



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **93810540.0**

⑳ Anmeldetag : **27.07.93**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06P 1/52**, D06P 1/651,  
D06P 3/16, D06P 3/82,  
D06M 16/00, D06P 1/647,  
D06P 1/50, D06P 1/48,  
D06P 1/46

③① Priorität : **06.08.92 CH 2463/92**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**09.02.94 Patentblatt 94/06**

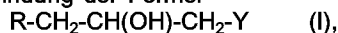
⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

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

⑦② Erfinder : **Ouziel, Philippe**  
**rue des Violettes 74**  
**F-68400 Riedisheim (FR)**  
Erfinder : **Kuhn, Martin, Dr.**  
**Dorneckstrasse 83**  
**CH-4143 Dornach (CH)**

⑤④ **Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



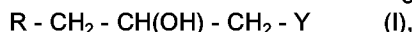
worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen haben, färbt. Nach dem Verfahren sind reibechte egale Färbungen ohne Einbussen an die Wollqualität erhältlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Hochtemperatur-Färben von Wolle oder wollhaltigen Fasermaterialien.

Es ist bekannt, Wolle oder wollhaltige Fasermaterialien in Gegenwart von Hilfsmitteln zu färben, um so Faserschädigungen entgegenzuwirken, welche insbesondere beim Hochtemperatur-Färben auftreten. Viele der bekannten Hilfsmittel enthalten Formaldehyd oder setzen beim Erhitzen Formaldehyd frei, was toxikologisch nicht unbedenklich ist.

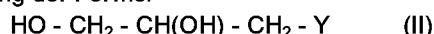
Es wurde nun überraschend ein verbessertes Verfahren zum Hochtemperatur-Färben von wollhaltigen Fasermaterialien gefunden, welches auf der Verwendung einer neuen Klasse von Wollschuttmitteln basiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschuttmittels enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



worin Y Halogen bedeutet, R für Hydroxy oder einen Rest  $R^* - C(O) - O -$  steht und  $R^*$

(Ia) der Rest einer ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäure, worin im Fall einer Di- oder Tricarbonsäure die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der Formel



verestert sind und Y die oben angegebene Bedeutung hat,

(Ib) der Rest eines Homo- oder Copolymerisats aus ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivaten und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren, worin die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II) verestert sind,

(Ic) der Rest eines carboxylgruppenhaltigen, modifizierten Zuckerderivats, worin, sofern dieses mehr als eine Carboxylgruppe aufweist, die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II) verestert sind, oder

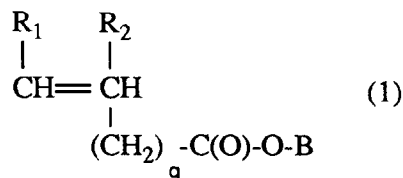
(Id) der Rest einer gesättigten Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentacarbonsäure, worin im Fall einer Di-, Tri-, Tetra- oder Pentacarbonsäure die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II)

verestert sind, ist,

färbt.

Y steht z.B. für Brom und vorzugsweise für Chlor.

Bedeutet R einen Rest  $R^* - C(O) - O -$  und  $R^*$  den Rest einer ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäure gemäss (Ia), so kann die erfindungsgemäss verwendete Verbindung z.B. der Formel



entsprechen, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander z.B. Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Alkyl, oder eine Gruppe  $-(CH_2)_p - COOB$  bedeuten, B z.B. für Wasserstoff, den Rest  $-CH_2 - CH(OH) - CH_2 Y$ , Alkyl, eine Gruppe  $-(CH_2 - CH_2 - O)_x - (CH_2 - CH[CH_3] - O)_y - R_3$  oder für ein Kation steht, p und q unabhängig voneinander je eine Zahl 0 bis 2 bedeuten, x und y unabhängig voneinander je für eine Zahl von 0 bis 250 stehen, wobei die Summe  $(x + y) \geq 1$  ist und  $R_3$  unabhängig die Bedeutung von  $R_1$  hat, mit der Massgabe, dass mindestens einer der im Molekül vorhandenen Substituenten B ein Rest  $-CH_2 - CH(OH) - CH_2 Y$  ist und Y die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Bei  $R_1$  oder etwaigen anderen Substituenten als Halogen handelt es sich z.B. um Brom, Fluor oder insbesondere um Chlor.

Bei  $R_1$  oder etwaigen anderen Substituenten als Alkyl handelt es sich z.B. um  $C_1 - C_4$ -Alkyl. Beispiele sind n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder, vorzugsweise, Methyl oder Ethyl.

p steht vorzugsweise für die Zahl 0 oder 1.

q bedeutet vorzugsweise die Zahl 0.

$R_3$  hat vorzugsweise die Bedeutung Wasserstoff oder Alkyl.

Steht B für ein Kation, so kann dies z.B. ein Alkali- oder Erdalkalikation, z.B.  $Na^+$ ,  $K^+$  oder  $Li^+$ , oder ein quaternäres anorganisches oder organisches Ammoniumkation, z.B.  $NH_4^+$  oder  $NR_4^+$ , worin R gegebenenfalls z.B. durch Hydroxy substituiertes Alkyl ist, sein.

B bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, den Rest  $-CH_2 - CH(OH) - CH_2 Cl$ , Methyl, Ethyl, eine Gruppe  $-(CH_2 - CH_2 - O)_x - (CH_2 - CH[CH_3] - O)_y - R_3$ , worin  $R_3$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, oder ein Kation. Besonders bevorzugt

steht B für Wasserstoff, ein Kation oder insbesondere für den Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Bevorzugte erfindungsgemäss verwendete Carbonsäurederivate gemäss (Ia) sind  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Verbindungen der Formel (1), worin q 0 ist,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Chlor, Methyl, Ethyl,  $-\text{COOB}$  oder  $-\text{CH}_2-\text{COOB}$  bedeuten, B Wasserstoff, ein Kation oder den Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$  darstellt und  $\text{R}_3$  unabhängig die Bedeutung von  $\text{R}_1$  hat, mit der Massgabe, dass mindestens einer der im Molekül vorhandenen Substituenten B ein Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Y}$  ist.

Beispiele für geeignete Carbonsäurereste  $\text{R}^*$  gemäss (Ia) sind die Reste von (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Allyloxyessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl(meth)acrylsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure,  $\alpha$ -Carboxyethylacrylat, Acrylamidoglycolsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxy-butansäure, Allyloxymalonsäure, Allylbernsteinsäure oder Allylmalonsäure, wobei weitere im Molekül vorhandene Carboxylgruppen jeweils mit einer Verbindung der zuvor angegebenen Formel (II) verestert vorliegen können. Besonders bevorzugt steht  $\text{R}^*$  als ethylenisch ungesättigter Carbonsäurerest für den Rest von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, wobei eine zweite im Molekül vorhandene Carboxylgruppe gegebenenfalls mit einer Verbindung der zuvor angegebenen

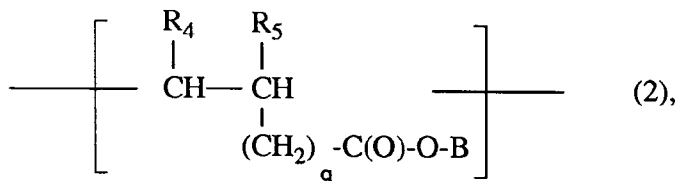
Formel (II) verestert ist.

