umgesetzt.

Die Reaktionszeit dieser Umsetzung dauert zwischen 1 und 6, vorzugsweise 1 und 3 Stunden. Bei der Reaktion wird ein pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 5 bis 6 eingehalten. Die Reaktionstemperatur liegt dabei zwischen 0 und 20°C.

Die bekannten und neuen farblosen, faserreaktiven Verbindungen dienen als Vorstufen für Reaktivfarbstoffe.

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

5

Herstellung der neuen Verbindungen

Beispiel 1:

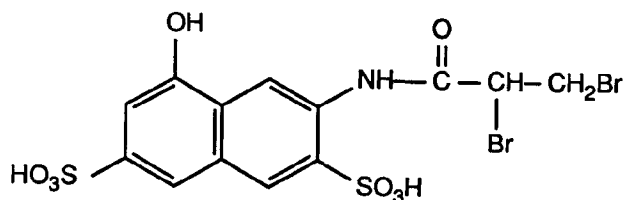
10

31,9 Teile 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden in 200 Teilen Wasser bei 10 bis 12° angeschlämmt und durch Zutropfen von 23 Teilen einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung bei einem pH-Wert von 7 in Lösung gebracht. Unter Einhalten der gleichen Temperatur werden innerhalb von 1 Stunde 31,3 Teile 2,3-Dibrompropionsäurechlorid unter intensivem Rühren zugetropft. Durch gleichzeitige Zugabe von 35 Teilen einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung wird dabei ein pH-Wert zwischen 5,0 und 5,5 eingehalten. Nach weiterem Rühren von 2 Stunden bei 10 bis 15° ist in der entstandenen, klaren Lösung mittels Diazotierungs- und Kupplungsprobe keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar. Die entstandene Verbindung wird durch Zugabe von 75 Teilen Kaliumchlorid aus der Reaktionslösung abgeschieden, durch Filtration isoliert und nach Waschen des Filterkuchens mit 30 %iger Kaliumchloridlösung im Vakuum bei 50° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 55 Teile 2-(2',3'-Dibrompropionyl)-amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure der Formel

20

25

(101)



als Kaliumsalz in Form eines hellgrauen, leicht wasserlöslichen Pulvers.

30

Beispiel 2:

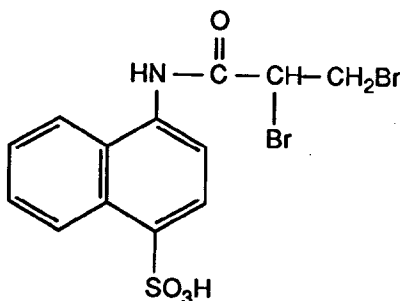
35

22,3 Teil 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure werden in Form des Natriumsalzes in 400 Teilen Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Bei intensivem Rühren werden innerhalb von 2 Stunden 32 Teile 2,3-Dibrompropionylchlorid zugetropft. Gleichzeitig wird durch Zugabe von 40 Teilen einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung ein pH-Wert von 6,0 bis 6,5 eingehalten. Im Verlauf der Acylierungsreaktion fällt die neue Verbindung vollständig aus. Nach weiterem Rühren von 4 Stunden ist keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar. Die erhaltene Suspension wird bei Raumtemperatur filtriert, der Filterkuchen mit 400 Teilen einer 5 %igen Natriumchloridlösung gewaschen und anschliessend im Vakuum bei 50° getrocknet. Man erhält ein schwach gelbliches, wasserlösliches Pulver. Die Ausbeute erreicht 44 g 1-(2',3'-Dibrompropionyl)aminonaphthalin-4-sulfonsäure entsprechend der Formel

40

45

(102)



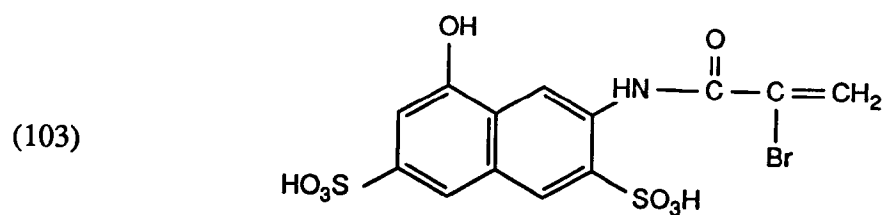
50

Beispiel 3:

55

31,9 Teile 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden entsprechend Beispiel 1 mit 2,3-Dibrompropionylchlorid acyliert. Die erhaltene klare Lösung wird auf 0 bis 3° gekühlt und durch Zugabe von 28 Teilen einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert zwischen 12,0 bis 12,5 eingestellt. Nach

3 Stunden Rühren bei 0 bis 5° ist die Abspaltung eines Äquivalents Bromwasserstoff beendet. Die erhaltene 2-(2'-Bromacryl)amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure der Formel



wird nach Neutralisation der Reaktionslösung mit 12 Teilen einer 15 %igen Salzsäure gemäss Beispiel 1 als Kaliumsalz isoliert.

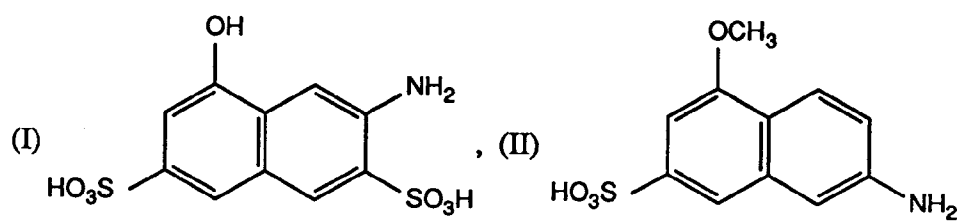
Die folgende Tabelle 1 gibt weitere Acylierungsreagenzien an, mit welchen die aufgeführten Ausgangsverbindungen (I) bis (X) nach den Angaben der Beispiele 1 bis 3 in farblose, faserreaktive Verbindungen überführbar sind.

