



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **93810677.0**

⑸ Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06P 1/645, D06P 3/16,**  
**D06P 3/82**

⑱ Anmeldetag : **23.09.93**

⑳ Priorität : **01.10.92 CH 3078/92**

⑴ Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

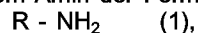
⑶ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**06.04.94 Patentblatt 94/14**

⑵ Erfinder : **Kuhn, Martin, Dr.**  
**Dorneckstrasse 83**  
**CH-4143 Dornach (CH)**

⑸ Benannte Vertragsstaaten :  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

⑸ Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien.

⑸ Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Umsetzungsprodukts aus einem Epihalogenhydrin und einem Amin der Formel



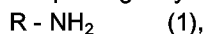
worin R die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen hat, färbt. Nach dem Verfahren sind reibechte egale Färbungen ohne Einbussen an die Wollqualität erhältlich.

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 Wollschutzmitteln 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 Umsetzungsprodukts aus einem Epihalogenhydrin und einem Amin der Formel



worin R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet, als Wollschutzmittel färbt.

Bei R als C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl handelt es sich z.B. um n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl oder Hexyl oder, vorzugsweise, um Methyl oder Ethyl.

R steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere bevorzugt für Wasserstoff.

Für die Herstellung der erfindungsgemässen Wollschutzmittel geeignete Epihalogenhydrine sind z.B. Epibromhydrin oder vorzugsweise Epichlorhydrin.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Wollschutzmittel geht man im allgemeinen so vor, dass man das Amin der Formel (1) mit überschüssigem Epihalogenhydrin umsetzt; hierbei erweist sich ein Molverhältnis von 1-5 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Amin der Formel (1), vorzugsweise 2,5-3 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Amin der Formel (1) und besonders bevorzugt 3 Mol Epihalogenhydrin pro Mol Amin der Formel (1) als praktikabel. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem wässrigen Medium bei Temperaturen von  $\leq 100^\circ\text{C}$  ausgeführt und die auftretende Exothermie durch geeignete Kühlung kontrolliert. Hierbei ist es bevorzugt, die Reaktanden z.B. durch Zutropfen desamins der Formel (1) zur wässrigen Lösung des Epihalogenhydrins oder umgekehrt allmählich bei einer moderaten Temperatur, die z.B. 30 bis  $50^\circ\text{C}$  und vorzugsweise ca. 40 bis  $45^\circ\text{C}$  beträgt, zusammenzubringen und das Reaktionsgemisch anschliessend bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 70 bis  $100^\circ\text{C}$ , ausreagieren zu lassen. Die Reaktionszeiten können innerhalb weiter Grenzen variieren, betragen jedoch im allgemeinen 1 bis 24 Stunden und vorzugsweise 2-10 Stunden. Die erhaltene Lösung des Reaktionsprodukts kann anschliessend in üblicher Weise, z.B. indem sie einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird, von unerwünschten Nebenprodukten befreit werden. Das Wollschutzmittel fällt in Form einer wässrigen Lösung an, deren Wassergehalt bestimmt und gegebenenfalls auf einen bestimmten Wert eingestellt werden kann.

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, an erfindungsgemässem Wollschutzmittel 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 Umsetzungsprodukts aus 2,5-3,0 Moläquivalenten Epichlorhydrin und 1 Moläquivalent Amin der Formel



worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, als Wollschutzmittel 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 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Umsetzungsprodukts aus 2,5-3,0 Moläquivalenten Epichlorhydrin und 1 Moläquivalent Ammoniak als Wollschutzmittel 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 erfindungsgemässe 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.

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 bis 120°C und gegebenenfalls unter Druck.

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.

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

### Herstellung der Wollschutzmittel

#### Beispiel 1:

In einem geeigneten Glaskolben, der zuvor mit Stickstoff gespült worden ist, werden 3514 Teile entionisiertes Wasser und 1125 Teile 22,7%ige Ammoniaklösung vorgelegt und homogen gerührt. Man tropft langsam unter Rühren 4164 Teile Epichlorhydrin zu (Zutropfzeit ca. 5 Stunden); im Verlauf der Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 35°C an und wird über die gesamte Zutropfdauer mittels Aussenkühlung bei diesem Wert gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wird ca. 12 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch ca. 3,5 Stunden bei ca. 85°C nachreagieren gelassen und dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um entstandene Nebenprodukte, insbesondere 1,3-Dichlor-2-propanol und 1-Chlor-2,3-propandiol, auszutreiben. Man ermittelt den Wassergehalt der Reaktionslösung, stellt durch Zugabe von dest. Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew.-% ein und erhält 7526 Teile einer leicht gelben, klaren, praktisch geruchsfreien 50%igen Lösung des Wollschutzmittels.

