

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 474 594 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int Cl.⁶: **D06P 3/14**, D06P 1/62,
D06P 3/82

(21) Anmeldenummer: **91810659.2**

(22) Anmeldetag: **20.08.1991**

(54) **Verfahren zum Färben von Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen**

Process for dyeing of wool and mixtures thereof with other fibres with reactive dyestuffs

Procédé de teinture de la laine et ses mélanges avec d'autres fibres avec des colorants réactifs

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

(30) Priorität: **28.08.1990 CH 2787/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.1992 Patentblatt 1992/11

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- **Back, Gerhard, Dr.**
W-7850 Lörrach (DE)
- **Hannemann, Klaus, Dr.**
W-7850 Lörrach (DE)
- **Koller, Josef**
CH-4153 Reinach (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 128 834

US-A- 4 218 217

EP 0 474 594 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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.

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.

Aus der US-A-4,218,217 ist ein Multicolor-Färbeverfahren bekannt, bei dem saure, basische oder Direkt-Farbstoffe verwendet werden.

Aus DE-A-2 128 834 ist ein mehrstufiges Verfahren zur Erzeugung von Mehrfarbeneffekten auf natürlichem und synthetischen Polyamidfasermaterial mit Hilfe von speziellen farblosen faserreaktiven Verbindungen bekannt.

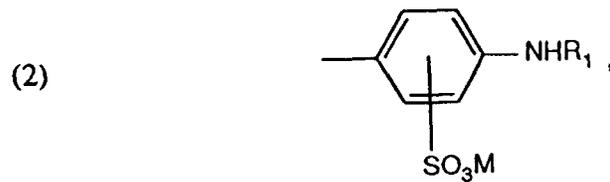
Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das es ermöglicht, auch Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern mit Reaktivfarbstoffen im faserschonenden pH-Bereich faser- und flächenegal besonders in hellen bis mittleren Farbtönen zu färben, indem man dem Färbebad farblose, faserreaktive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

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

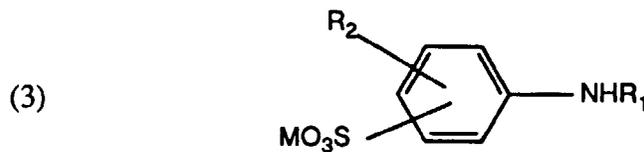


enthält, worin n 0 oder 1 ist, und wenn n gleich 1 ist,

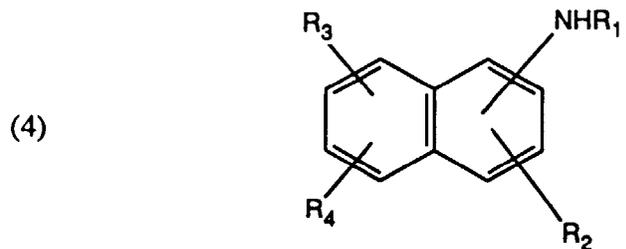
A einen Rest der Formel



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

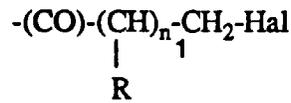


oder der Formel



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

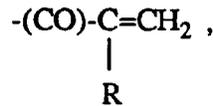
5



10

oder der Formel

15

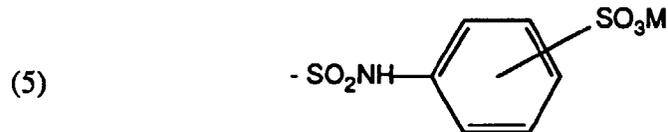


worin Hal Halogen
R Wasserstoff oder Halogen,
n₁ 1 oder 0,
R₂ Wasserstoff, SO₃M oder -NH₂,
R₃ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel -OX,
worin X Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl bedeutet,
R₄ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel

20

25

30



35

bedeuten und
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine - SO₃M
- Gruppe aufweist und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

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

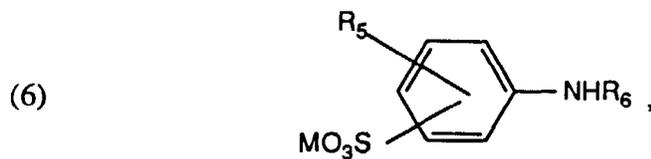
40

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

45

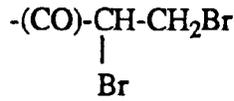


50

worin

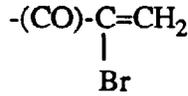
55

R₅ Wasserstoff oder SO₃M und
R₆ einen Rest der Formel



5

oder der Formel



10

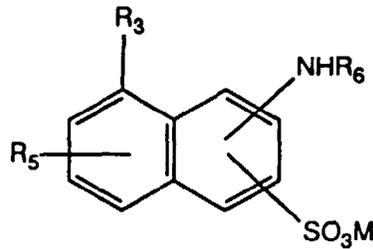
bedeuten und

15

M die in Formel (3) angegebene Bedeutung hat.

Weitere bevorzugte farblose faserreaktive Verbindungen entsprechen der Formel

20



25

30

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 Alkenylhalogenid umsetzt.

35

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 filzfrei ausgerüstet sein.

40

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.

45

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.

50

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

55

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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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, Dispergiermittel, 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.

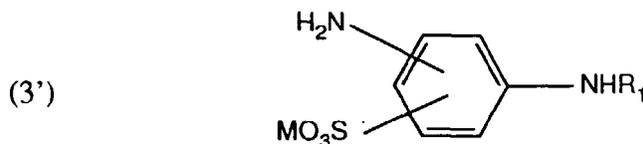
30 Das Färben erfolgt mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 105°C. Die Färbedauer hält sich im üblichen Rahmen und beträgt in der Regel 20 bis 120 Minuten.

35 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.

40 Das Färben des Fasermaterials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die die Säure, ein Egalisiermittel und die farblose, 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 flächenegele Färbungen, besonders in hellen bis mittleren Farbtönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

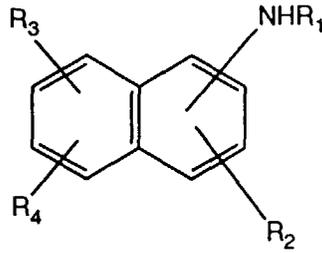
45 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Färbereihilfsmittel, welches mindestens eine farblose, faserreaktive Verbindung der Formel



55 oder der Formel

5

(4')

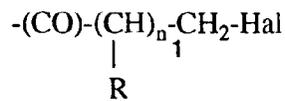


10

wobei in den Formeln (3') und (4')

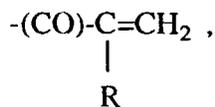
R₁ einen Rest der Formel

15



20

oder der Formel



25

worin Hal Halogen

30

R Wasserstoff oder Halogen,

n₁ 1 oder 0,

R₂ Wasserstoff, SO₃M oder -NH₂,

R₃ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel -OX,

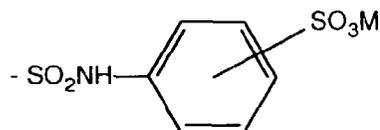
worin X Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl bedeutet,

35

R₄ Wasserstoff, SO₃M oder einen Rest der Formel

40

(5)



bedeuten und

45

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

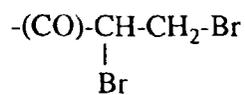
- Gruppe, und mindestens eine von den Gruppen -NH₂ oder -OX oder einen Rest der Formel (5) aufweist, und

einen Träger enthält.

Bevorzugte Färbemittel enthalten mindestens eine Verbindung der Formel (3') worin R₁ einen Rest der

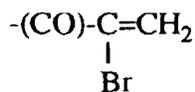
50

Formel



55

oder einen Rest der Formel



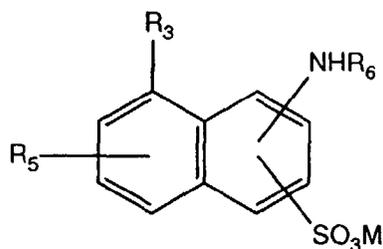
5

bedeutet.

Weitere bevorzugte Färbereihilfsmittel enthalten mindestens eine Verbindung der Formel

10

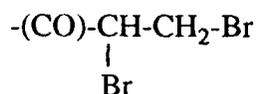
(7)



15

worin R₅ Wasserstoff oder SO₃M und R₆ ein Rest der Formel

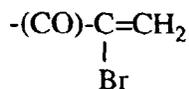
20



25

oder ein Rest der Formel

30



sind, und R₃, M und X die in den Formeln (3') und (4') angegebenen Bedeutungen haben.

35

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.

40

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.

45

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.

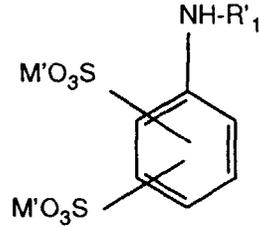
50

Die neuen, farblosen, faserreaktiven Verbindungen entsprechen der Formel

55

5

(1')



10

worin R₁ einen Rest der Formel -(CO)-CH₂-Hal oder einen Rest der Formel -(CO)-CH₂-CH₂-Hal bedeutet,

worin Hal Halogen und

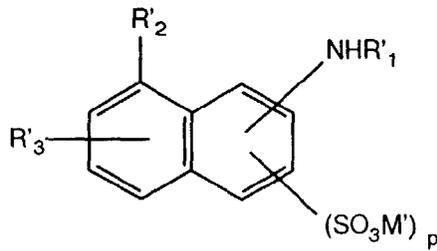
M' Wasserstoff oder Alkalimetall bedeuten.