Tabelle 1:

Acylierungsagens	Ausgangsverbindung
$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	I, IV, IX
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	I, II, III, V
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	I, II, IV, IX
$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{Cl}$	I, III
$\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	III, IV, V, VI, VII, IX, X

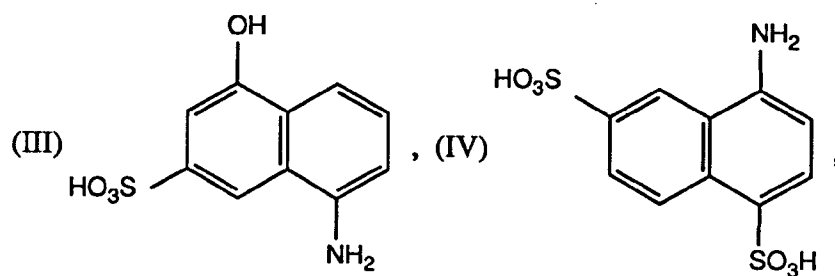
Die Ausgangsverbindungen (I) bis (X) haben folgende Formeln:

5



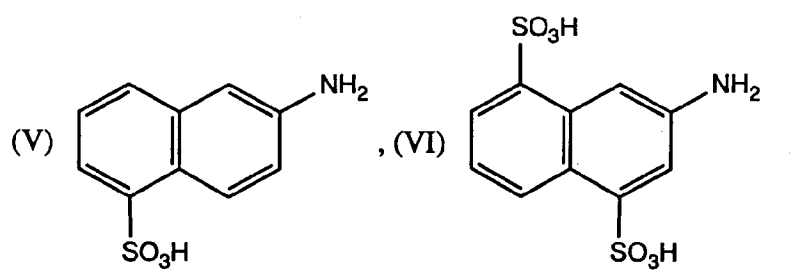
10

15



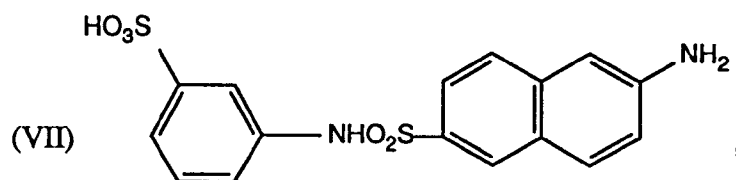
20

25



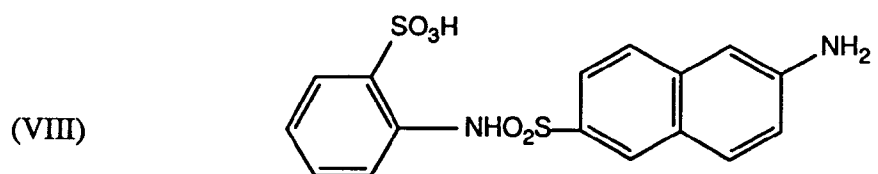
30

35



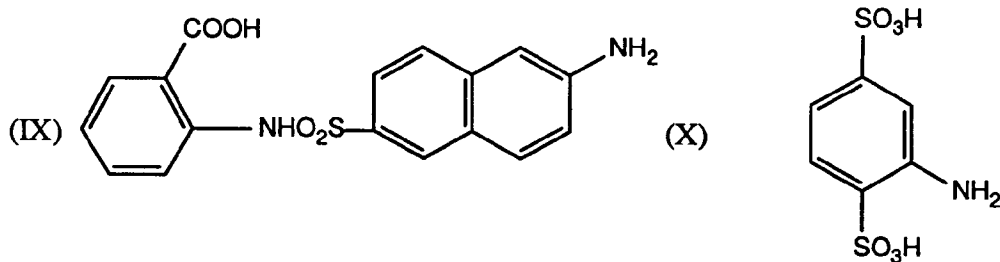
40

45



50

55

Applikationsbeispiele:Beispiel 4:

40 g Wollgewebe werden in einem Zirkulationsapparat nach der Baumfärbemethode während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Die Flotte enthält

4 g Natriumsulfat sicc.

0,8 g Natriumacetat

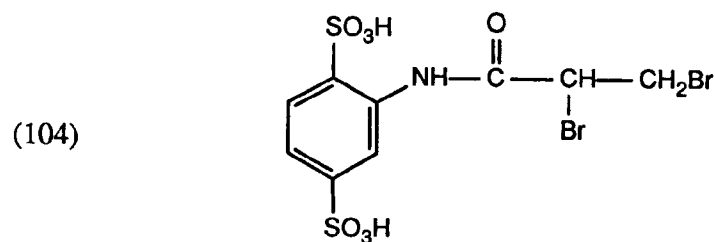
2 g 80%-ige Essigsäure

800 ml Wasser

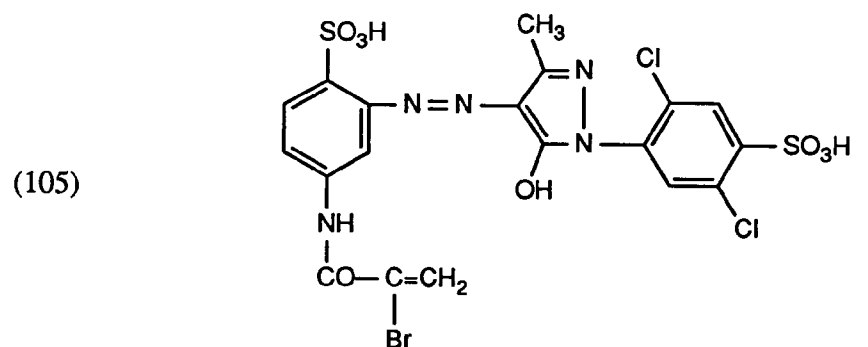
0,4 g eines Egalisierungsmittels bestehend aus

a) 50 Teilen des mit Chloracetamid quarternisierten 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 0,4 g der farblosen faserreaktiven Verbindung der Formel