Bedeutet R einen Rest  $\text{R}^*-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$  und  $\text{R}^*$  den Rest eines Homo- oder Copolymerisats gemäss (Ib), so steht  $\text{R}^*$  z.B. für den Rest eines Homo- oder Copolymerisats, welches aus einer oder mehreren der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivate und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut und teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der zuvor angegebenen Formel (II) verestert ist.

Geeignete copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere sind z.B. Ester, Amide oder Nitrile von ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethyl- oder ethylester, Methacrylsäuremethyl- oder ethylester, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylate, Hydroxybutyl(meth)acrylate, Dimethylaminoethyl(meth)-acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkyl-(meth)acrylamide, Acrylnitril oder Methacrylnitril. Eine weitere Gruppe von geeigneten Comonomeren umfasst Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppe enthaltende Monomere, z.B. (Meth)Allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethansulfonsäure, 3-Sulfopropyl(meth)acrylate, 3-Sulfopropylitaconate, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonat, Allylphosphonat und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure. Ausserdem eignen sich als Monomere N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinylimidazolin, Methylvinylketon, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Styrol, Olefine mit z.B. 2 bis 10 C-Atomen wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Hexen, Diisobuten und Vinylalkylether wie Methylvinylether, Ethylvinylether, Dimethoxyethylen, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Hexylvinylether oder Octylvinylether, sowie Mischungen der genannten Monomere.

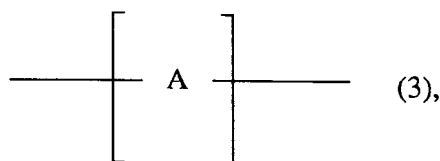
Die  $\text{R}^*$  zugrunde liegenden Homo- und Copolymerisate weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 100 bis 1000000, besonders bevorzugt von 500 bis 50000 und insbesondere bevorzugt von 500 bis 5000, auf.

Bei den erfindungsgemäss verwendeten Homo- oder Copolymerisaten gemäss (Ib) handelt es sich z.B. Polymere enthaltend Strukturelemente der Formel



worin B und q unabhängig je die zuvor angegebene Bedeutung haben und  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander je die Bedeutung von  $\text{R}_1$  haben, und gegebenenfalls

Strukturelemente der Formel



worin A der Rest eines der zuvor genannten copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomere ist.

Hierbei gelten für B die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen und für R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig die zuvor für R<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen; q steht bevorzugt für die Zahl 0.

Bevorzugt sind Homo- und Copolymerisate aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivaten und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren, worin 5-100 %, vorzugsweise 10-85% und besonders bevorzugt 10-40 % der vorhandenen Carboxylgruppen in Form des 2-Hydroxy-3-chlorpropylesters und die verbleibenden Carboxylgruppen in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylesters oder, vorzugsweise, in Form der freien Säure oder eines ihrer Salze vorliegen. Insbesondere bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate auf der Basis von Acrylsäure oder Maleinsäure.

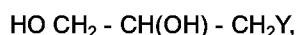
Bedeutet R einen Rest der Formel R\*-C(O)-O- und R\* den Rest eines modifizierten Zuckerderivats gemäss (Ic), so steht R\* z.B. für den Rest eines carboxylgruppenhaltigen Mono-, Di-, Tri-, Oligo- oder Polysaccharids. Beispiele für solche Saccharide sind Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, oxidierte Zuckerderivate, Umsetzungsprodukte eines Kohlehydratmaterials mit einer α,β-ungesättigten Dicarbonsäure, wie sie z.B. aus der DE-A 2,439,155 bekannt sind, oder Alkylmono- und Alkylpolyglucosidethercarboxylate, wie sie z.B. aus der EP-A 0 457 155 bekannt sind; die genannten Saccharide sind hierbei jeweils teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der zuvor angegebenen Formel (II) verestert.

Bedeutet R einen Rest R\*-C(O)-O- und R\* den Rest einer gesättigten Carbonsäure gemäss (Id), so weist die zugrunde liegende Carbonsäure z.B. ein Molekulargewicht von 46 bis 50000 und vorzugsweise 60 bis 5000 auf.

Beispiele für gesättigte Carbonsäuren, die dem Rest R\* zugrunde liegen können, sind z.B. gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Propionsäure oder Bernsteinsäure, Isoderindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure, Hydroxycarbonsäuren, z.B. Äpfelsäure, Citronensäure, Hydroxycitronensäure, Milchsäure, Tartronsäure, Weinsäure, Aminosäurederivate, z.B. Asparaginsäure, β-Alanin, Glutaminsäure, Polyasparaginsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure oder deren Derivate, wie sie z.B. in der US-A 4 983 315 beschrieben sind, Oligo- oder Polyglycerinethercarboxylate, wie sie z.B. aus der DE-A 4 014 202 bekannt sind, oder Glycerinderivate, wie sie z.B. aus der US-A 4 639 325 bekannt sind.

R\* steht als Rest einer gesättigten Carbonsäure bevorzugt für den Rest einer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Mono- oder Dicarbonsäure, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxycarbonsäure oder Hydroxyiminodibernsteinsäure und besonders bevorzugt für den Rest einer gesättigten C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dicarbonsäure oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxycarbonsäure.

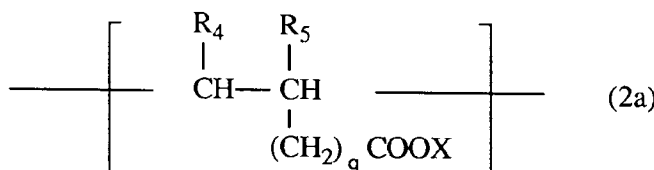
Die Dirole der Formel



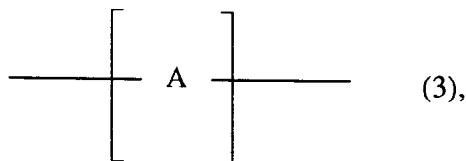
die ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivate gemäss (Ia) sowie die Polymere gemäss (Ib) sind z.B. aus DE-OS 2,424,892 bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Die Polymere gemäss (Ib) können z.B. durch (Co)Polymerisieren der entsprechenden Monomere, die z.B. der zuvor angegebenen Formel (1) entsprechen, in an sich bekannter Weise erhalten werden. Gegebenenfalls werden die Monomere der Formel (1) mit weiteren Monomeren, z.B. solchen, die dem Rest A zugrunde liegen, copolymerisiert.