15

Weitere neue farblose faserreaktive Verbindungen entsprechen der Formel

20

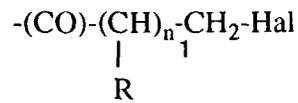
(2')



25

worin R₁ ein Rest der Formel

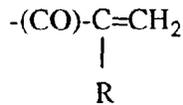
30



35

oder der Formel

40



ist, worin R, Hal und n₁ die in den Formeln (3') und (4') angegebene Bedeutung haben,

45

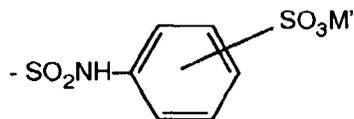
R₂ Wasserstoff, SO₃M' oder einen Rest der Formel O-X', worin

X' Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl,

p 1 oder 0 und

R₃ Wasserstoff, SO₃M' oder einen Rest der Formel

50



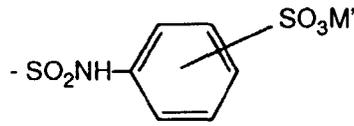
55

bedeutet,

worin M' die in Formel (2') angegebene Bedeutung hat, und die Verbindung der Formel (2') mindestens einen der

Reste O-X' oder

5



aufweist,

10

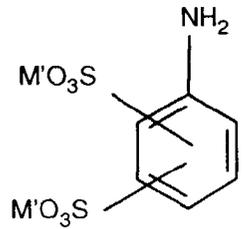
wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'₃ SO₃M' bedeutet und der NHR₁-Rest in Formel (2') sich in der 2-Stellung befindet und p 1 bedeutet, und wenn R'₂ SO₃M' bedeutet, R'₃ Wasserstoff und p 1 bedeutet.

15

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

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

20



25

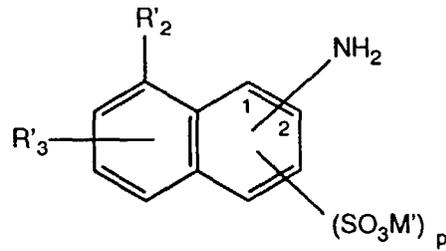
(3'')

30

worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet, mit einer Verbindung der Formel O=C(Cl)-CH₂-Hal oder der Formel O=C(Cl)-CH₂-CH₂-Hal, worin Hal Chlor oder Brom bedeutet, umsetzt.

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

35



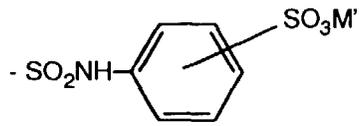
40

(4'')

45

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

50



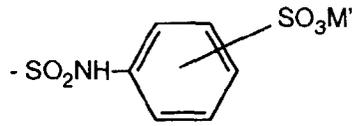
55

bedeutet,

worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall ist, und die Verbindung der Formel (4'') mindestens einen der Reste O-X'

oder

5



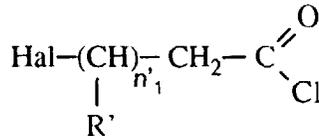
aufweist,

10

wobei, wenn X' Wasserstoff ist, $\text{R}'_3 \text{SO}_3\text{M}'$ bedeutet, der NH_2 -Rest sich in 2-Stellung befindet und p 1 bedeutet, und wenn $\text{R}'_2 \text{SO}_3\text{M}'$ bedeutet, R'_3 Wasserstoff und p 1 bedeutet,

mit einer Verbindung der Formel

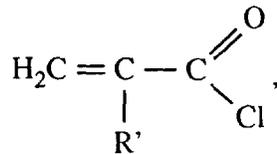
15



20

oder der Formel

25



30

worin Hal Chlor oder Brom und
 R' Wasserstoff, Chlor oder Brom und
 n'_1 0 oder 1 bedeuten, umgesetzt.

35

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.

40

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

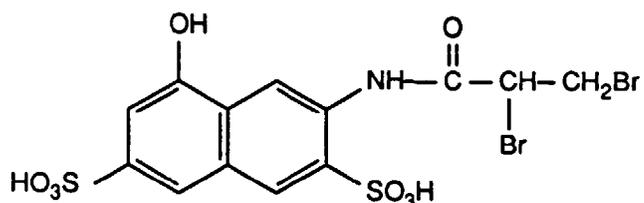
Herstellung der neuen Verbindungen

45

Beispiel 1: 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-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure der Formel

55

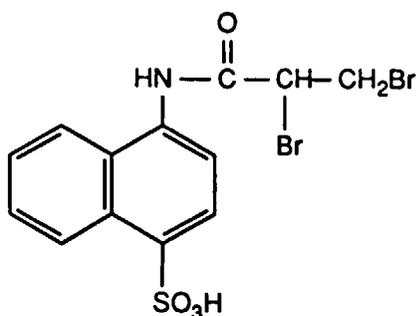
(101)



als Kaliumsalz in Form eines hellgrauen, leicht wasserlöslichen Pulvers.

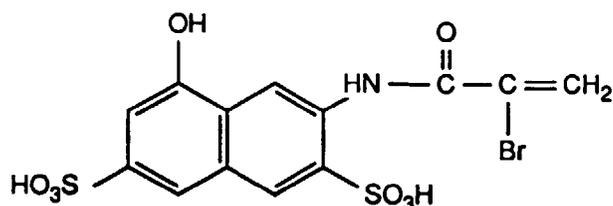
Beispiel 2: 22,3 Teile 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure werden in Form des Natriumsalzes in 400 Teilen Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Bei intensivem Rühren werden innerhalb von 2 Stunden 32 Teile 2,3-Dibrompropionylchlorid zugetropft. Gleichzeitig wird durch Zugabe von 40 Teilen einer 15 %igen Natriumhydroxidlösung 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

(102)



Beispiel 3: 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

(103)



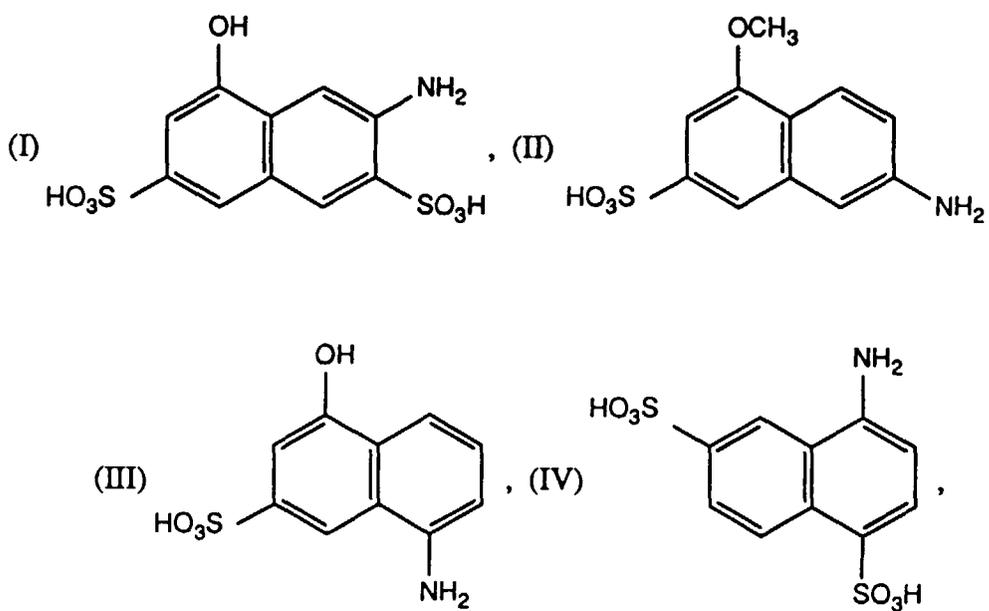
wird nach Neutralisation der Reaktionslösung mit 12 Teilen einer 15 %igen Salzsäure gemäss Beispiel 1 als Kaliumsalz isoliert.