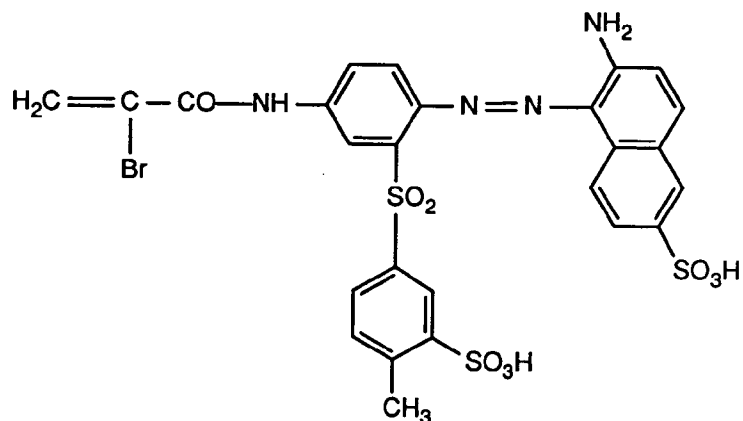


in Form des Natrium-Salzes. Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,5. Nach Zugabe einer hellgrauen Lösung, die 12 mg des Farbstoffes der Formel



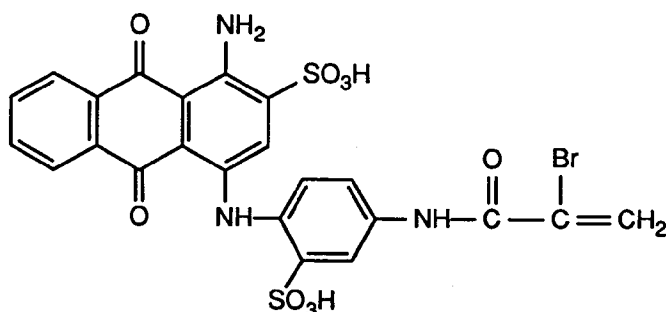
24 mg des Farbstoffes der Formel

(106)



und 44 mg des Farbstoffes der Formel

(107)



enthält, wird die Färbeflotte noch ca. 5 Minuten bei 40° gehalten, 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 45 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine faser- und flächenegale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften. Die Flächenegalität ist deutlich besser als ohne den Zusatz der Verbindung der Formel (104).

Beispiel 5:

1 kg Wollkammgarn in Form einer Kreuzspule wird in einem Zirkulationsapparat enthaltend

100 g Natriumsulfat

9 g Ammoniumacetat

37 ml 80%-ige Essigsäure

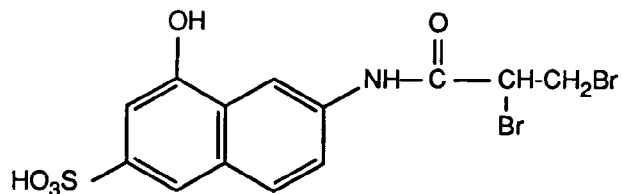
9 l Wasser

9g eines nichtionogenen Netzmittels auf der Basis von 2-Ethylhexanol und

10 g eines Egalisierungsmittels entsprechend Beispiel 4

15 Minuten vorbehandelt. Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,7. Nach Zugabe einer hellgrauen Lösung von 10 g der farblosen faserreaktiven Verbindung der Formel

(108)



sowie

0,3 g des Farbstoffes der Formel (105)

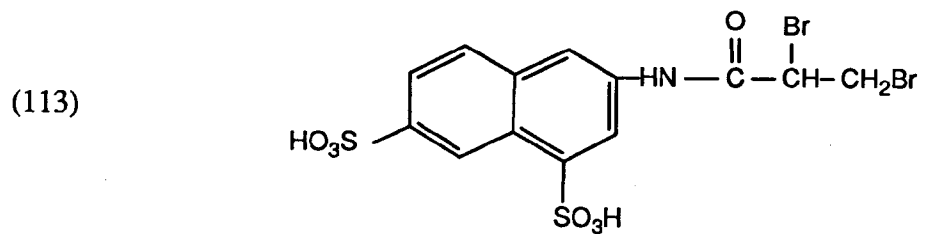
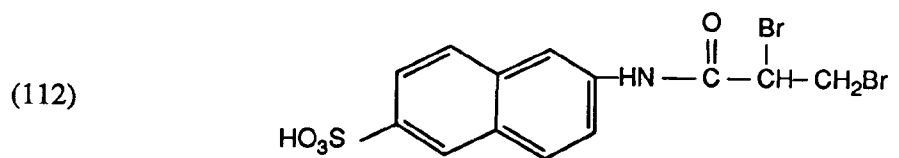
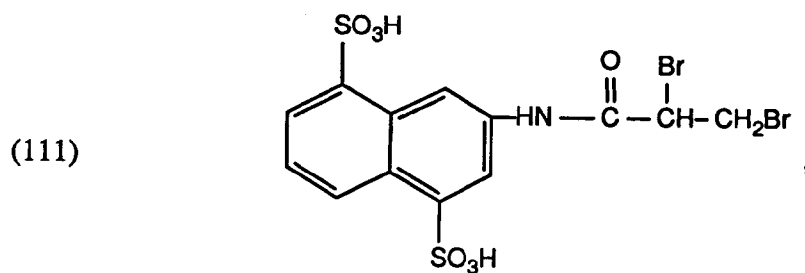
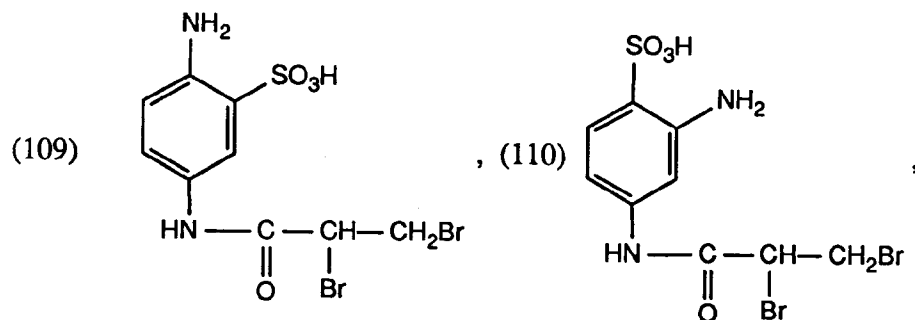
0,6 g des Farbstoffes der Formel (106) und

1,1 g des Farbstoffes der Formel (107)
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, gefärbt.