Die Polymere gemäss (Ib) können vorteilhaft erhalten werden, indem man ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend z.B. Strukturelemente der Formel



und gegebenenfalls Strukturelemente der Formel



5

worin für  $R_4$ ,  $R_5$ , A und q jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten und X für Wasserstoff oder ein Kation steht, mit einem Epihalogenohydrin, vorzugsweise Epibromhydrin oder insbesondere Epichlorhydrin, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Als Katalysator verwendet man tertiäre Amine, quaternären Ammoniumsalze oder, bevorzugt, Metallsalze wie NaCl, KCl und LiCl. Man führt die Reaktion z.B. im wässrigen Medium oder in einem aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel bestehenden Medium aus und verwendet Temperaturen von z.B. 50-100°C und vorzugsweise 70-90°C. Vorzugsweise verwendet man für die Reaktion ein (Co)Polymerisat aus einer oder mehreren der zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren ohne freie Säurefunktion, und setzt dieses mit einem Epihalogenohydrin um; hierbei ist der Einsatz eines Ueberschusses an Epihalogenohydrin bevorzugt, jedoch kann durch Variierung der molaren Mengen der Veresterungsgrad beeinflusst werden. Das bei der Reaktion entstehende Dihalogenopropanol und 3-Halogeno-1,2-dihydroxypropan kann in üblicher Weise, z.B. durch azeotrope Destillation, abgetrennt werden; es ist jedoch bevorzugt, das nach der destillativen Entfernung des Dihalogenopropanols erhaltene Gemisch aus Polymer gemäss (Ib) und Diol der Formel (I), worin R Hydroxy ist, nach entsprechender Aufarbeitung und/oder Formulierung direkt als Wollschutzmittel zu verwenden.

Die modifizierten Zuckerderivate gemäss (Ic) können analog zu den Polymeren gemäss (Ib) durch Umsetzung der bekannten carboxylgruppenhaltigen modifizierten Zuckerderivate mit einem Epihalogenohydrin erhalten werden.

Die Carbonsäurederivate gemäss (Id) können analog zu den Verbindungen gemäss (Ia) erhalten werden.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Wollschutzmittel können eine oder mehrere der Verbindungen der Formel (I) enthalten. Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen

(aI) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend als alleinige Wirksubstanz das Diol der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$ ;

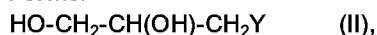
(aII) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1), worin B für den Rest  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$  steht, als Wirksubstanz;

(aIII) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend ein Homo- oder Copolymer, welches aus Strukturelementen der zuvor angegebenen Formel (2) und gegebenenfalls Strukturelementen der Formel (3) aufgebaut ist, und worin 5-100 %, vorzugsweise 10-85% und besonders bevorzugt 10-40 % der vorhandenen Carboxylgruppen in Form des 2-Hydroxy-3-chlorpropylesters und die verbleibenden Carboxylgruppen in Form eines  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylesters}$  oder in Form der freien Säure oder eines ihrer Salze vorliegen, als Wirksubstanz;

(aIV) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend ein Gemisch aus dem Diol der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$  und einem Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der Formel (2), worin B den Rest  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$  bedeutet;

(aV) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend ein Gemisch aus dem Diol der Formel  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$  und einer Verbindung der zuvor angegebenen Formel (I), worin Y Chlor ist, R für einen Rest  $\text{R}^*\text{-C(O)-O-}$  steht und  $\text{R}^*$  den Rest einer gesättigten  $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Mono-}$  oder  $\text{Dicarbonsäure}$  bedeutet.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend ein Diol der Formel



worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat und insbesondere für Chlor steht, und weitere Verbindungen, die keinen Rest der Formel  $-\text{O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Y}$  aufweisen. Als solche Verbindungen ohne Rest  $-\text{O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Y}$  seien z.B. genannt

(a) ethylenisch ungesättigte Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivate,

(b) Homo- oder Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivaten und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren,

(c) carboxylgruppenhaltige, modifizierte Zuckerderivate,

(d) gesättigte Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentacarbonsäurederivate oder

(e) Salze von Mineralsäuren.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäurederivate gemäss (a) entsprechen z.B. der zuvor angegebenen Formel (1), worin B Wasserstoff, Alkyl, eine Gruppe  $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_x\text{-(CH}_2\text{-CH[CH}_3\text{]-O})_y\text{-R}_3$  oder ein Kat-

ion bedeutet und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $x$  und  $y$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für bevorzugte Carbonsäurederivate gemäss (a) sind Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinyllessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Allyloxyessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl(meth)acrylsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure,  $\alpha$ -Carboxyethylacrylat, Acrylamidoglycolsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxy-butansäure, Allyloxymalonsäure, Allylbernsteinsäure, Allylmalonsäure oder insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Beispiele für geeignete Homo- oder Copolymerisate gemäss (b) sind Homo- oder Copolymerisate, die aus einem oder mehreren der oben genannten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivate und gegebenenfalls einem oder mehreren der zuvor genannten copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomere aufgebaut sind. Bevorzugt sind hierbei Homo- oder Copolymere auf Basis von (Meth)acrylsäure oder Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von z.B. 500 bis 5000.

Beispiele für modifizierte Zuckerderivats gemäss (c) sind Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, oxidierte Zuckerderivate, Umsetzungsprodukte aus einem Kohlehydratmaterial, einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäure und einem Erdalkalimetallhydroxid, wie sie z.B. aus der DE-A 2,439,155 bekannt sind, oder Alkylmono- und Alkylpolyglucosidethercarboxylate, wie sie z.B. aus der EP-A 0 457 155 bekannt sind.

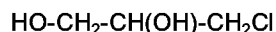
Beispiele für geeignete gesättigte Carbonsäurederivate gemäss (d) sind gesättigte  $C_1$ - $C_{20}$ -Mono- oder Dicarbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Propionsäure oder Bernsteinsäure, Isoderindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure, Hydroxycarbonsäuren, z.B. Aepfelsäure, Citronensäure, Hydroxycitronensäure, Milchsäure, Tartronsäure, Weinsäure, Aminosäurederivate, z.B. Asparaginsäure,  $\beta$ -Alanin, Glutaminsäure, Polyasparaginsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure oder deren Derivate, wie sie z.B. in der US-A 4 983 315 beschrieben sind, Oligo- oder Polyglycerinethercarboxylate, wie sie z.B. aus der DE-A 4 014 202 bekannt sind, oder Glycerinderivate, wie sie z.B. aus der US-A 4 639 325 bekannt sind, sowie deren Salze.

Man verwendet als gesättigte Carbonsäurederivate (d) bevorzugt gesättigte  $C_2$ - $C_{10}$ -Mono- oder Dicarbonsäuren,  $C_2$ - $C_{10}$ -Hydroxycarbonsäuren oder Hydroxyiminodibernsteinsäure, sowie deren Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze und insbesondere bevorzugt eine  $C_2$ - $C_4$ -Mono- oder Dicarbonsäure oder eine  $C_3$ - $C_5$ -Hydroxycarbonsäure. Beispiele für insbesondere bevorzugte Carbonsäurederivate (d) sind Aepfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propionsäure oder Bernsteinsäure.