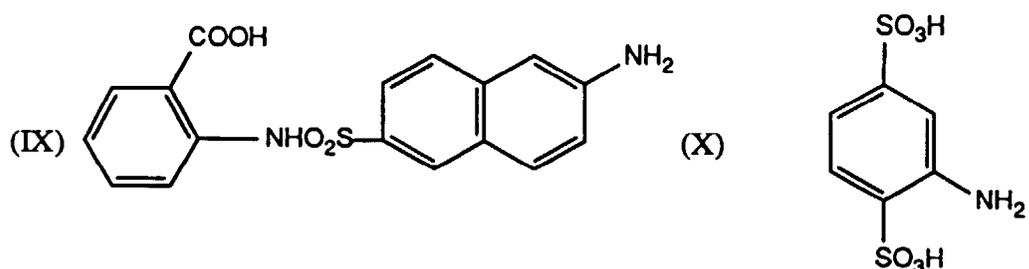
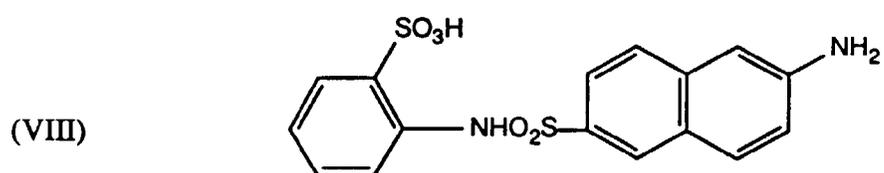
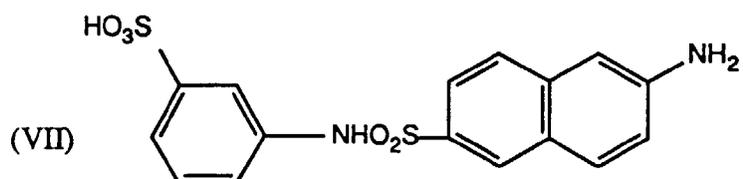
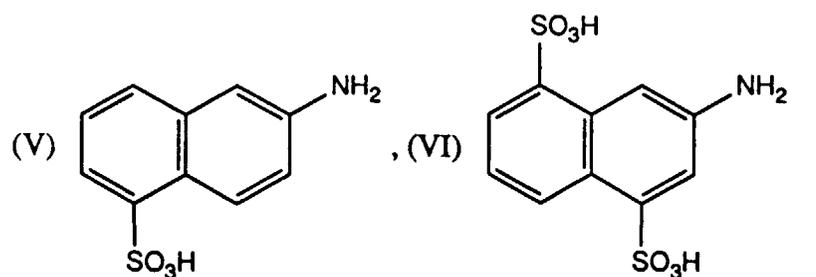
Die folgende Tabelle 1 gibt weitere Acylierungsreagenzien an, mit welchen die aufgeführten Ausgangsverbindungen (I) bis (X) nach den Angaben der Beispiele 1 bis 3 in farblose, faserreaktive Verbindungen überführbar sind.

Tabelle 1:

Acylierungsagens	Ausgangsverbindung
$\text{ClCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	I, IV, IX
$\text{ClCH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	I, II, III, V
$\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	I, II, IV, IX
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	I, III
$\text{BrCH}_2 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	III, IV, V, VI, VII, IX, X

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





40 Applikationsbeispiele:

Beispiel 4: 40 g Wollgewebe werden in einem Zirkulationsapparat nach der Baumfärbemethode während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Die Flotte enthält

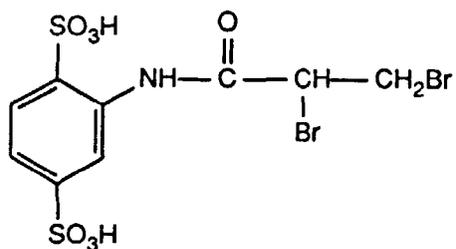
45 4 g Natriumsulfat sicc.
0,8 g Natriumacetat
2 g 80%-ige Essigsäure
800 ml Wasser
0,4 g eines Egalisierungsmittels bestehend aus

- 50 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

55 0,4 g der farblosen faserreaktiven Verbindung der Formel

5

(104)

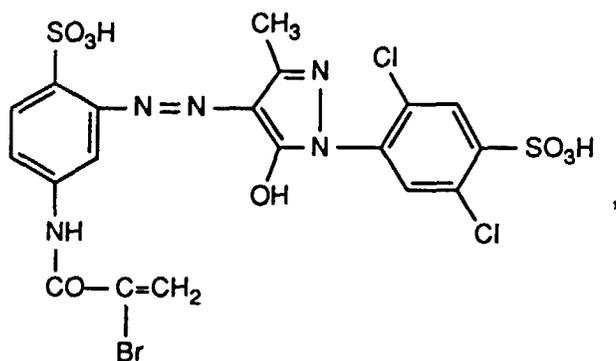


10

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

15

(105)



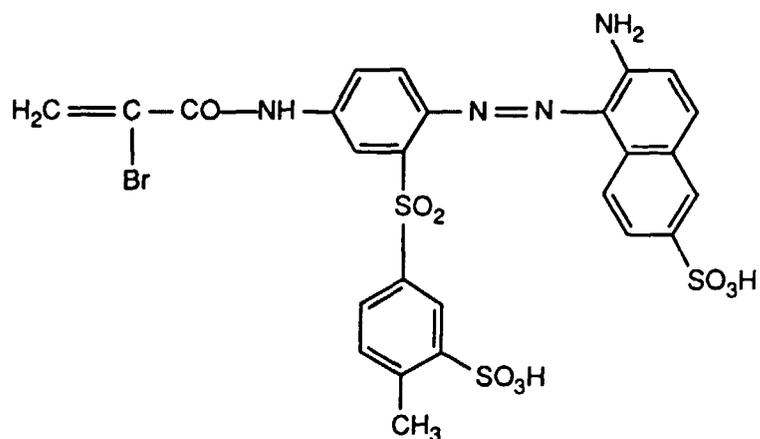
20

25

24 mg des Farbstoffes der Formel

30

(106)



35

40

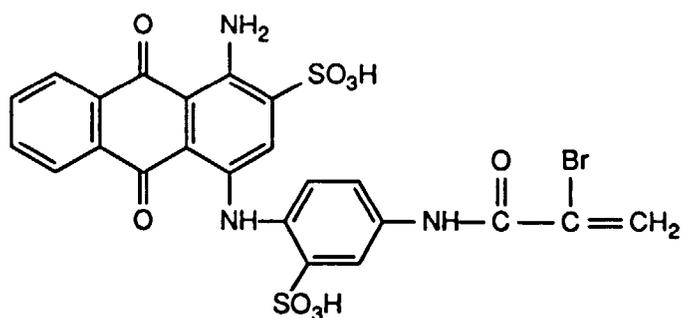
45

und 44 mg des Farbstoffes der Formel

50

55

(107)



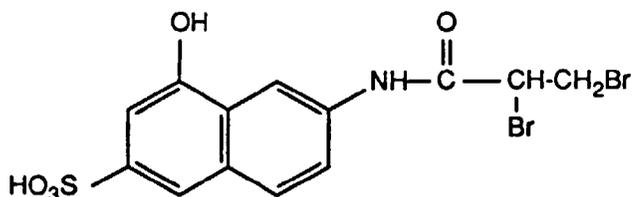
enthält, wird die Färbeflotte noch ca. 5 Minuten bei 40° gehalten, dann mit einer Aufheizrate von 1°/min auf 60° erwärmt und 20 Minuten bei 60° gehalten. Anschliessend wird mit 1 °/min auf 98° erwärmt und 45 Minuten gefärbt. Nach Abkühlen der Flotte auf 70° wird wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine faser- und flächenegele 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.

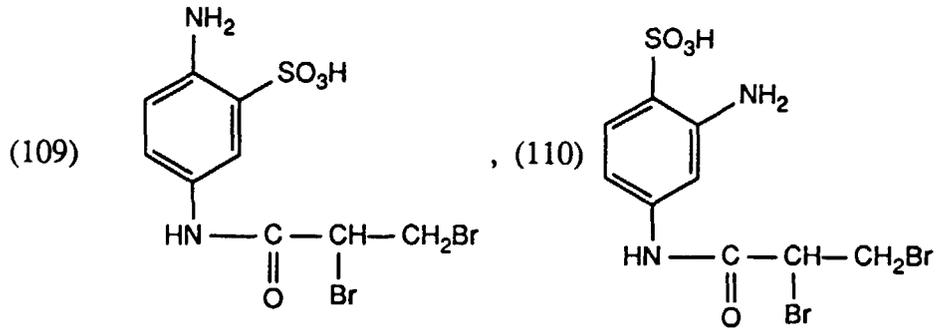
Bei Bedarf kann zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften eine alkalische Nachbehandlung, beispielsweise mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, angeschlossen werden.

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.