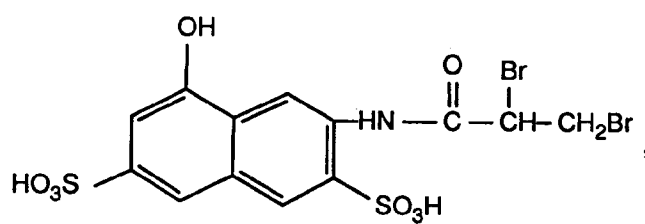
Bei Bedarf kann zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften eine alkalische Nachbehandlung, beispielsweise mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, angeschlossen werden.

Beispiel 6:

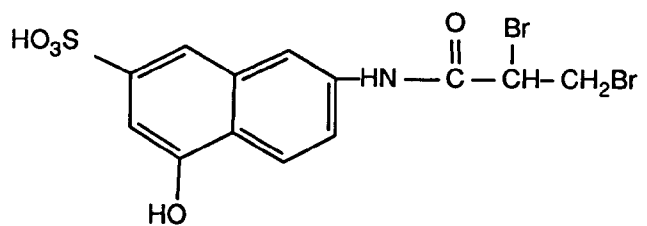
Anstelle der in den Beispielen 4 und 5 genannten Verbindungen der Formeln (104) und (108) werden die faserreaktiven, farblosen Verbindungen der Formeln (109) bis (120) in Mengen von 0.5 bis 2 %, bezogen auf das Fasergewicht, eingesetzt.



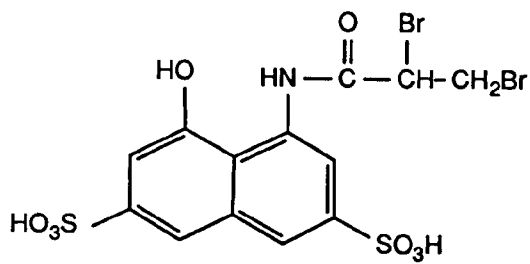
(114)



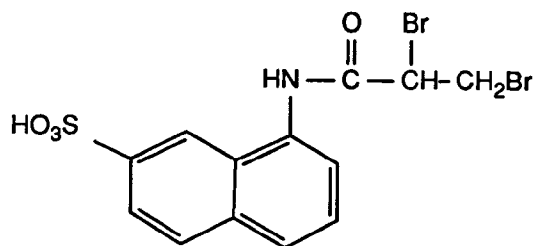
(115)



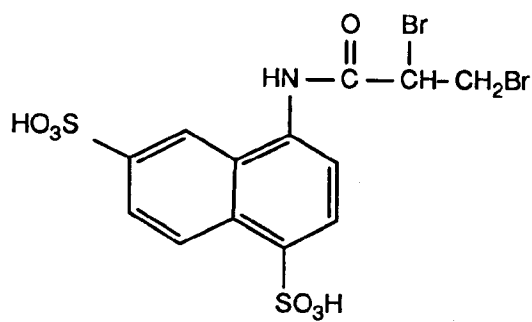
(116)

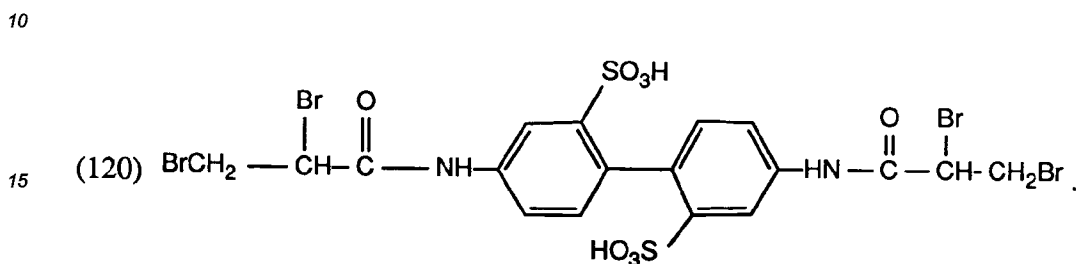
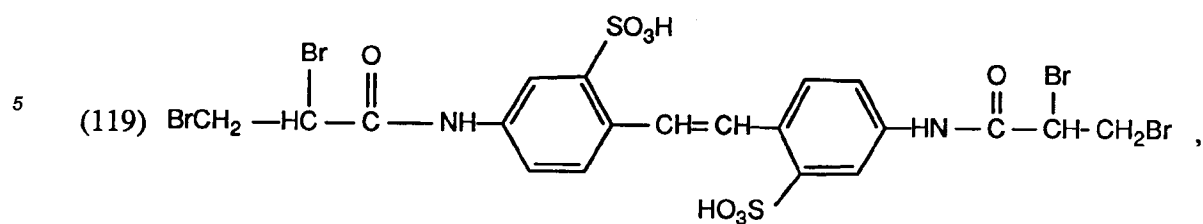


(117)



(118)





20 Es werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Beispiel 7:

25 Man bereitet 4 Blindfärbeflotten, die einen pH-Wert von 4,5 aufweisen, der mit einem Essigsäure/Acetatpuffer eingestellt wird. Der Flotte 1 fügt man 0,6 g der farblosen, faserreaktiven Verbindung der Formel (110), der Flotte 2 0,6 g der farblosen, faserreaktiven Verbindung der Formel (112), der Flotte 3 0,6 g eines Wollschuttmittels auf Formaldehydbasis zu. Die Flotte 4 enthält keine weiteren Zusätze. In jeder Flotte behandelt man 20 g Wollgewebe 30 Minuten bei 120°.