Beispiele für geeignete Salze von Mineralsäuren (e) sind Erdalkali-, Alkali- oder Ammoniumsalze von Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Man verwendet vorzugsweise Alkalimetallsalze der Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, z.B. Natrium-, Kalium- oder Lithiumchlorid, -sulfat oder -phosphat.

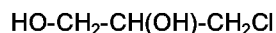
Insbesondere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen

(bI) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



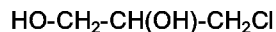
und eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Hydroxycarbonsäure;

(bII) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



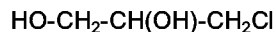
und eine gesättigte  $C_2$ - $C_{10}$ -Mono- oder Dicarbonsäure;

(bIII) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



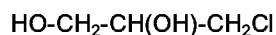
und Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure;

(bIV) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



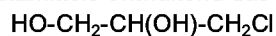
und ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der zuvor angegebenen Formel (2), worin B Wasserstoff oder ein Kation bedeutet;

(bV) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



und ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von (Meth)acrylsäure oder Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000;

(bVI) die Verwendung eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel



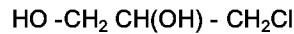
und ein Erdalkali-, Alkali- oder Ammoniumsalz der Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Verwendet man als Wollschuttmittel ein Gemisch aus einem Diol der Formel (II) und weiteren Verbindungen z.B. ein Gemisch gemäss (aIV), (aV) oder (bI) - (bVI), so werden die Komponenten vorteilhaft in einem Gewichtsverhältnis Diol:übrige Verbindungen von 5:95 bis 80:20, vorzugsweise 5:95 bis 50:50, insbesondere bevorzugt 5:95 bis 30:70 und besonders bevorzugt von 10:90 bis 30:70, eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet man als Wollschuttmittel eine wässrige Lösung enthaltend  $\leq 10$  Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-%, eines Diols der Formel (II) und gegebenenfalls 30 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formulierung, einer weiteren Verbindung z.B. gemäss (aIV), (aV) oder (bI) - (bVI).

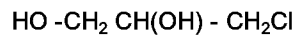
Man geht im allgemeinen so vor, dass man das wollhaltige Fasermaterial in Gegenwart von z.B. 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, einer oder mehrerer erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (I) färbt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel



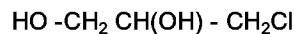
färbt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel



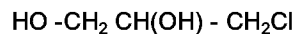
und ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der zuvor angegebenen Formel (2), worin B Wasserstoff oder ein Kation und  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten und q für die Zahl 0 steht, im Gewichtsverhältnis von Diol: Polymer 5:95 bis 30:70 und vorzugsweise 10:90 bis 30:70 färbt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel



und ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der zuvor angegebenen Formel (2), worin B ein Rest  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$  bedeuten und q für die Zahl 0 steht, im Gewichtsverhältnis Diol: Polymer von 5:95 bis 30:70 und vorzugsweise 10:90 bis 30:70 färbt.

Eine insbesondere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel



und eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Hydroxycarbonsäure, eine gesättigte  $C_2$ - $C_{10}$ -Mono- oder Dicarbonsäure oder ein Erdalkali-, Alkali- oder Ammoniumsalz der Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure im Gewichtsverhältnis Diol: Hydroxycarbonsäure, Carbonsäure oder Mineralsalz von 5:95 bis 30:70 und vorzugsweise 10:90 bis 30:70 färbt.

Bei dem wollhaltigen Fasermaterial kann es sich um Wolle allein oder um Mischungen aus z.B. Wolle/Polyamid oder Wolle/Polyester handeln. Dabei werden Gemische aus Wolle und synthetischem Polyamid vorzugsweise mit anionischen Farbstoffen und Gemische aus Wolle und Polyesterfasern vorzugsweise mit Dispersions- und anionischen Farbstoffen gefärbt. Geeignete anionische Farbstoffe und Dispersionsfarbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Das Fasermaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsstadien vorliegen, z.B. in Form von Garnen, Flocken, Kammzug, Maschenware, wie Strickware oder Gewirke, als Faservliesstoff oder vorzugsweise als Gewebe.

Bei den Mischfasermaterialien handelt es sich vorzugsweise um Fasermischungen aus Wolle und Polyester, die in der Regel in einem Teilverhältnis von 20 bis 50 Gewichtsteilen Wolle zu 80-50 Gewichtsteilen Polyester vorliegen. Die für das Verfahren bevorzugten Fasermischungen enthalten 45 Teile Wolle und 55 Teile Polyesterfasern.

Das Flottenverhältnis kann beim erfindungsgemässen Verfahren innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden; es beträgt z.B. 1:1 bis 1:100 und vorzugsweise 1:10 bis 1:50.

Das Färbebad kann neben dem Farbstoff, Wasser und dem Wollhilfsmittel weitere übliche Zusätze enthalten. Zu erwähnen sind z.B. Mineralsäuren, organische Säuren und/oder deren Salze, die der Einstellung des pH-Werts des Färbebads dienen, weiterhin Elektrolyte, Egalisier-, Netz- und Entschäumungsmittel sowie, falls es sich um das Färben von Wolle/Polyester-Gemischen handelt, Carrier und/oder Dispergiermittel.

Das Färbebad weist einen pH-Wert von z.B. 4 bis 6,5 und vorzugsweise von 5,2 bis 5,8 auf. Das erfin-

dungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von z.B. 60 bis 130°C durchgeführt.

Wenn das zu färbende Material Wolle allein ist, erfolgt die Färbung zweckmässig nach dem Ausziehverfahren, z.B. bei einer Temperatur im Bereich 60 bis 106°C, vorzugsweise 95 bis 98°C. Die Färbedauer kann in Abhängigkeit von den Erfordernissen variieren, beträgt jedoch vorzugsweise 60-120 Minuten.

5 Die Färbungen der Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien erfolgen mit Vorteil einbadig aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Man färbt vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen, druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, zweckmässig zwischen 110 und 125°C und vorzugsweise bei 118-120°C und gegebenenfalls unter Druck.

10 Die Mischfasermaterialien können auch nach dem üblichen Carrier-Färbeverfahren bei Temperaturen unter 106°C, z.B. im Temperaturbereich von 75 bis 98°C in Gegenwart eines oder mehrerer Carrier gefärbt werden.

Das Färben der Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut zuerst mit dem Wollschutzmittel und gegebenenfalls dem Carrier behandelt und anschliessend färbt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut gleichzeitig mit dem Wollschutzmittel, den Farbstoffen und gegebenenfalls Hilfsmitteln behandelt. Vorzugsweise geht man mit dem Textilmischfasermaterial in eine Flotte ein, die das Wollschutzmittel und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält und eine Temperatur von 40-50°C aufweist, und behandelt das Material 5 bis 15 Minuten bei dieser Temperatur. Danach erhöht man die Temperatur auf ca. 60 bis 70°C, gibt den Farbstoff zu, erhitzt langsam auf die Färbetemperatur und färbt dann ca. 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 45 Minuten, bei dieser Temperatur. Am Schluss wird die Flotte auf etwa 60°C abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich aufgearbeitet.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens ist es möglich, Wolle oder insbesondere Wolle/Polyester-Fasergemische bei hoher Temperatur unter einwandfreiem Schutz des Wollanteils, d.h. unter Erhaltung der wichtigen, fasertechnologischen Eigenschaften der Wolle, wie Reissfestigkeit, Berstbeständigkeit und Dehnung, zu färben. Hervorzuheben ist weiterhin, dass der Polyesteranteil bei Mischgeweben keine Angilbung zeigt.