5

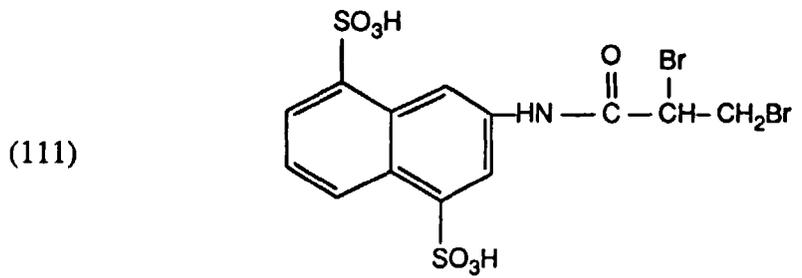
10

15



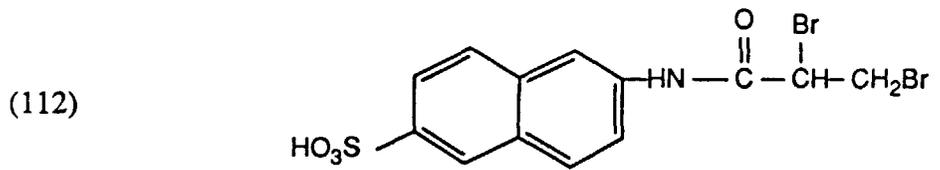
20

25



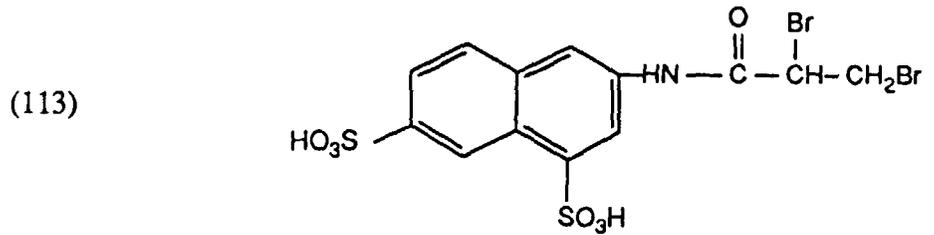
30

35



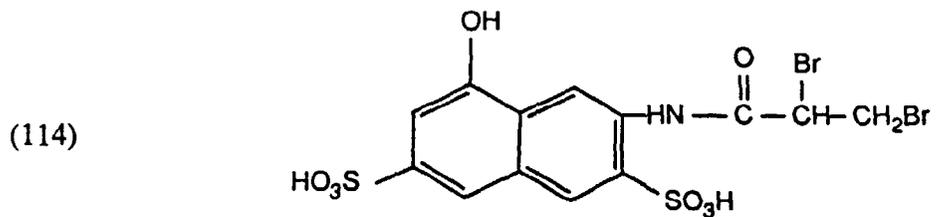
40

45



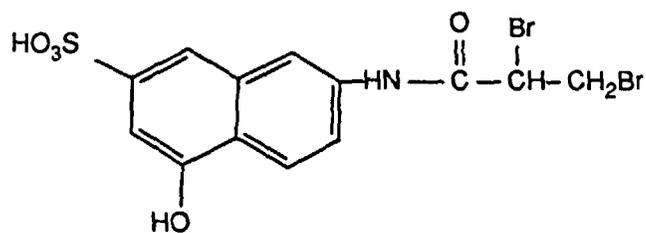
50

55



5

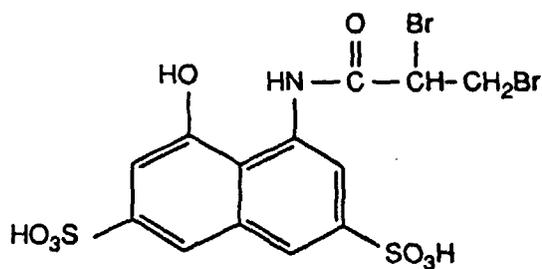
(115)



10

15

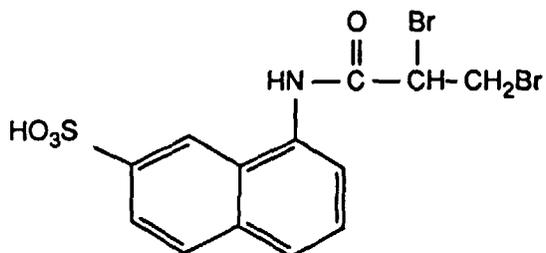
(116)



20

25

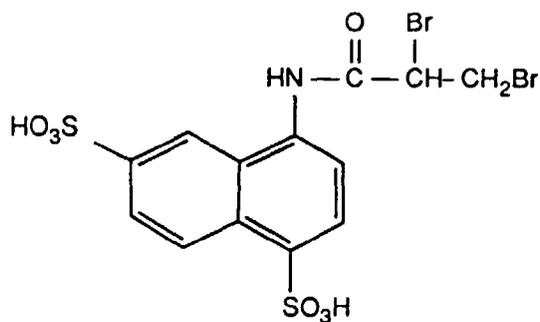
(117)



30

35

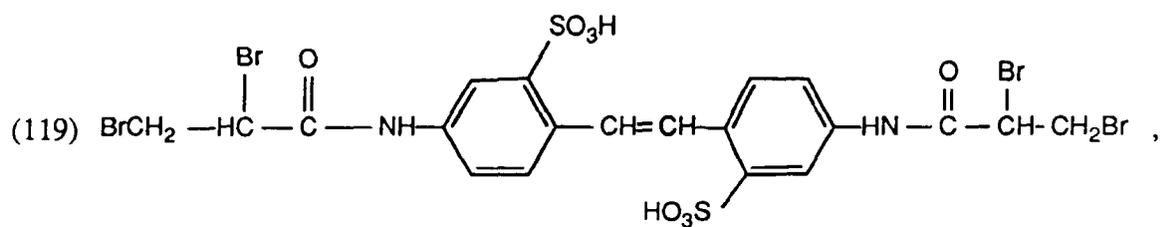
(118)



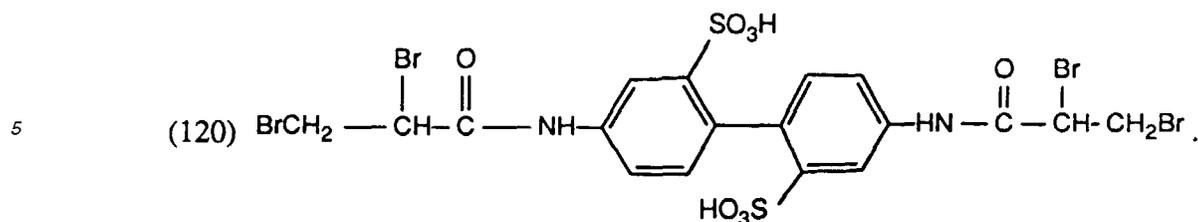
40

45

50



55



Es werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Beispiel 7: 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°.

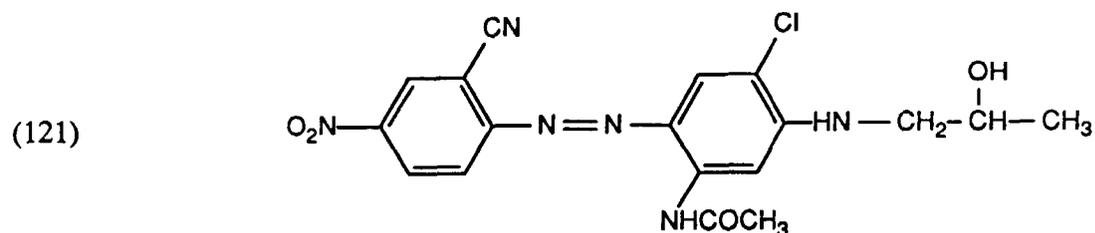
Die Faserschädigung wird mit Hilfe des Kugeldurchstossprüfers "Baer Typ 201" geprüft (Tabelle 2):

20 Tabelle 2:

<u>Verbindung</u>	<u>% Wollschädigung</u>
Flotte 1	2.0
Flotte 2	1.3
Flotte 3	1.3
Flotte 4	9.9

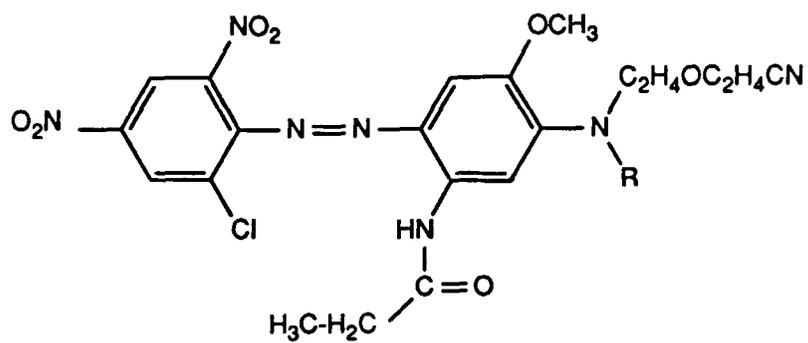
Beispiel 8: 3 Muster von je 40 g eines intimen Fasergemisches, das aus 55 Teilen Polyester und 45 Teilen Wolle besteht, werden in einer Baumfärbeapparatur gefärbt. Man bereitet 3 Färbeflotten zu je 800 ml, die neben den Mustern folgende Zusätze enthalten:

40 Flotte 1: Ein marine blaues Farbstoffgemisch bestehend aus 22.4 mg des Farbstoffes der Formel



35,2 mg des Farbstoffes der Formel

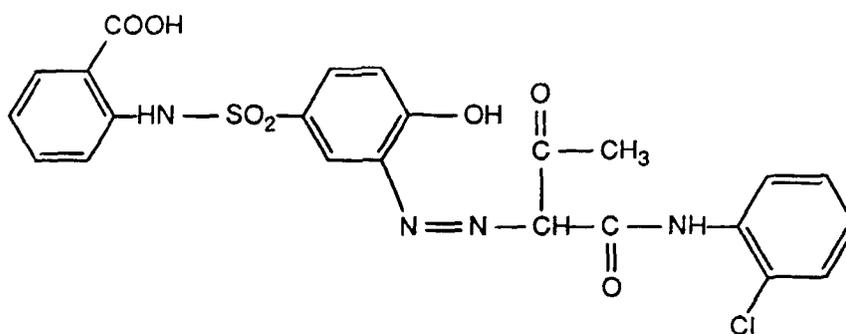
(122)



R= ca. 60 % H
ca. 40 % C₂H₄OC₂H₄CN

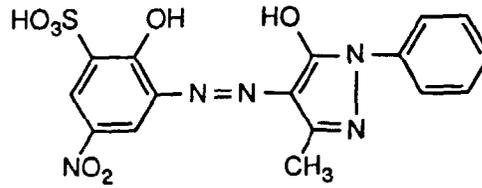
9,2 mg des Farbstoffes der Formel

(123)



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

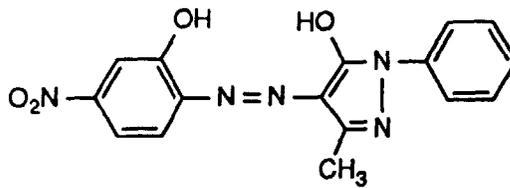
5



10

(124)

15

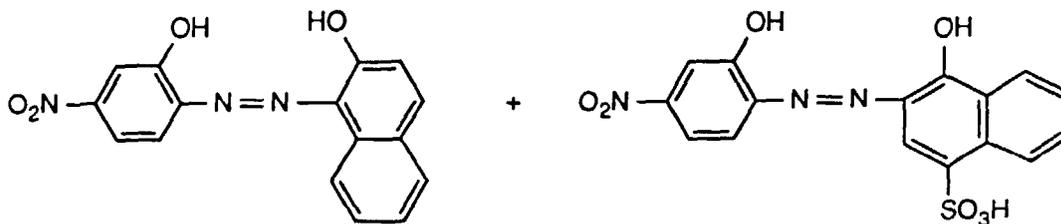


20

25

38.4 mg des Farbstoffes der Formel (125)

30



35

1:1 Cr-Komplex

- 40 1,6 g eines Wollschuttmittels auf Formaldehydbasis,
 0,2 g eines Egalisiermittels entsprechend Beispiel 4 und
 0,8 g Natriumacetat

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

45

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

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

50

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.