30 Die Faserschädigung wird mit Hilfe des Kugeldurchstossprüfers "Baer Typ 201 " geprüft (Tabelle 2):

Tabelle 2:

35 <u>Verbindung</u>	<u>% Wollschädigung</u>
Flotte 1	2 . 0
40 Flotte 2	1 . 3
Flotte 3	1 . 3
Flotte 4	9 . 9

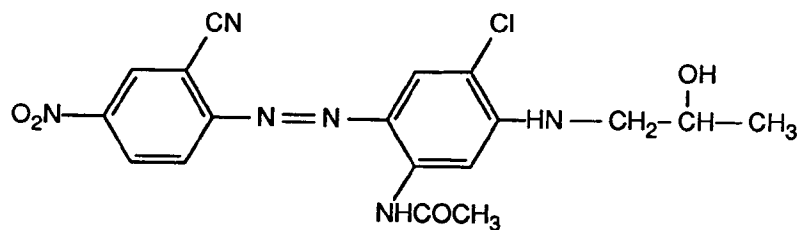
45 Beispiel 8:

3 Muster von je 40 g eines intimen Fasergemisches, das aus 55 Teilen Polyester und 45 Teilen Wolle besteht, werden in einer Baumfärbeapparatur gefärbt. Man bereitet 3 Färbeflotten zu je 800 ml, die neben den Mustern folgende Zusätze enthalten:

50 Flotte 1: Ein marineblaues Farbstoffgemisch bestehend aus 22.4 mg des Farbstoffes der Formel

5

(121)

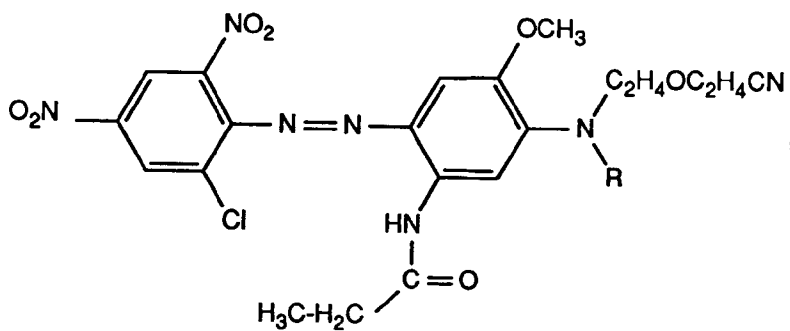


10

35,2 mg des Farbstoffes der Formel

15

(122)



20

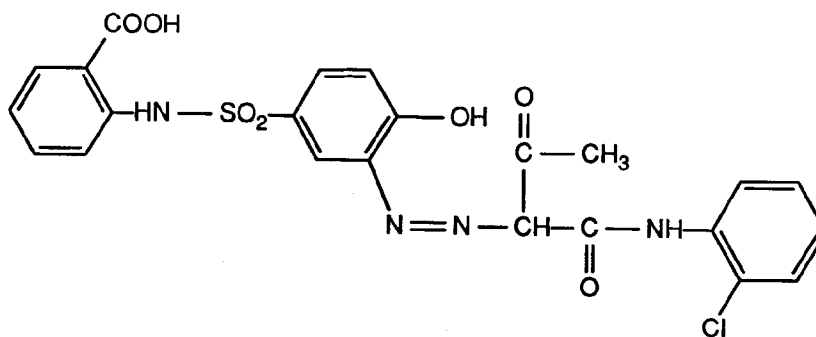
R = ca. 60 % H
ca. 40 % C₂H₄OC₂H₄CN

25

9,2 mg des Farbstoffes der Formel

30

(123)



35

40

1:2 Kobalt-Komplex
6,8 mg des Farbstoffes der Formel

45

50

55

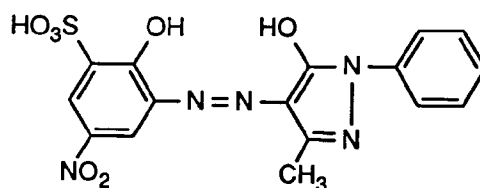
5

10

(124)

15

20



1:2

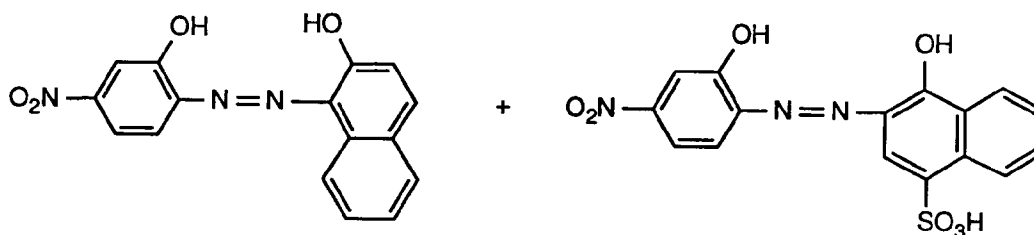
Cr - Komplex

25

38.4 mg des Farbstoffes der Formel (125)

30

35



1:1 Cr-Komplex

1,6 g eines Wollschuttmittels auf Formaldehydbasis,
 0,2 g eines Egalisiermittels entsprechend Beispiel 4 und
 0,8 g Natriumacetat.

40

Den einzelnen Flotten gibt man so viel 80%ige Essigsäure zu, bis ein pH-Wert von 5,0 erreicht ist.

Flotte 2: Diese Flotte enthält gegenüber Flotte 1 zusätzlich 1,2 g der farblosen, faserreaktiven Verbindung der Formel (104).

45

Flotte 3: Diese Flotte enthält gegenüber Flotte 1 zusätzlich 1,2 g der farblosen, faserreaktiven Verbindung der Formel (112).

Die Temperatur der einzelnen Färbeflotten wird innerhalb von 40 Minuten von 40° auf 120° erhöht. Anschliessend wird 40 Minuten bei 120° gefärbt. Nach Abkühlen auf 70° wird gespült und die Färbung wie üblich fertiggestellt.

50

Anschliessend werden die Färbeergebnisse verglichen. Die Färbungen der Flotten 2 und 3 sind deutlich bläustichiger, da der reduktionsempfindliche Farbstoff der Formel (122) in Gegenwart der farblosen faserreaktiven Verbindungen weniger stark ausbleicht. Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn der Wollanteil durch fünfminütiges Behandeln mit kochender 5 %iger Natronlauge herausgelöst wird. Der Polyesteranteil ist ohne Zusatz wesentlich schwächer angefärbt.