25 Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozente.

#### Herstellung der Homo- und Copolymerisate

30 Beispiel 1: In einem Sulfierkolben werden 87,5 Teile hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid (0,5 COOH-Aequivalente, Molgewicht 500-2000, z.B. Belclene® 200), 80 Teile Wasser und 3 Teile NaCl vorgelegt. Nach Zugabe von 31 Teilen Epichlorhydrin erhitzt man ca. 1 Stunde auf 80-85°C, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung (pH ca.6,8). Ueberschüssiges Epichlorhydrin und während der Reaktion gebildetes Dichlorpropanol werden anschliessend azeotrop abdestilliert. Es wird auf eine Trockengehaltskonzentration von 50 % eingestellt und das Produkt ist ein Gemisch aus 35% Polymer, 15% 3-Chlor-1,2-propandiol und 50% Wasser.

35 Beispiel 2: In einem geeigneten Reaktionsgefäss werden 107 Teile eines Terpolymers aus Acrylester, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid (0,6 COOH-Aequivalente, z.B. Belclene® 283), 90 Teile Wasser und 4 Teile NaCl vorgelegt. Nach Zugabe von 90 Teilen Epichlorhydrin erhitzt man ca. 1 Stunde auf 80-85°C, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung (pH ca.6,8). Ueberschüssiges Epichlorhydrin und während der Reaktion gebildetes Dichlorpropanol werden anschliessend azeotrop abdestilliert. Das Produkt wird so eingestellt, dass es 25% Polymer, 25% 3-Chlor-1,2-propandiol und 50% Wasser enthält.

40 Beispiel 3: In einem geeigneten Reaktionsgefäss werden 41,6 Teile eines Copolymers aus Acrylsäure und Maleinsäure (0,3 Säure-Aequivalente, z.B. Sokalan® 12 S), 10 Teile Wasser und 1,8 Teile NaCl vorgelegt. Nach Zugabe von 39,3 Teilen Epichlorhydrin erhitzt man ca. 90 Minuten auf 80-85°C, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung (pH ca.6,8). Ueberschüssiges Epichlorhydrin und während der Reaktion gebildetes Dichlorpropanol werden anschliessend azeotrop abdestilliert. Das Produkt wird so eingestellt, dass es 35% Polymer, 15% 3-Chlor-1,2-propandiol und 50% Wasser enthält.

50 Beispiel 4: Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch als Polymer ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure (Molgewicht ca. 50000, z.B. Sokalan® CP 7), und fällt das nach der Umsetzung mit Epichlorhydrin erhaltene polymere Produkt in Ethanol aus und isoliert es. Es handelt sich um ein Polycarbonsäurederivat, worin 30% der vorhandenen Carboxylgruppen in Form des 2-Hydroxy-3-chlorpropylesters und die verbleibenden 70% in Form der freien Säure bzw. deren Natriumsalz vorliegen.

55 Beispiel 5: Es wird eine 40%ige Lösung eines Terpolymers aus Acrylester, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid (0,6 COOH-Aequivalente, z.B. Belclene® 283) hergestellt und diese mit Natriumhydroxidlösung in etwa neutralisiert (pH ca. 6,8). 85 Teile dieser Polymerlösung werden mit 15 Teilen einer wässrigen Lösung ent-



haltend 40 Gew.-% 3-Chlor-1,2-propandiol gemischt und homogen gerührt.

Beispiel 6: In einem Sulfierkolben werden 890,4 g eines oxidierten Oligosaccharids (0,8 COOH-Aequivalente, Molekulargewicht 500-3000) durch Zugabe von 800 ml 1N Salzsäure auf pH 1,1 gebracht. Nach der Zugabe von 162,8 g Epichlorhydrin erhitzt man so lange auf 80 - 85°C, bis ca. 90 % der Carboxylgruppen

5

ausreagiert haben (ca. 2 Stunden), lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisiert das Reaktionsgemisch. Anschliessend werden überschüssiges Epichlorhydrin und während der Reaktion gebildetes Dichlorpropanol azeotrop abdestilliert und die verbleibende Lösung so eingestellt, dass sie 34 Gew.-% Zuckerderivat, 16 Gew.-% 3-Chlor-1,2-propandiol und 50 Gew.-% Wasser enthält.

10

Beispiel 7: 80 Teile einer 15 %igen wässrigen Carboxymethylstärke-Lösung (Brookfield-Viskosität einer 10%igen Lösung bei 85°C ca. 60 Cps mit Spindel 1, z.B. Emsize® 60 der Firma Emsland-Stärke) werden mit 20 Teilen einer 15 %igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung gemischt.

Beispiel 8: 80 Teile einer 50%igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel  $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{-CH}(\text{COOH})\text{-O-CH}_2\text{-CH[O-CH}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH]}\text{-CH}_2\text{-O-CH}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$  mit pH 8 (Herstellung gemäss US-A 4 639 325) werden mit 20 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

15

Beispiel 9: 85 Teile einer 50%igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel  $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{-CH}(\text{COOH})\text{-NH-CO-CH}_2\text{-NH-CH}(\text{COOH})\text{-CH}_2(\text{COOH})$  mit pH 7 (Herstellung gemäss US-A 4 983 315) werden mit 15 Teilen einer wässrigen 50%igen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

Beispiel 10: 85 Teile einer 50%igen Essigsäurelösung mit pH 3 werden mit 15 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

20

Beispiel 11: 75 Teile einer 30%igen Bernsteinsäurelösung mit pH 5,5 werden mit 25 Teilen einer 30%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

Beispiel 12: 85 Teile einer 50%igen Äpfelsäurelösung mit pH 6 werden mit 15 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

25

Beispiel 13: 82 Teile einer 50%igen Milchsäurelösung mit pH 4 werden mit 18 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

Beispiel 14: 85 Teile einer 50%igen N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäurelösung mit pH 6,5 werden mit 15 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

Beispiel 15: 80 Teile einer 50%igen Polyasparaginsäurelösung (Molekulargewicht ca. 3000) mit pH 6,5 werden mit 20 Teilen einer 50%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

30

Beispiel 16: 57,6 g Citronensäure, 55,5 g Epichlorhydrin und 0,5 g Benzyltributylammoniumbromid werden in einem Sulfierkolben vorgelegt, ca. 4,5 Stunden auf 80°C erwärmt und dann im Vakuum getrocknet. Die Lösung wird anschliessend auf einen Trockengehalt von 50 % eingestellt.