55 Anschliessend werden die Färberegebnisse 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.

EP 0 474 594 B1

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:

- 5 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
- 10 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).
- 15 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.

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

Tabelle 3:

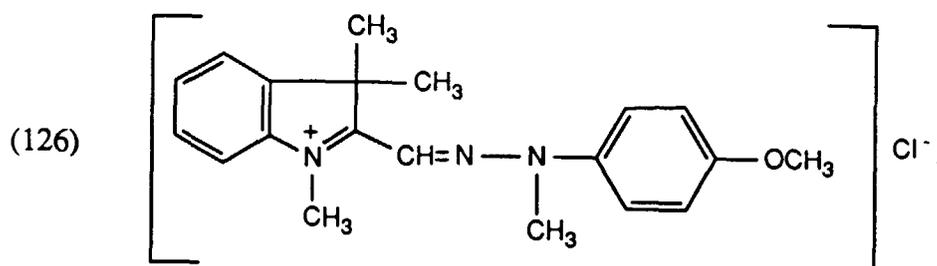
Behandlungsflotte	Farbstärke der Polyesterfärbung [%]
Flotte 1:	35
Flotte 2:	65
Flotte 3:	77
Flotte 4 (Referenz):	100

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).

35 Beispiel 10: Man bereitet drei wässrige Färbeflotten von je 400 ml, die folgende Zusätze enthalten:

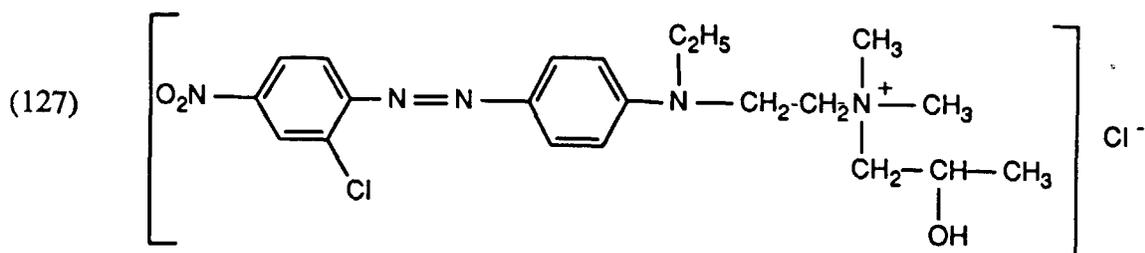
Flotte 1: Ein braunes Farbstoffgemisch bestehend aus

0,0048 g des Farbstoffes der Formel

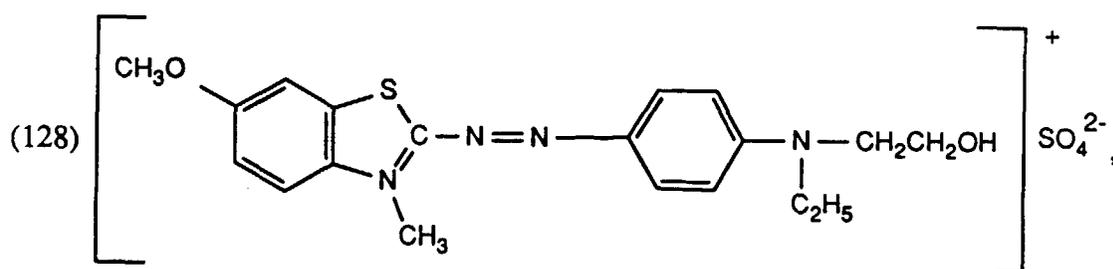


0,008 g des Farbstoffes der Formel

55



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 Farbtöns an der Gesamtfarbdifferenz

dE*: Gesamtfarbdifferenz.

Die Graufärbungen der Flotten 1 und 3 sind deutlich bläustichiger 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

10

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

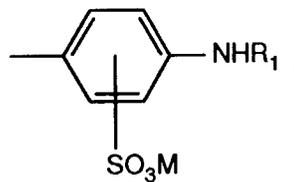


15

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

20

(2)

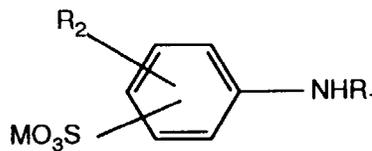


25

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

30

(3)

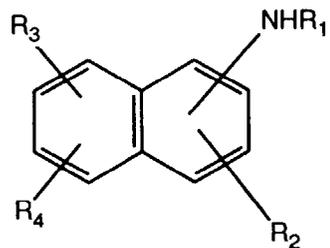


35

oder der Formel

40

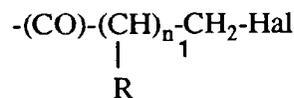
(4)



45

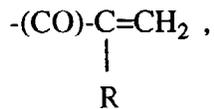
bedeutet, wobei in den Formeln (1) bis (4) R₁ einen Rest der Formel

50



55

oder der Formel



5

worin Hal Halogen

R Wasserstoff oder Halogen,

n_1 1 oder 0,

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

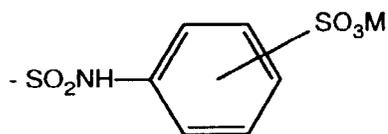
R_3 Wasserstoff, SO_3M oder einen Rest der Formel $-\text{OX}$,

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

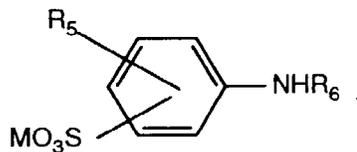
M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet und die Verbindung der Formel (4) mindestens eine $-\text{SO}_3\text{M}$ - Gruppe aufweist und die Färbung unabhängig von der Farbtiefe bei einem pH-Wert von 4,0 bis 5,0 fertigstellt.

25

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

30

(6)



35

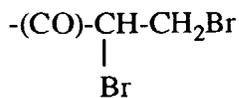
verwendet, worin

40

R_5 Wasserstoff oder SO_3M und

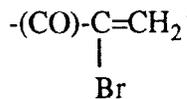
R_6 einen Rest der Formel

45



oder der Formel

50



55

bedeuten und

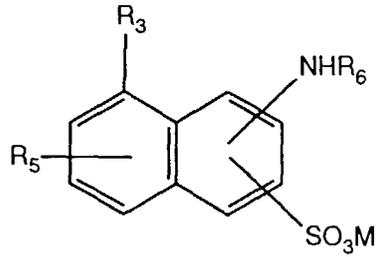
M die in Formel (3) angegebene Bedeutung hat.

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

5

10

(7)



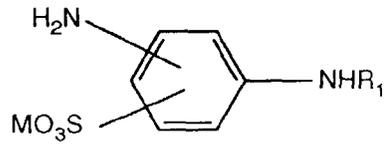
15

verwendet, worin R₃, R₅, R₆ und M die in den Formeln (4) und (6) angegebenen Bedeutungen haben.

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

20

(3')

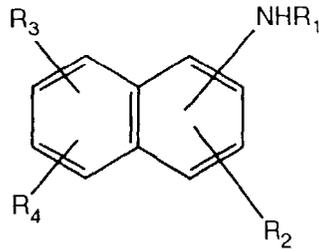


25

oder der Formel

30

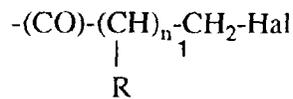
(4')



35

wobei in den Formeln (3') und (4')
R₁ einen Rest der Formel

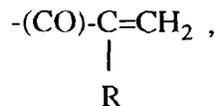
40



45

oder der Formel

50



55

worin Hal Halogen

R Wasserstoff oder Halogen,
n₁ 1 oder 0,

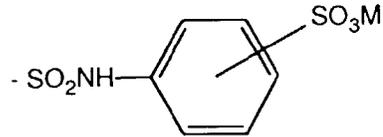
EP 0 474 594 B1

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

10

(5)



15

bedeuten und
 M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet, und die Verbindung der Formel (4') mindestens eine -SO₃M - Gruppe, und mindestens eine von den Gruppen -NH₂ oder -OX oder einen Rest der Formel (5) aufweist, und einen Träger enthält.