55

Beispiel 9:

3 Muster von je 20 g eines reinen Polyestergewebes und 20 g eines Wollgewebes (Flotten 1-3) werden gleichzeitig in einer Baumfärbeapparatur gefärbt. Die Flotte 4 enthält lediglich 20 g eines Polyestergewebes

(Muster 4). Die 4 Färbeflotten zu je 800 ml enthalten folgende Zusätze:

Flotte 1: 0,1 g des marineblauen Farbstoffes der Formel (122)
0,1 g des Egalisierungsmittels entsprechend Beispiel 4
0,8 g eines Wollschuttmittels auf Formaldehydbasis und
2 g/l Natriumacetat

Flotte 2: diese Flotte enthält gegenüber Flotte 1 zusätzlich die farblose, faserreaktive Verbindung der Formel (104).

Flotte 3: diese Flotte enthält gegenüber Flotte 1 zusätzlich die farblose, faserreaktive Verbindung der Formel (112).

Flotte 4: diese Flotte enthält die gleichen Zusätze wie Flotte 1 (Referenzflotte).

Den Flotten 1 bis 4 wird jeweils so viel 80 %ige Essigsäure zugefügt, bis ein pH-Wert von 5,5 erreicht ist.

Die Temperatur der einzelnen Färbeflotten wird innerhalb von 40 Minuten von 40° auf 120° erhöht. Anschliessend wird 40 Minuten bei 120° gefärbt. Nach Abkühlen auf 70° wird gespült und die Färbung wie üblich fertiggestellt.

Die Polyesterfärbungen werden anschliessend farbmessig ausgewertet. Die Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 3:

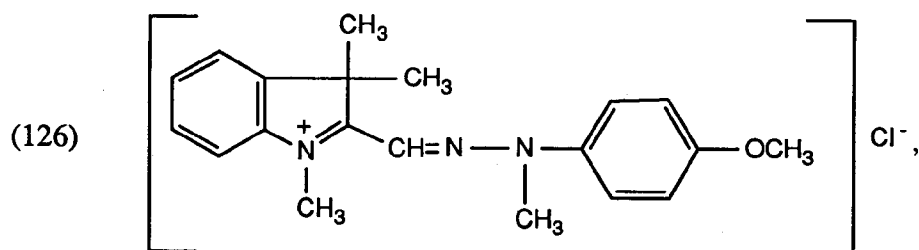
<u>Behandlungsflotte</u>	<u>Farbstärke der Polyesterfärbung [%]</u>
Flotte 1:	35
Flotte 2:	65
Flotte 3:	77
Flotte 4 (Referenz):	100

Die Ergebnisse zeigen, dass die Färbungen der Flotten 2 und 3, die die farblosen, faserreaktiven Verbindungen enthalten, deutlich farbstärker sind als ohne den Zusatz dieser Verbindungen (=Flotte 1). Auch hier verhindern diese Verbindungen eine starke Ausbleichung des reduktionsempfindlichen Farbstoffes der Formel (122).

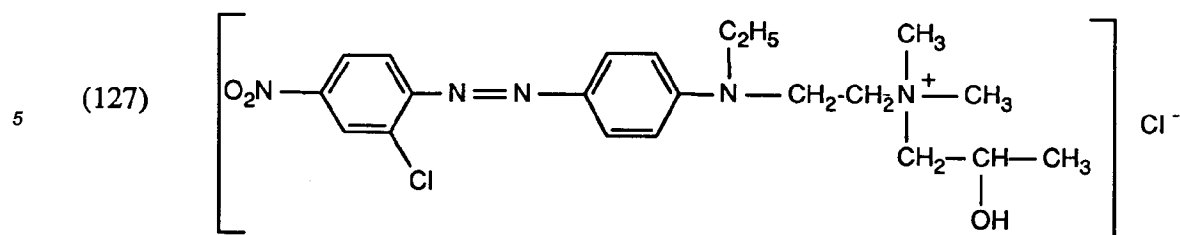
Beispiel 10:

Man bereitet drei wässrige Färbeflotten von je 400 ml, die folgende Zusätze enthalten:

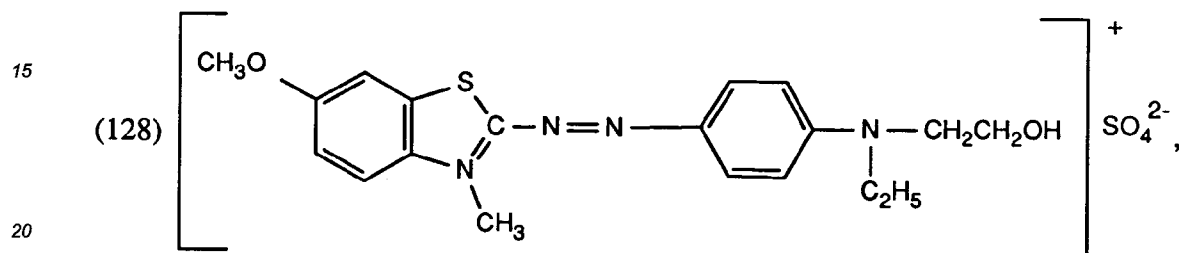
Flotte 1: Ein braunes Farbstoffgemisch bestehend aus 0,0048 g des Farbstoffes der Formel



0,008 g des Farbstoffes der Formel



0,00825 g des Farbstoffes der Formel



0,2 g der farblosen, faserreaktiven Verbindung der Formel (110)

0,2 g des Egalisierungsmittels entsprechend Beispiel 4

0,5 g wasserfreies Natriumsulfat und

40 ml Citratpuffer von pH 5,0.

Flotte 2: wie Flotte 1, jedoch ohne den Zusatz der Verbindung der Formel (110).

Flotte 3: wie Flotte 1, jedoch verwendet man anstelle der Verbindung der Formel (110) die farblose, faserreaktive Verbindung der Formel (104).