Beispiel 17: 69,7 g Maleinsäure, 2,6 g Eisen-III-chlorid und 100 ml Chloroform werden in einem Sulfierkolben vorgelegt. Die Suspension wird unter Rühren auf 60°C erhitzt und dann innerhalb von ca. 2 Stunden 111 g Epichlorhydrin bei 60 bis 70°C zugetropft. Man lässt ca. 20 Stunden bei 60 bis 65°C weiterrühren, verdünnt dann die Reaktionslösung durch Zugabe von Wasser und stellt den pH auf ca. 6 ein. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert und anschliessend im Vakuum getrocknet.

35

Beispiel 18: 75 Teile einer 35%igen Schwefelsäurelösung, die zuvor mit Natriumhydroxidlösung auf pH 3,3 eingestellt worden ist, werden mit 25 Teilen einer 35%igen wässrigen 3-Chlor-1,2-propandiol-Lösung homogen gemischt.

40

#### Färbebeispiele

Beispiel 19: 100 Teile eines Mischgewebes, bestehend aus 55 % Polyester und 45 % Wolle, werden in einem Zirkulationsapparat mit einer Flotte, die

45

2,0 Teile einer wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1,

0,5 Teile eines sulfatierten Fettaminpolyglycoethers,

1,0 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittelgemisches (auf Basis carbonsäure- und phosphorsäure-aromatischer Verbindungen) und

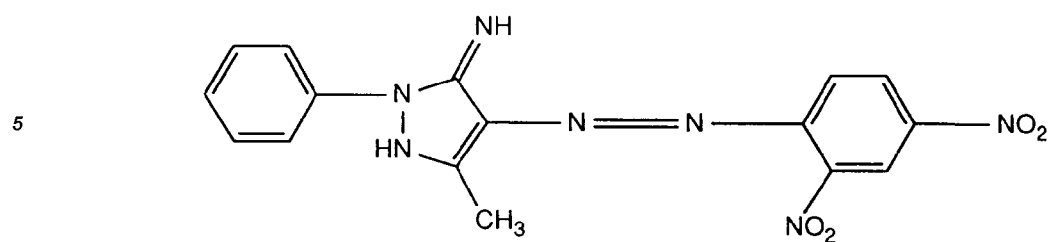
50

2,0 Teile Natriumacetat

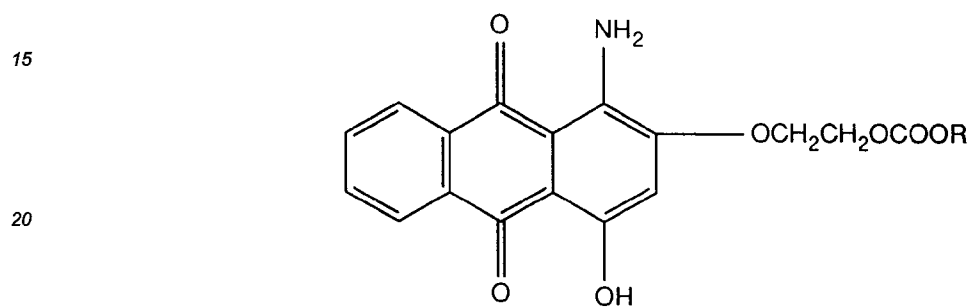
in 1200 Teilen Wasser enthält und mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt ist, 5 min. bei 40°C vorbehandelt. Darauf wird die Flotte innerhalb von 30 Minuten auf 120°C erhitzt, wobei bei 70°C 2,0 Teile der Farbstoffmischung bestehend aus

1,6 Gew.-% Farbstoff der Formel

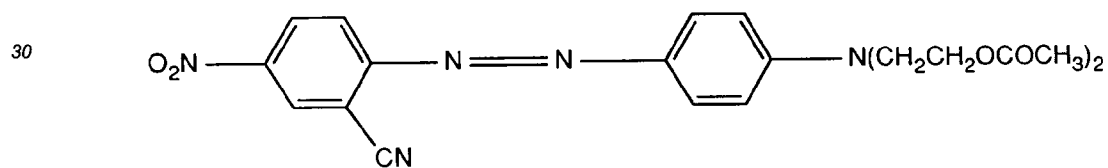
55



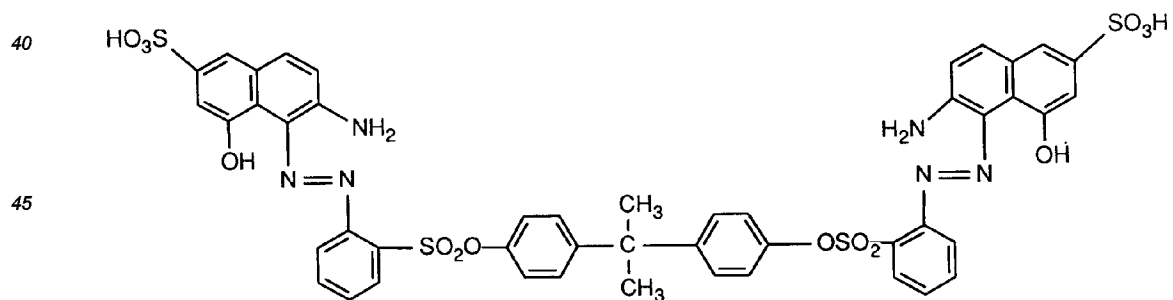
60 Gew.-% Farbstoff der Formel



25 (R = 50% -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> + 50% -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
5,0 Gew.-% Farbstoff der Formel