20

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

25

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

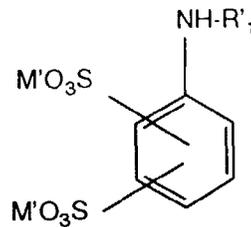
30

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

35

8. Verbindung der Formel

(1')



40

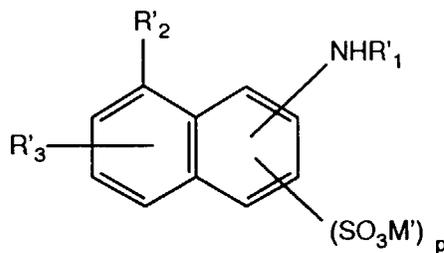
worin R'₁ einen Rest der Formel -(CO)-CH₂-Hal oder einen Rest der Formel -(CO)-CH₂-CH₂-Hal bedeutet,
 worin Hal Halogen und
 M' Wasserstoff oder Alkalimetall bedeuten.

45

9. Verbindung der Formel

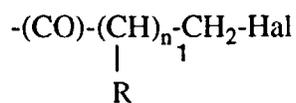
50

(2')



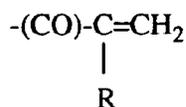
55

worin R'₁ ein Rest der Formel



5

oder der Formel



10

15

ist, worin R, Hal und n_1 die in den Formeln (3') und (4') angegebene Bedeutung haben,

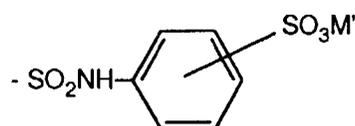
R'_2 Wasserstoff, $\text{SO}_3\text{M}'$ oder einen Rest der Formel $\text{O-X}'$, worin

X' Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl,

p 1 oder 0 und

20

R'_3 Wasserstoff, $\text{SO}_3\text{M}'$ oder einen Rest der Formel



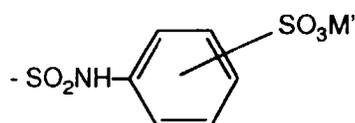
25

bedeutet,

worin M' die in Formel (2') angegebene Bedeutung hat, und die Verbindung der Formel (2') mindestens einen

30

der Reste $\text{O-X}'$ oder



35

aufweist,

wobei, wenn X' Wasserstoff ist, R'_3 $\text{SO}_3\text{M}'$ bedeutet und der NHR_1 -Rest in Formel (2') sich in der 2-Stellung

40

befindet und p 1 bedeutet,

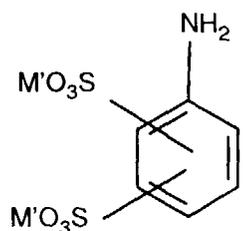
und wenn R'_2 $\text{SO}_3\text{M}'$ bedeutet, R'_3 Wasserstoff und

p 1 bedeutet.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

45

(3'')



50

55

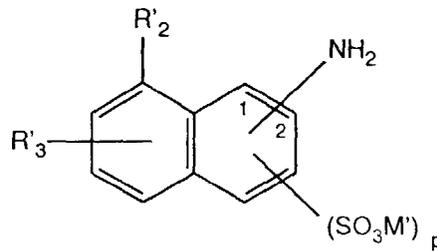
worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet, mit einer Verbindung der Formel $\text{O=C(Cl)-CH}_2\text{-Hal}$ oder der Formel $\text{O=C(Cl)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hal}$, worin Hal Chlor oder Brom bedeutet, umsetzt.

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

5

10

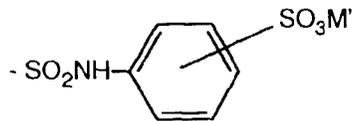
(4'')



15

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

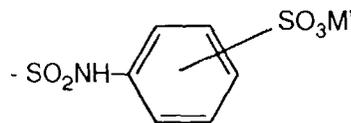
20



25

bedeutet,
worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall ist, und die Verbindung der Formel (4'') mindestens einen der Reste O-
X' oder

30

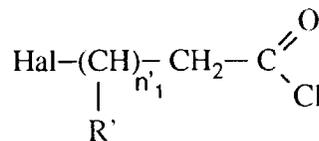


35

aufweist,
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

40

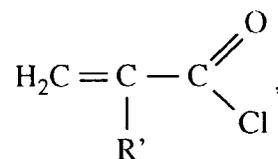
45



50

oder der Formel

55



worin Hal Chlor oder Brom und

R' Wasserstoff, Chlor oder Brom und
n₁ 0 oder 1 bedeuten, umgesetzt.

12. Das gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5 bis 7 gefärbte Fasermaterial.

5

Claims

1. A process for the dyeing of wool or a blend thereof with other fibres using reactive dyes, level in the fibre and in the piece, which comprises using an aqueous liquor which comprises at least one colourless, fibre-reactive compound of the formula

10

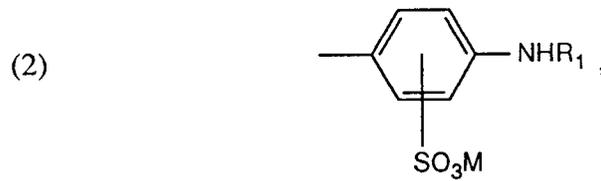


15

in which n is 0 or 1, and if n is 1,

A is a radical of the formula

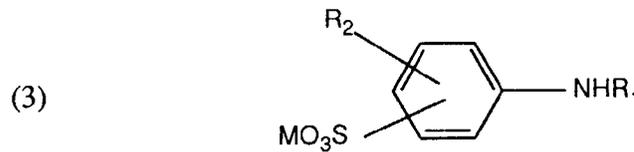
20



25

and B is an alkylene or alkenylene group or a direct bond, or
if n is zero, A is a compound of the formula

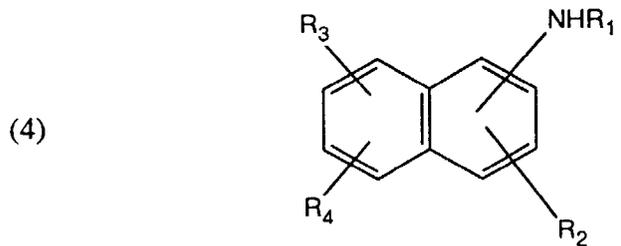
30



35

or of the formula

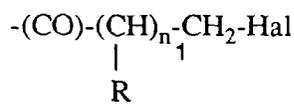
40



45

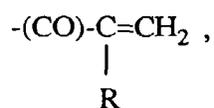
where, in the formulae (1) to (4),
R₁ is a radical of the formula

50



or of the formula

5

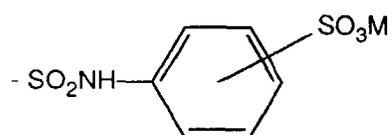


10

in which Hal is halogen, R is hydrogen or halogen, n_1 is 1 or 0,
 R_2 is hydrogen, SO_3M or $-\text{NH}_2$,
 R_3 is hydrogen, SO_3M or a radical of the formula $-\text{OX}$, in which X is hydrogen or C_1 to C_4 alkyl,
 R_4 is hydrogen, SO_3M or a radical of the formula

15

(5)



20

and

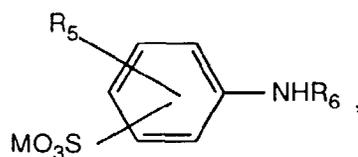
M is hydrogen, an alkali metal or ammonium, and the compound of the formula (4) contains at least one $-\text{SO}_3\text{M}$ group, for dyeing these materials and finishing the dyeing at a pH of 4.0 to 5.0, regardless of the depth of shade.

25

2. A process according to claim 1, wherein a compound of the formula

30

(6)

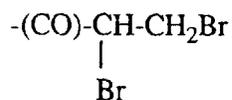


35

in which

R_5 is hydrogen or SO_3M ,
 R_6 is a radical of the formula

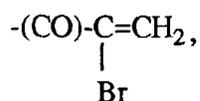
40



45

or of the formula

50



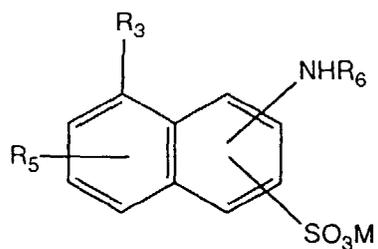
and M is as defined in formula (3), is used as the colourless fibre-reactive compound.

55

3. A process according to any one of claims 1 or 2, wherein a compound of the formula

5

(7)

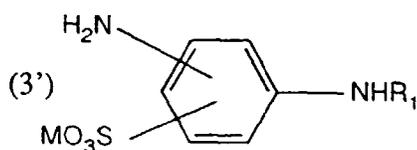


10

in which R₃, R₅, R₆ and M are as defined in formulae (4) and (6) is used as the colourless fibre-reactive compound.

4. A dyeing assistant which comprises at least one colourless fibre-reactive compound of the formula

15

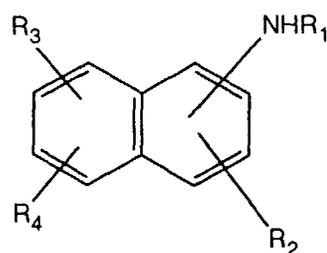


20

or of the formula

25

(4')



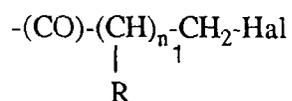
30

35

where, in the formulae (3') and (4'),

R₁ is a radical of the formula

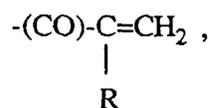
40



45

or of the formula

50



55

in which Hal is halogen, R is hydrogen or halogen, n₁ is 1 or 0,

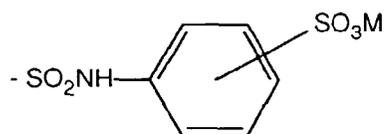
R₂ is hydrogen, SO₃M or -NH₂,

R₃ is hydrogen, SO₃M or a radical of the formula -OX, in which X is hydrogen or C₁ to C₄alkyl,

R₄ is hydrogen, SO₃M or a radical of the formula

5

(5)



10

and M is hydrogen, an alkali metal or ammonium, and the compound of the formula (4') contains at least one -SO₃M group, and at least one of the groups contains -NH₂ or -OX or a radical of the formula (5), and a carrier.