Zu den einzelnen Färbeflotten gibt man bei 40° 5 g eines ®Orlon 42 - Stapelgewebes und 5 g eines vorgezogenen Wollflanellstückes. Hierauf wird auf einem ®AHIBA-Färbeapparat innerhalb von 40 Minuten auf 99° erwärmt und anschliessend noch 90 Minuten bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt, gespült und wie üblich fertiggestellt.

Anschliessend werden die CIELAB- Farbdifferenzen der drei Färbungen auf Orlon 42 nach DIN 6174 (D65/10) bestimmt (Tabelle 4):

Tabelle 4:

	dH^*_{ab}	dE^*_{ab}
Färbung Flotte 1	3,62	4,18
Färbung Flotte 2	5,45	6,14
Färbung Flotte 3	3,01	3,48

dH^* : Anteil des Farbtons an der Gesamtfarbdifferenz

dE^* : Gesamtfarbdifferenz.

Die Graufärbungen der Flotten 1 und 3 sind deutlich blautichiger als jene der Flotte 2, da die farblosen Verbindungen der Formeln (104) und (110) die Stabilität des Farbstoffes der Formel (128) gegenüber reduzierend wirkenden Hydrolyseprodukten der Wolle verbessern. Als Referenz dient eine Graufärbung, die auf reinem Polyacryl folgendermassen hergestellt wird: dem auf 70° erwärmten Färbebad, das die gleichen Farbstoffzusätze wie die Flotten 1, 2 und 3 sowie

0,05g eines kationischen Retarders auf Basis eines quarternierten Alkylammoniumsalzes,

0,25g wasserfreies Natriumsulfat

0,15g 40 %ige Essigsäure und

0,05g Natriumacetat

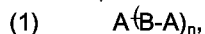
enthält, werden 5 g eines ®Orlon 42-Stapelgewebes zugesetzt. Das Flottenverhältnis beträgt 1:40 (200 ml) und der pH-Wert liegt bei 4,5. Dann wird innerhalb von 30 Minuten auf 99° erhitzt und anschliessend noch 90 Minuten bei dieser Temperatur weitergefärbt. Hierauf wird abgekühlt und wie üblich fertiggestellt.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens eine farblose, faserreaktive Verbindung der Formel

10

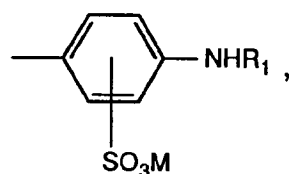


enthält, worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist,

A einen Rest der Formel

15

(2)

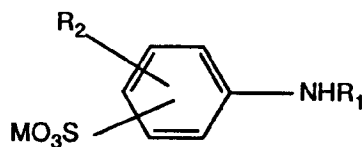


20

B eine Alkyl- oder Alkenylengruppe oder die direkte Bindung, oder wenn n gleich Null ist, A eine Verbindung der Formel

25

(3)

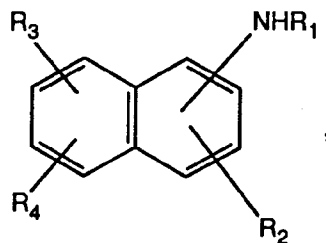


30

oder der Formeln

35

(4)



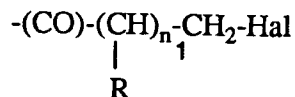
40

bedeutet,

wobei in den Formeln (1) bis (4)

R1 einen Rest der Formel

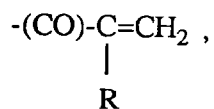
45



50

oder der Formel

55



5

worin Hal Halogen

R Wasserstoff oder Halogen,

n_1 1 oder 0,

10

R_2 Wasserstoff, SO_3M oder $-\text{NH}_2$,

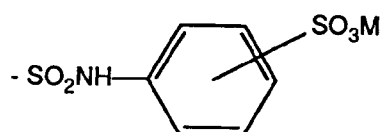
R_3 Wasserstoff, SO_3M oder einen Rest der Formel $-\text{OX}$,

worin X Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl bedeutet,

R_4 Wasserstoff, SO_3M oder einen Rest der Formel

15

(5)



20

bedeuten und

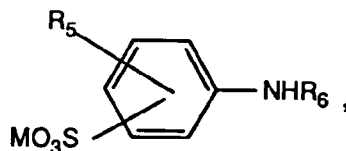
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine $-\text{SO}_3\text{M}$ - Gruppe aufweist und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

25

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose faserreaktive Verbindung eine Verbindung der Formel

30

(6)



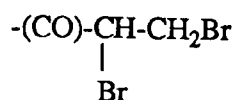
35

verwendet, worin

R_5 Wasserstoff oder SO_3M und

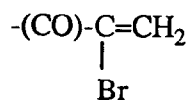
R_6 einen Rest der Formel

40



45

oder der Formel



50

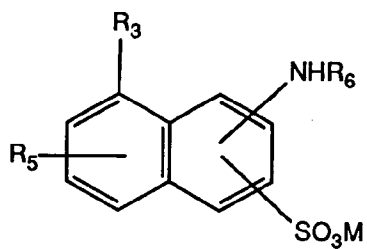
bedeuten und

M die in Formel (3) angegebene Bedeutung hat.

55

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose, faserreaktive Verbindung eine Verbindung der Formel

(7)



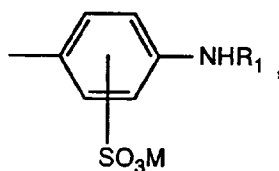
verwendet, worin R_3 , R_5 , R_6 und M die in den Formeln (4) und (6) angegebenen Bedeutungen haben.