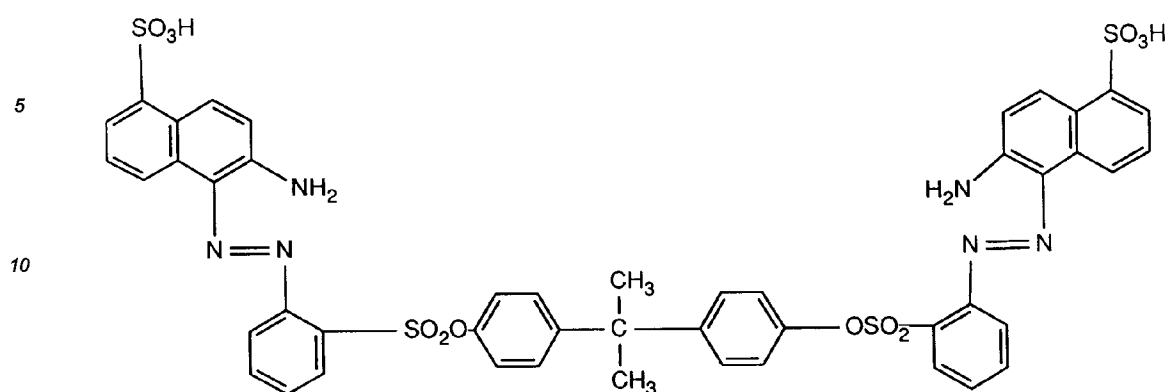


4,0 Teile Farbstoff der Formel

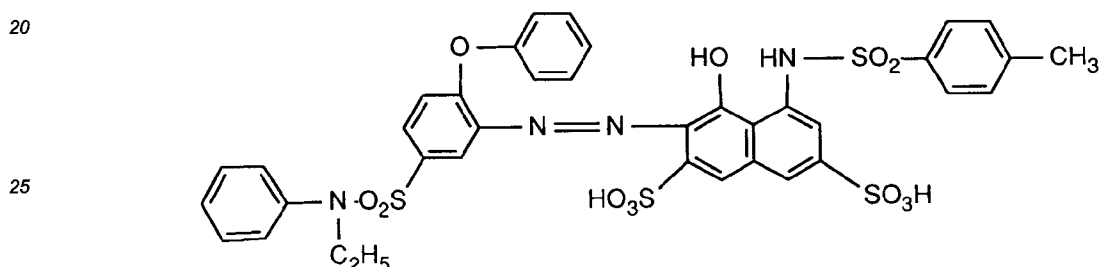


50 3,3 Teile Farbstoff der Formel

55



15,0 Teile Farbstoff der Formel



und 10 Teile Natriumsulfat

der Flotte zugefügt werden. Darauf färbt man 40 min. bei 120°C und kühlt anschliessend die Färbeflotte auf 60°C ab. Darauf wird die übliche Nachwäsche durchgeführt. Man erhält eine reibechte, egale, rote Ton-in-Ton Färbung ohne Einbusse der Wollqualität.

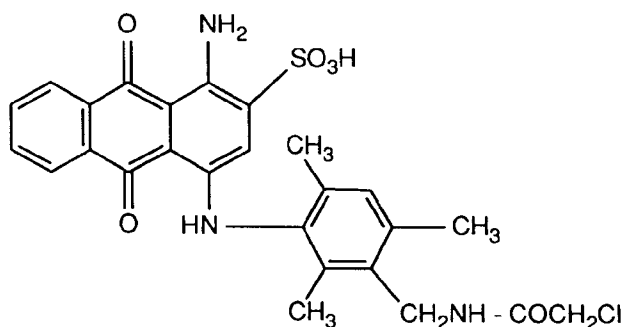
Verwendet man anstelle der wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1

- (a) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 2,
- (b) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 3,
- (c) 1,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 4,
- (d) 2,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 5,
- (e) 0,4 Teile 2-Hydroxy-3-chlor-propylacrylat,
- (f) 1 Teil 3-Chlor-1,2-propandiol,
- (g) 3,3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 6,
- (h) 9 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 7,
- (i) 3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 9,
- (j) 3,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 8,
- (k) 2,4 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 10,
- (l) 4,7 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 11,
- (m) 2,4 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 12,
- (n) 3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 13,
- (o) 2,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 14,
- (p) 3,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 15,
- (q) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 16,
- (r) 1,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 17 oder
- (s) 3,9 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 18,

so erhält man ebenfalls Färbungen mit guten Eigenschaften und ohne negative Beeinflussung der Wollqualität.

**Beispiel 20:** 100 Teile eines Wollgewebes mit einem m<sup>2</sup>-Gewicht von 180 g werden in 1000 Teilen einer wässrigen Flotte enthaltend 4 Teile Ammoniumsulfat, 2 Teile einer wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1 und 0,5 Teile eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensatprodukts 10 min bei 50°C behandelt; der pH-Wert der

Flotte wird zuvor mit Essigsäure auf ca. 6 eingestellt. Danach werden 3 Teile des Farbstoffs der Formel



zugesetzt und weitere 5 min. behandelt. Anschliessend wird die Färbeflotte innerhalb von ca. 45 min. auf ca. 98°C erhitzt und das Gewebe 60 min. bei dieser Temperatur gefärbt. Danach lässt man auf ca. 60°C abkühlen, spült wie üblich und trocknet das gefärbte Gewebe. Man erhält eine reibechte, egale Blaufärbung ohne negative Beeinflussung der Wollqualität.

Verwendet man anstelle der wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1

- (a) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 2,
- (b) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 3,
- (c) 1,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 4,
- (d) 2,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 5,
- (e) 0,4 Teile 2-Hydroxy-3-chlor-propylacrylat,
- (f) 1 Teil 3-Chlor-1,2-propandiol,
- (g) 3,3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 6,
- (h) 9 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 7,
- (i) 3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 9,
- (j) 3,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 8,
- (k) 2,4 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 10,
- (l) 4,7 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 11,
- (m) 2,4 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 12,
- (n) 3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 13,
- (o) 2,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 14,
- (p) 3,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 15,
- (q) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 16,
- (r) 1,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 17 oder
- (s) 3,9 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 18,

so erhält man ebenfalls Färbungen mit guten Eigenschaften und ohne negative Beeinflussung der Wollqualität.

**Beispiel 21:** Je 10 Teile eines Wollgewebes und 10 Teile eines gebleichten Polyestergewebes werden zusammen in 200 Teilen einer mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellten Flotte enthaltend 0,8 Teile der wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1 und 0,4 Teile Natriumacetat 5 min. bei 40°C vorbehandelt. Darauf erhitzt man die Flotte innerhalb von 30 min. auf 120°C, behandelt das Gewebe 40 min. bei dieser Temperatur und kühlt anschliessend auf 60°C ab. Nach der so durchgeführten Blindbadbehandlung (ohne Farbstoff) zeigt das Wollgewebe keine Qualitätseinbussen z.B. bezüglich der Berstbeständigkeit; ebenso zeigt das Polyester-Begleitgewebe keine Angilbung durch den hydrolytischen Abbau der Wolle.

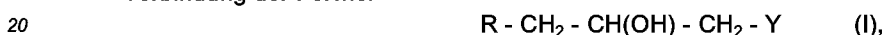
Ähnlich gute Effekte bezüglich der Berstbeständigkeit der Wolle und dem Nicht-Angilben des Polyester-Gewebes werden erzielt, wenn man anstelle der wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1

- (a) 0,8 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 2,
- (b) 0,8 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 3,
- (c) 0,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 4,
- (d) 1 Teil der Zubereitung gemäss Beispiel 5,
- (e) 0,2 Teile 2-Hydroxy-3-chlor-propylacrylat,
- (f) 0,4 Teile 3-Chlor-1,2-propandiol,
- (g) 1,3 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 6,
- (h) 3,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 7,

- (i) 1,2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 9,  
 (j) 1,5 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 8,  
 (k) 1 Teil der Zubereitung gemäss Beispiel 10,  
 (l) 1,9 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 11,  
 5 (m) 1 Teil der Zubereitung gemäss Beispiel 12,  
 (n) 1,1 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 13,  
 (o) 1,1 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 14,  
 (p) 1,4 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 15,  
 (q) 0,8 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 16,  
 10 (r) 0,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 17 oder  
 (s) 1,6 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 18,  
 verwendet.