15

5. The use of an assistant according to claim 4 for dyeing wool or a blend thereof with other fibres in the high temperature range.

6. The use of an assistant according to claim 4 for a fibre blend of wool with synthetic fibres for protecting reduction-sensitive dyes against hydrolysis products of the wool.

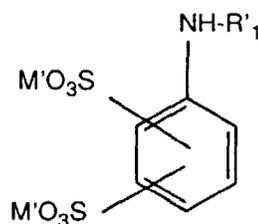
7. The use of an assistant according to claim 4 for soil-repellent treatment of wool fibre material.

20

8. A compound of the formula

25

(1')



30

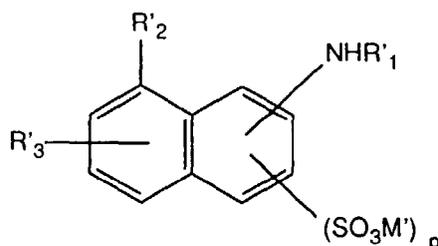
in which R'₁ is a radical of the formula -(CO)-CH₂-Hal or a radical of the formula -(CO)-CH₂-CH₂-Hal, in which Hal is halogen and M' is hydrogen or an alkali metal.

35

9. A compound of the formula

40

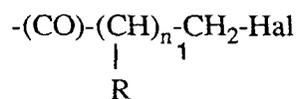
(2')



45

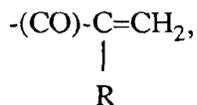
in which R'₁ is a radical of the formula

50



55

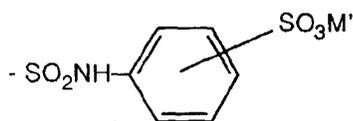
or of the formula



5

in which R, Hal and n_1 are as defined in the formulae (3') and (4'),
 R'_2 is hydrogen, $\text{SO}_3\text{M}'$ or a radical of the formula $\text{O-X}'$, in which X' is hydrogen or C_1 to C_4 alkyl,
 p is 1 or 0 and
 R'_3 is hydrogen, $\text{SO}_3\text{M}'$ or a radical of the formula

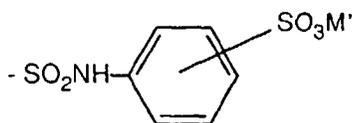
10



15

in which M' is as defined in formula (1'), and the compound of the formula (2') contains at least one of the radicals $\text{O-X}'$ or

20



25

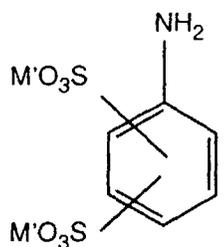
in which, if X' is hydrogen, R'_3 is $\text{SO}_3\text{M}'$ and the NHR_1 radical in formula (2') is in position 2 and p is 1, and if R'_2 is $\text{SO}_3\text{M}'$, R'_3 is hydrogen and p is 1.

30

10. A process for the preparation of a compound according to claim 8, which comprises reacting a compound of the formula

35

(3'')



40

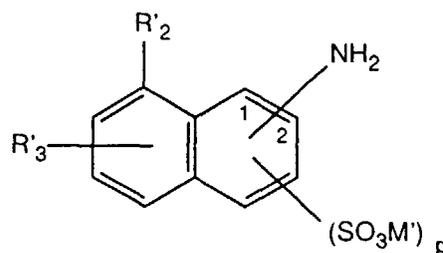
in which M' is hydrogen or an alkali metal, with a compound of the formula $\text{O=C(Cl)-CH}_2\text{-Hal}$ or of the formula $\text{O=C(Cl)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hal}$, in which Hal is chlorine or bromine.

45

11. A process for the preparation of a compound according to claim 9, which comprises reacting a compound of the formula

50

(4'')

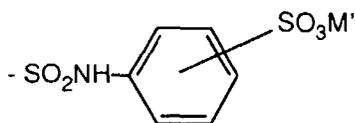


55

EP 0 474 594 B1

in which R'₂ is hydrogen or a radical of the formula O-X', in which X' is hydrogen or C₁- to C₄alkyl,
p is 0 or 1 and
R'₃ is hydrogen, SO₃M' or a radical of the formula

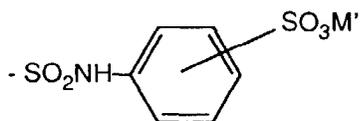
5



10

in which M' is hydrogen or an alkali metal, and the compound of the formula (4'') contains at least one of the radicals O-X' or

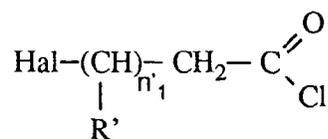
15



20

in which, if X' is hydrogen, R'₃ is SO₃M', the NH₂ radical is in position 2 and p is 1, and if R'₂ is SO₃M', R'₃ is hydrogen and p is 1, with a compound of the formula

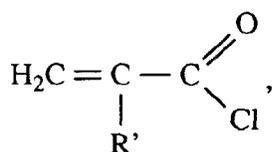
25



30

or of the formula

35



40

in which Hal is chlorine or bromine, R' is hydrogen, chlorine or bromine and n₁ is 0 or 1.

12. The fibre material dyed according to any one of claims 1 to 3 or 5 to 7.

Revendications

45

1. Procédé permettant de teindre à l'unisson, aussi bien dans les fibres qu'en surface, de la laine et des mélanges de laine et d'autres fibres, à l'aide de colorants réactifs, caractérisé en ce que l'on utilise, pour teindre ces matières, un bain aqueux contenant au moins un composé incolore et réactif vis-à-vis des fibres, de formule

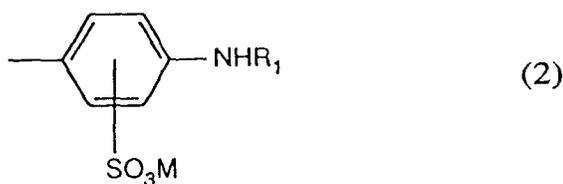
50



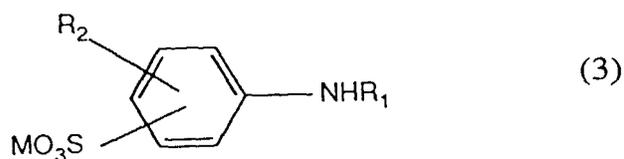
dans laquelle n vaut 0 ou 1 et,

55

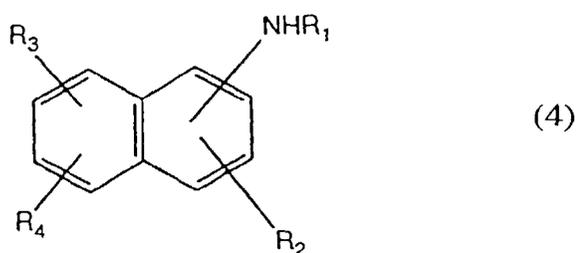
- si n vaut 1, A représente un reste de formule



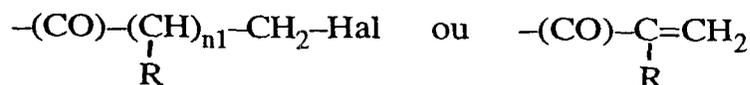
- 10
- et B représente une liaison directe ou un groupe alkylène ou alcénylène, ou bien, si n vaut 0, A représente un composé de formule



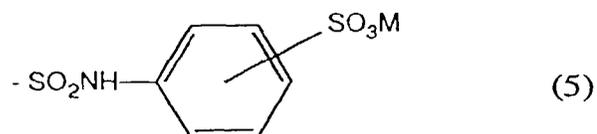
20 ou de formule



- 30
- dans lesquelles formules (1) à (4)
 - R₁ représente un reste de formule



- 40
- où Hal représente un atome d'halogène, R représente un atome d'hydrogène ou d'halogène et n1 vaut 1 ou 0,
 - R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -SO₃M ou -NH₂,
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M ou un reste de formule -OX où X représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
 - R₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M ou un reste de formule



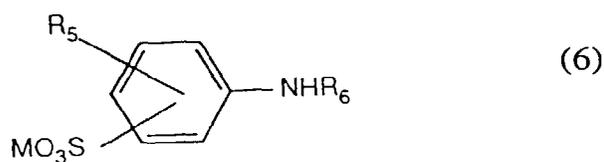
- 50
- et
 - M représente un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium,

55 le composé de formule (4) comportant au moins un groupe -SO₃M, et en ce que l'on achève la teinture, indépendamment de l'intensité de couleur, à un pH de 4,0 à 5,0.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on emploie, en tant que composé incolore et réactif

vis-à-vis des fibres, un composé de formule

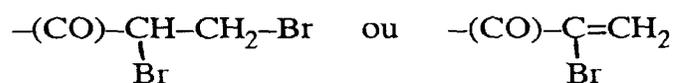
5



10 dans laquelle

- R₅ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -SO₃M,
- R₆ représente un reste de formule

15



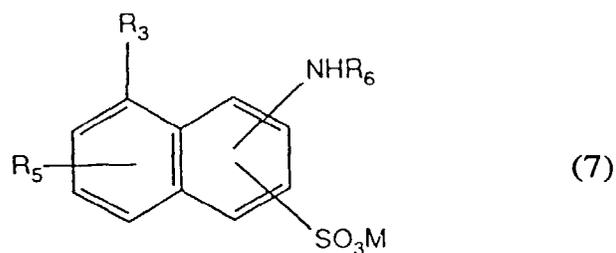
et

- M a la signification indiquée à propos de la formule (3).