4. Färbereihilfsmittel, welches mindestens eine farblose, faserreaktive Verbindung der Formel



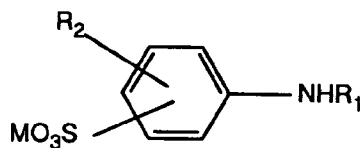
worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist, A einen Rest der Formel

(2)



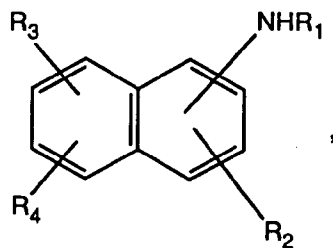
B eine Alkyl- oder Alkenylengruppe oder die direkte Bindung, oder wenn n gleich Null ist, A eine Verbindung der Formel

(3)

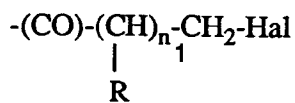


oder der Formel

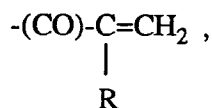
(4)



bedeutet,
wobei in den Formeln (1) bis (4)
 R_1 einen Rest der Formel



oder der Formel



5

worin Hal Halogen

R Wasserstoff oder Halogen,

n_1 1 oder 0,

R₂ Wasserstoff, SO₃M oder -NH₂,

10

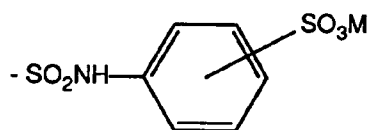
R₃ Wasserstoff, SO₃ M oder einen Rest der Formel -OX,

worin X Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl bedeutet,

R₄ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel

15

(5)



20

bedeuten und

M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine - SO₃M - Gruppe aufweist und einen Träger enthält.

25

5. Verwendung des Hilfsmittels gemäss Anspruch 4 zum Färben im Hochtemperaturbereich von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern.

6. Verwendung des Hilfsmittels gemäss Anspruch 4 für Fasermischungen von Wolle mit Synthesefasern zum Schutz von reduktionsempfindlichen Farbstoffen gegenüber Hydrolyseprodukten der Wolle.

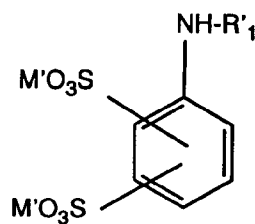
30

7. Verwendung des Hilfsmittels gemäss Anspruch 4 zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Wollfasermaterial.

8. Verbindung der Formel

35

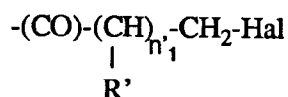
(1')



40

worin R'₁ einen Rest der Formel

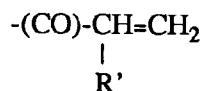
45



50

oder einen Rest der Formel

55

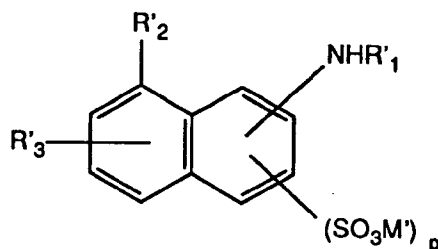


bedeutet,

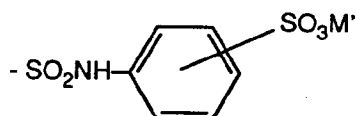
worin Hal Halogen
 R' Wasserstoff oder Halogen und
 M' Wasserstoff oder Alkylmetall und
 n' 1 oder 0 bedeuten.

9. Verbindung der Formel

(2')



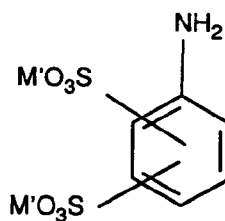
worin R'1 die in Formel (1') angegebene Bedeutung hat,
 R'2 Wasserstoff, SO3M' oder einen Rest der Formel O-X', worin
 X' Wasserstoff oder C1 bis C4-Alkyl,
 p 1 oder 0 und
 R'3 Wasserstoff, SO3M' oder einen Rest der Formel



bedeutet,
 worin M' die in Formel (2') angegebene Bedeutung hat,
 wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'3 SO3M' bedeutet und der NHR1-Rest in Formel (2')
 sich in der 2-Stellung befindet und p 1 bedeutet,
 und wenn R'2 SO3M' bedeutet, R'3 Wasserstoff und
 p 1 bedeutet.

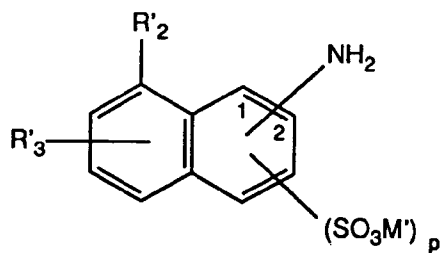
10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäss Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

(3')

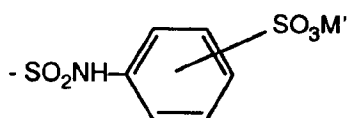


oder der Formel

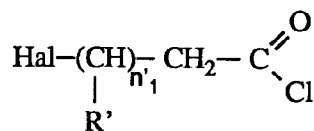
(4')



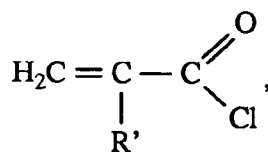
worin M' Wasserstoff oder Alkali,
 R'₂ Wasserstoff oder einen Rest der Formel O-X', worin
 X' Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl,
 p 0 oder 1 und
 R'₃ Wasserstoff, SO₃M' oder einen Rest der Formel



bedeuten,
 wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'₃ SO₃M' bedeutet, der NH₂-Rest sich in 2-Stellung
 befindet und p 1 bedeutet,
 und wenn R'₂ SO₃M' bedeutet, R'₃ Wasserstoff und p 1 bedeutet,
 mit einer Verbindung der Formel



oder der Formel



worin Hal Chlor oder Brom und
 R' Wasserstoff, Chlor oder Brom und
 n'₁ 0 oder 1 bedeuten, umsetzt.

11. Das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5 bis 7 gefärbte Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0659

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 128 834 (CIBA) * das ganze Dokument *	1-11	D06P3/14 D06P1/62 D06P3/82
X	US-A-4 218 217 (LEWIS M. REDD) * das ganze Dokument *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06 JANUAR 1992	Prüfer J-F DELZANT
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 03.82 (P0403)