## 15 Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschuttmittels enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



worin Y Halogen bedeutet, R für Hydroxy oder einen Rest  $R^* - C(O) - O -$  steht und  $R^*$

(Ia) der Rest einer ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäure, worin im Fall einer Di- oder Tricarbonsäure die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der Formel



verestert sind und Y die oben angegebene Bedeutung hat,

(Ib)) der Rest eines Homo- oder Copolymerisats aus ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonsäurederivaten und gegebenenfalls einem oder mehreren Comonomeren, worin die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II) verestert sind,

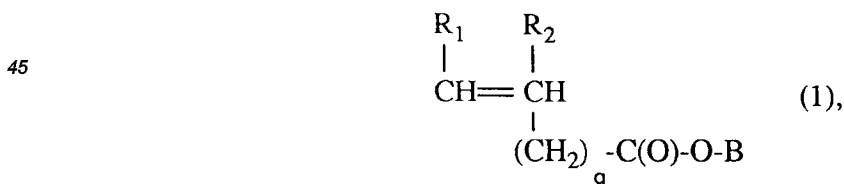
30 (Ic) der Rest eines carboxylgruppenhaltigen, modifizierten Zuckerderivats, worin, sofern dieses mehr als eine Carboxylgruppe aufweist, die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II) verestert sind, oder

(Id) der Rest einer gesättigten Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentacarbonsäure, worin im Fall einer Di-, Tri-, Tetra- oder Pentacarbonsäure die verbleibende Carboxylgruppe bzw. Carboxylgruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit einer Verbindung der oben angegebenen Formel (II)

35 verestert sind, ist,  
 färbt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y Chlor bedeutet.

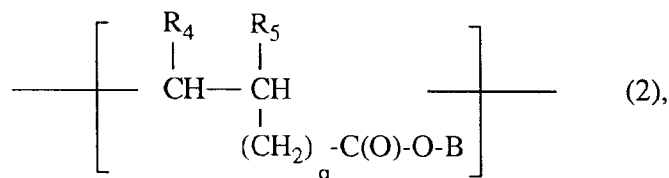
- 40 3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Wollschuttmittel enthaltend eine Verbindung gemäss (Ia) der Formel



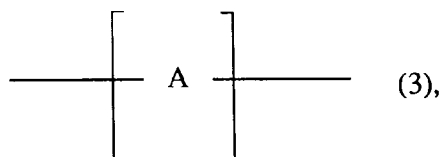
50 worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Alkyl, oder eine Gruppe  $-(CH_2)_p - COOB$  bedeuten, B für Wasserstoff, den Rest  $-CH_2 - CH(OH) - CH_2Y$ , Alkyl, eine Gruppe  $-(CH_2 - CH_2 - O)_x -$   $(CH_2 - CH[CH_3] - O)_y - R_3$  oder für ein Kation steht, p und q unabhängig voneinander je eine Zahl 0 bis 2 bedeuten, x und y unabhängig voneinander je für eine Zahl von 0 bis 250 stehen, wobei die Summe  $(x + y) \geq 1$  ist und  $R_3$  unabhängig die Bedeutung von  $R_1$  hat, mit der Massgabe, dass mindestens einer der im Molekül vorhandenen Substituenten B ein Rest  $-CH_2 - CH(OH) - CH_2Y$  ist und Y die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, verwendet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R\* in Formel (I) den Rest von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure bedeutet, wobei eine zweite im Molekül vorhandene Carboxylgruppe gegebenenfalls mit einer Verbindung der im Anspruch 1 angegebenen Formel (II) verestert ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R\* als Rest eines Homo- oder Copolymerisats gemäss (Ib) Strukturelemente der Formel



worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Hydroxy, Chlor, Methyl, Ethyl oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-COOB bedeuten, B für Wasserstoff, den Rest -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl oder für ein Kation steht und q die Zahl 0 bedeutet, mit der Massgabe, dass mindestens einer der im Molekül vorhandenen Substituenten B ein Rest -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Y ist und Y die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, und gegebenenfalls Strukturelemente der Formel



worin A der Rest eines copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomers ist, enthält.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- und Copolymerisat ein Molekulargewicht von 500-50000 und vorzugsweise von 500 bis 5000 aufweist.
7. Verfahren gemäss Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass 5-100 %, vorzugsweise 10-85 % und besonders bevorzugt 10-40 % der im Homo- und Copolymerisat vorhandenen Carboxylgruppen in Form des 2-Hydroxy-3-chlorpropylesters und die verbleibenden Carboxylgruppen in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylesters oder in Form der freien Säure oder eines ihrer Salze vorliegen.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R\* für den Rest einer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Mono- oder Dicarbonsäure oder C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxycarbonsäure oder für den Rest der Hydroxyiminodibernsteinsäure steht.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschuttmittels enthaltend als alleinige Wirksubstanz das Diol der Formel  

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$$
färbt.
10. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$$
und ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der im Anspruch 5 angegebenen Formel (2), worin B den Rest -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl bedeutet, färbt.
11. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschuttmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$$
und eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxycarbonsäure färbt.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$$
und eine gesättigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Mono- oder Dicarbonsäure färbt.
13. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$$
und ein Homo- oder Copolymerisat enthaltend Strukturelemente der im Anspruch 5 angegebenen Formel (2), worin B Wasserstoff oder ein Kation bedeutet, färbt.
14. Verfahren gemäss Anspruch 1, 2 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$$
und ein Homo- oder Copolymerisat auf der Basis von (Meth)acrylsäure oder Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 färbt.
15. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die wollhaltigen Fasermaterialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend das Diol der Formel  

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$$
und ein Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure färbt.
16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Wollschutzmittel  $\leq 10$  Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, des Diols der Formel  

$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$$
enthält.
17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man das wollhaltige Fasermaterial in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) färbt.
18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Färben von Wolle/Polyester-Mischfasermaterialien nach dem Ausziehverfahren.
19. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 gefärbte Material.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0540

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-1 565 248 (BASF) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 27 * ---	1	D06P1/52 D06P1/651 D06P3/16
A	DE-A-1 619 004 (DREW CHEMICAL CORP.) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 5 * ---	1	D06P3/82 D06M16/00 D06P1/647
D,A	DE-A-2 424 892 (BAYER) * das ganze Dokument * ---	1	D06P1/50 D06P1/48 D06P1/46
A	FR-A-2 240 950 (CPC INTERNATIONAL INC.) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 23 * D & DE-A-2 439 155 ---	1	
D,A	EP-A-0 457 155 (BASF) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 23 * ---	1	
D,A	US-A-4 983 315 (GLOGOWSKI ET AL.) * Zusammenfassung * ---	1	
D,A	US-A-4 639 325 (VALENTY ET AL.) * Zusammenfassung * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
D,A	DE-A-4 014 202 (BASF) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 25 * -----	1	D06P D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 SEPTEMBER 1993	
		Prüfer DELZANT J-F.	
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 : mündliche 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)