20

3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on emploie, en tant que composé incolore et réactif vis-à-vis des fibres, un composé de formule

25

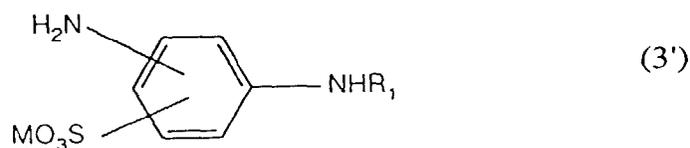


30

35 dans laquelle R₃, R₅, R₆ et M ont les significations indiquées à propos des formules (4) et (6).

4. Adjuvant de teinture qui contient un véhicule et au moins un composé incolore et réactif vis-à-vis des fibres, de formule

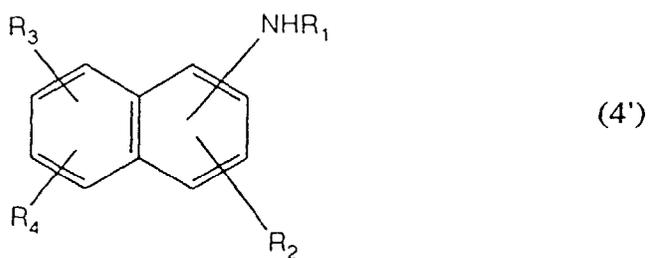
40



45

ou de formule

50

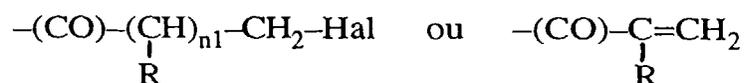


55

dans lesquelles formules (3') et (4')

- R₁ représente un reste de formule

5

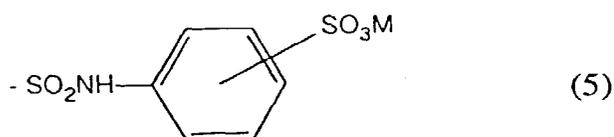


où Hal représente un atome d'halogène, R représente un atome d'hydrogène ou d'halogène et n1 vaut 1 ou 0,

10

- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe -SO₃M ou -NH₂,
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M ou un reste de formule -OX où X représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M ou un reste de formule

15



20

et

- M représente un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium,

25

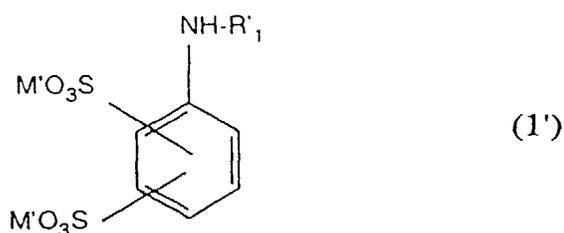
le composé de formule (4') comportant au moins un groupe -SO₃M et au moins un groupe choisi parmi les groupes -NH₂ et -OX et le reste de formule (5).

30

5. Emploi d'un adjuvant conforme à la revendication 4 pour teindre, à haute température, de la laine ou des mélanges de laine et d'autres fibres.
6. Emploi d'un adjuvant conforme à la revendication 4, dans la teinture de mélanges de laine et de fibres synthétiques, pour protéger, contre les produits d'hydrolyse de la laine, des colorants sensibles à la réduction.
7. Emploi d'un adjuvant conforme à la revendication 4 pour effectuer le finissage anti-salissure de matières fibreuses contenant de la laine.
8. Composé de formule

35

40



45

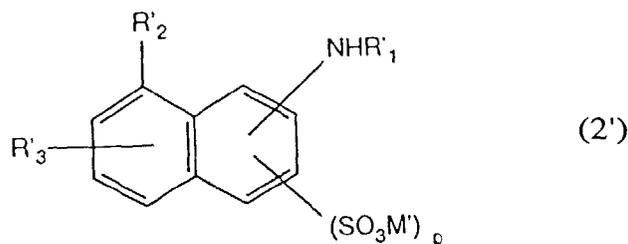
dans laquelle R'₁ représente un reste de formule -(CO)-CH₂-Hal ou un reste de formule -(CO)-CH₂-CH₂-Hal où Hal représente un atome d'halogène, et M' représente un atome d'hydrogène ou de métal alcalin.

50

9. Composé de formule

55

5

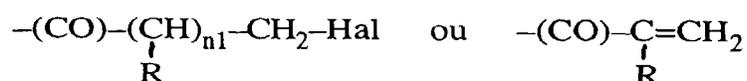


10

dans laquelle

- R₁' représente un reste de formule

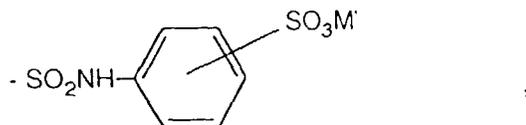
15



20

- où R, Hal et n₁ ont les significations indiquées à propos des formules (3') et (4'),
- R₂' représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M' ou un reste de formule -OX' où X' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
 - p vaut 0 ou 1, et
 - R₃' représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M' ou un reste de formule

25



30

M' ayant la signification indiquée à propos de la formule (1'), et le composé de formule (2') comportant au moins un groupe choisi parmi les restes de formule -OX' ou

35



40

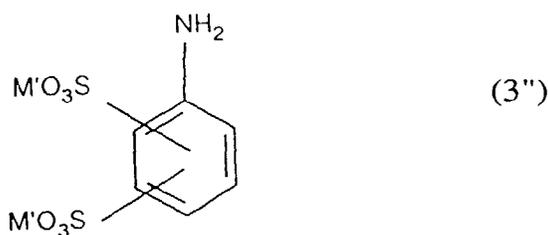
et

45

- si X' représente un atome d'hydrogène, alors R₃' représente un groupe -SO₃M', le reste -NHR₁' se trouve en position 2 dans la formule (2') et p vaut 1, et
- si R₂' représente un groupe -SO₃M', alors R₃' représente un atome d'hydrogène et p vaut 1.

10. Procédé de préparation de composés conformes à la revendication 8, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule

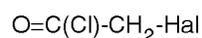
50



55

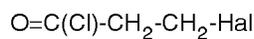
EP 0 474 594 B1

dans laquelle M' représente un atome d'hydrogène ou de métal alcalin, avec un composé de formule



5

ou

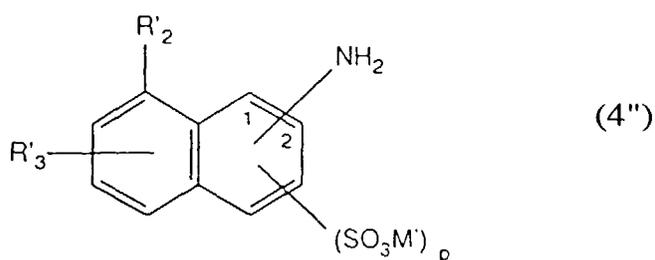


10

où Hal représente un atome de chlore ou de brome.

11. Procédé de préparation de composés conformes à la revendication 9, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule

15



20

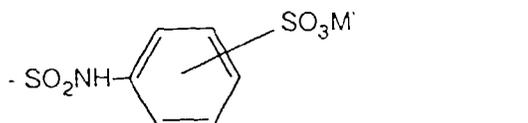
25

dans laquelle

30

- R'₂ représente un atome d'hydrogène ou un reste de formule -OX' où X' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
- p vaut 0 ou 1, et
- R'₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe -SO₃M' ou un reste de formule

35

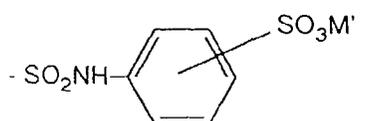


40

où M' représente un atome d'hydrogène ou de métal alcalin,

le composé de formule (4'') comportant au moins un groupe choisi parmi les restes de formule -OX' ou

45



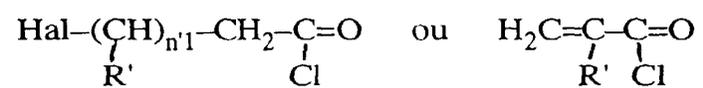
50

et

- si X' représente un atome d'hydrogène, alors R'₃ représente un groupe -SO₃M', le reste -NH₂ se trouve en position 2 et p vaut 1, et
- si R'₂ représente un groupe -SO₃M', alors R'₃ représente un atome d'hydrogène et p vaut 1,

55

avec un composé de formule



5 où Hal représente un atome de chlore ou de brome, R' représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome et n-1 vaut 0 ou 1.

12. Matière fibreuse teinte selon un procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3 et 5 à 7.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55