#### Beispiel 2:

In einem geeigneten Glaskolben, der zuvor mit Stickstoff gespült worden ist, werden 50 Teile destilliertes Wasser und 222 Teile Epichlorhydrin (Reinheit  $\geq 99,5\%$ ) vorgelegt und auf 35°C erwärmt. Man tropft unter heftigem Rühren 60,5 Teile konz. Ammoniak (Gehalt 22,5%) in 60,2 Teilen dest. Wasser zu; im Verlauf der Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 45°C an und wird über die gesamte Zutropfdauer mittels Aussenkühlung bei diesem Wert gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wird bis zum Ausklingen der Exothermie ausgeführt und anschliessend ca. 1,5 Stunden lang bei ca. 80°C nachreagieren gelassen. Anschliessend wird das

Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um entstandene Nebenprodukte, insbesondere 1,3-Dichlor-2-propanol und 1-Chlor-2,3-propandiol, auszutreiben. Man ermittelt den Wassergehalt der Reaktionslösung, stellt durch Zugabe von dest. Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 40 Gew.-% ein und erhält 518 Teile einer leicht gelben, klaren, praktisch geruchsfreien 40%igen Lösung des Wollschutzmittels.

5

Beispiel 3:

Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Ammoniak die äquivalente Menge Ammoniumhydrogencarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) und setzt dieses mit dem Epichlorhydrin bei einer Temperatur von 60-80°C um, erhält man unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein Produkt von ähnlicher Qualität.

10

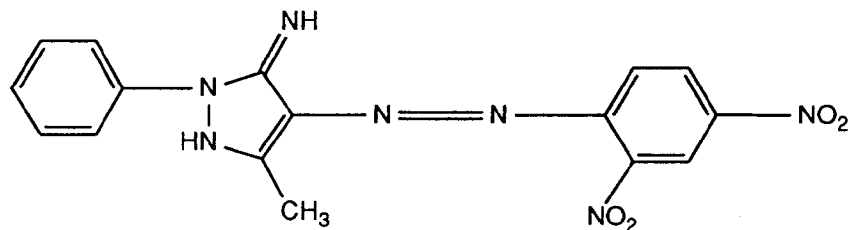
Färbebeispiele

Beispiel 4:

15

100 Teile eines Mischgewebes, bestehend aus 55 % Polyester und 45 % Wolle, werden in einem Zirkulationsapparat mit einer Flotte, die  
 2,0 Teile einer wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1,  
 0,5 Teile eines sulfatierten Fettaminpolyglycoethers,  
 20 1,0 Teile eines handelsüblichen Hilfsmittelgemisches (auf Basis carbonsäure- und phosphorsäure-aromatischer Verbindungen) und  
 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,  
 25 wobei bei 70°C 2,0 Teile der Farbstoffmischung bestehend aus  
 1,6 Gew.-% Farbstoff der Formel

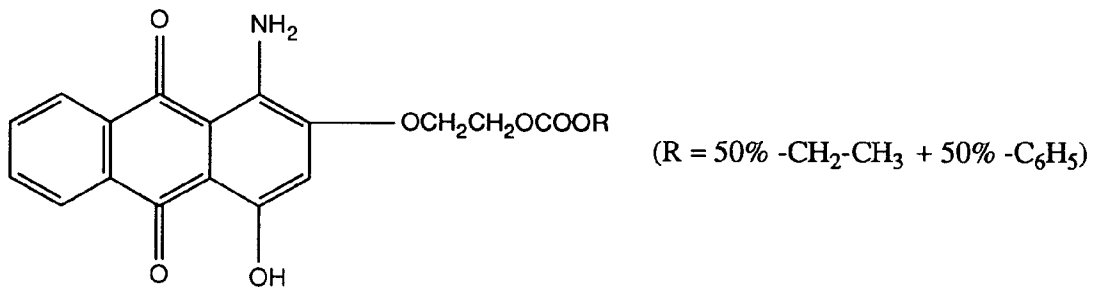
30



35

60 Gew.-% Farbstoff der Formel

40

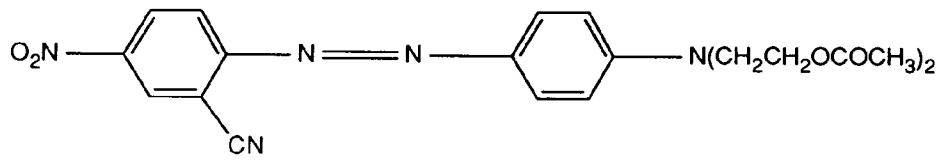


50

5,0 Gew.-% Farbstoff der Formel

55

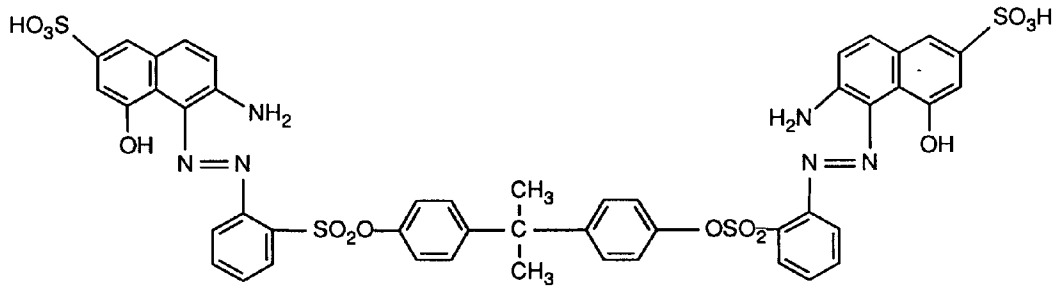
5



4,0 Teile Farbstoff der Formel

10

15

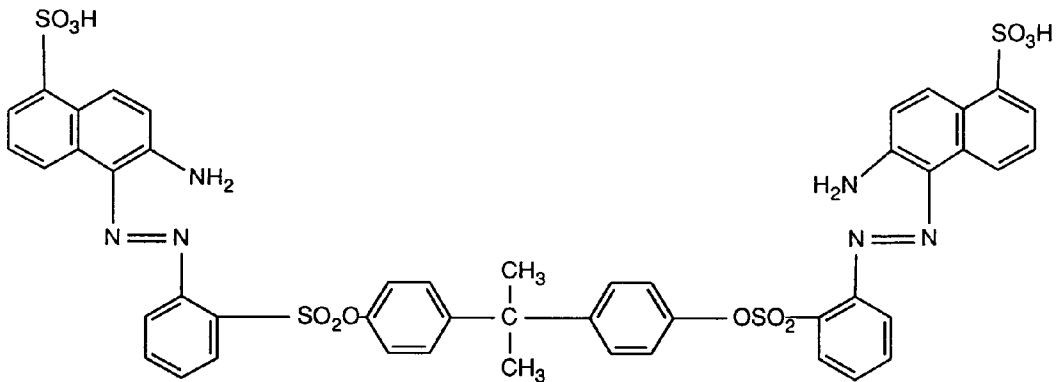


20

25

3,3 Teile Farbstoff der Formel

30



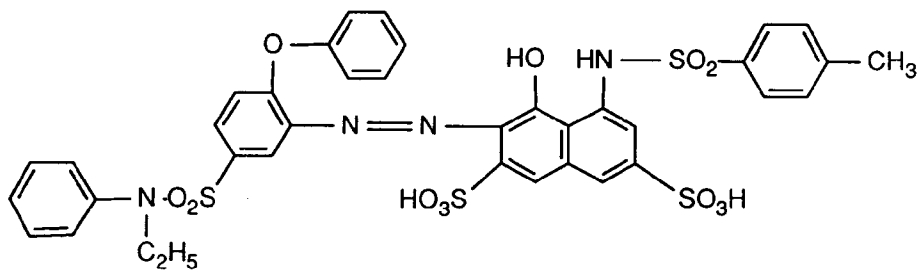
35

40

15,0 Teile Farbstoff der Formel

45

50



55

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.

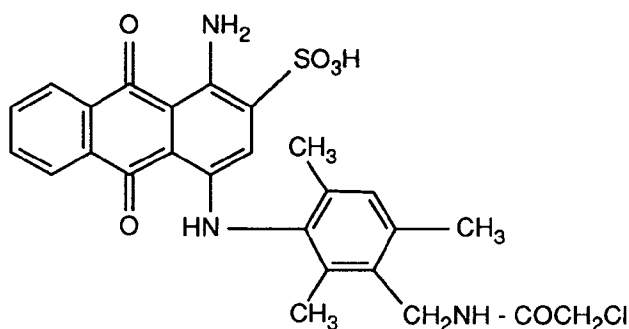
Verwendet man anstelle der wässrigen Zubereitung gemäss Beispiel 1

(a) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 2

(b) 2 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 3, so erhält man ebenfalls Färbungen mit guten Eigenschaften und ohne negative Beeinflussung der Wollqualität.

**Beispiel 5:**

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,

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

**Beispiel 6:**

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.

Aehnlich 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

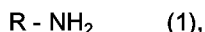
(a) 0,8 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 2 oder

(b) 0,8 Teile der Zubereitung gemäss Beispiel 3

verwendet.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Umsetzungsprodukts aus einem Epihalogenhydrin und einem Amin der Formel



worin R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet, als Wollschuttmittels färbt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff, bedeutet.
- 5 3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Epichlorhydrin als Epihalogenhydrin verwendet.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Wollschutzmittel verwendet, welches durch Umsetzung von 2,5 bis 3 Moläquivalenten Epihalogenhydrin mit 1 Moläquivalent Amin der Formel (1) erhalten wird.
- 10 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das wollhaltige Fasermaterial in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-%, Wollschutzmittel, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, färbt.
- 15 6. Verfahren gemäss Anspruch 1 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 Umsetzungsprodukts aus 2,5-3,0 Moläquivalenten Epichlorhydrin und 1 Moläquivalent Amin der Formel
- $R - NH_2 \quad (1),$
- 20 worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, als Wollschutzmittel färbt.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart von 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbeguts, eines Umsetzungsprodukts aus 2,5-3,0 Moläquivalenten Epichlorhydrin und 1 Moläquivalent Ammoniak als Wollschutzmittel färbt.
- 25 8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Färben von Wolle/Polyester-Mischfasermaterialien nach dem Ausziehverfahren.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 81 0677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-1 977 250 (STALLMANN ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1-8	D06P1/645 D06P3/16 D06P3/82
X	US-A-1 977 252 (STALLMANN ET AL.) * das ganze Dokument * -----	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1994	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 (P04C03)