



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **94810046.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 3/66, D06P 1/382**

㉔ Anmeldetag : **27.01.94**

③① Priorität : **05.02.93 CH 358/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
10.08.94 Patentblatt 94/32

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI

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

⑦② Erfinder : **Sütterlin, Wolfgang**
Brunnenstrasse 7
D-79541 Lörrach (DE)
Erfinder : **Bitterli, Rolf**
Ischlagweg 271
CH-4204 Himmelried (CH)
Erfinder : **Schafflützel, Paul**
Fasanenstrasse 140/1
CH-4058 Basel (CH)

⑤④ **Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien.**

⑤⑦ Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit mindestens einem einen Chlortriazinrest enthaltenden Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und mit einer wässrigen Lösung, zu welcher eine Menge von mindestens 0,01 Gramm pro Liter an Erdalkalisalzen zugegeben wurde, wäscht. Es werden Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit chlortriazinhaltigen Reaktivfarbstoffen, worin die erhaltenen Färbungen oder Drucke mit einer wässrigen Lösung, zu welcher Erdalkalisalze gegeben wurden, nachgewaschen werden.

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen sind seit langem bekannt. Die bekannten Verfahren können jedoch nicht in allen Fällen den in der Praxis an die erhaltenen Färbungen oder Drucke gestellten Anforderungen genügen, wie z.B. bezüglich der Echtheiten, wobei die Nassechtheiten hervorzuheben sind.

Es wurde nun gefunden, dass das weiter unten beschriebene Verfahren diesen Anforderungen genügt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit mindestens einem einen Chlortriazinrest enthaltenden Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und mit einer wässrigen Lösung, zu welcher eine Menge von mindestens 0,01 Gramm pro Liter an Erdalkalisalzen zugegeben wurde, wäscht.

Die Reaktivfarbstoffe leiten sich insbesondere von dem Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Farbstoffes, vorzugsweise dem Rest eines Monoazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes, ab.

Die Reaktivfarbstoffe können an ihrem Grundgerüst neben der Reaktivgruppe als weitere Substituenten die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten gebunden enthalten.

Als Beispiele für solche weiteren Substituenten der Reaktivfarbstoffe seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen und Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie Acetyl-amino, Propionyl-amino, Methoxycarbonyl-amino, Ethoxycarbonyl-amino oder Benzoyl-amino, Phenyl-amino, N-N-Di-β-hydroxyethyl-amino, N,N-Di-β-sulfatoethyl-amino, Sulfobenzyl-amino, N,N-Disulfobenzyl-amino, Phenyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Amino, Sulfomethyl oder Sulfo. Die genannten Phenylreste können beispielsweise durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein. Vorzugsweise enthalten die Reaktivfarbstoffe eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy, Ureido, Methylsulfonyl, Sulfo, Phenyl, Phenylamino, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und N-Phenylsulfamoyl, wobei die genannten Phenylreste beispielsweise durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein können.

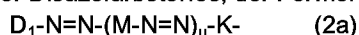
Bevorzugt leiten sich die Reaktivfarbstoffe von folgenden Farbstoffresten ab:

a) Farbstoffreste eines 1:1-Kupferkomplexazofarbstoffes der Formel



worin A und B unabhängig voneinander ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe sind und die Reste -O- beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden sind. Für mögliche Substituenten der Reste A und B gelten die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy oder Sulfo, insbesondere um Sulfo.

b) Farbstoffreste eines Mono- oder Disazofarbstoffes, der Formel



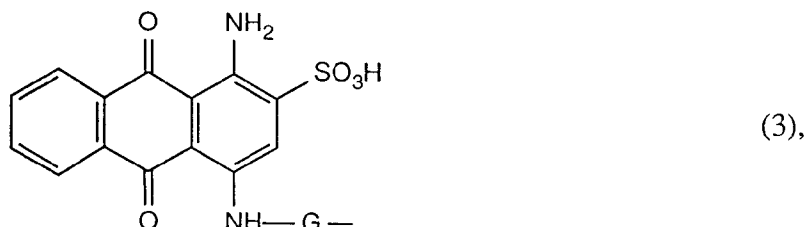
oder



worin D₁ der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naph-

thalin-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Pyrazolon-Reihe ist und u die Zahl 0 oder 1 ist. Für mögliche Substituenten der Reste D₁, M und K gelten die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy, Ureido, Methylsulfonyl, Sulfo oder Phenyl, wobei der genannte Phenylrest beispielsweise durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein kann.

c) Farbstoffreste eines Anthrachinonfarbstoffes, der Formel



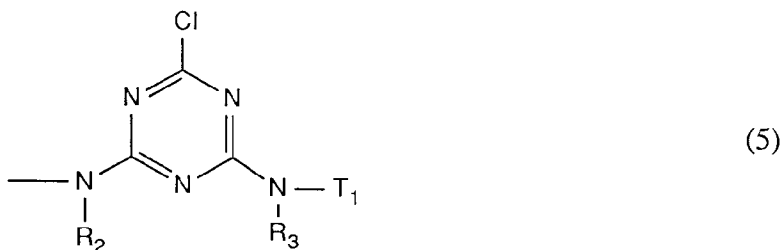
worin G ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylrest ist.

d) Farbstoffreste eines Phthalocyaninfarbstoffes, der Formel



worin Pc der Rest eines Kupferphthalocyanins ist, W Hydroxyl oder Amino, R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, E ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylrest oder ein C₂-C₆-Alkylrest, vorzugsweise ein Sulfo-phenyl- oder Ethylenrest, ist, m 2 bis 3 und n 1 bis 2 ist.

Als Chlortriazinreaktivreste kommen vorzugsweise solche der Formel



in Betracht, worin R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind und T₁ Wasserstoff; gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Sulfo, insbesondere durch Sulfo, substituiertes Phenyl; oder C₁-C₆-Alkyl, welches gegebenenfalls durch einen Rest -O- unterbrochen und gegebenenfalls durch Hydroxyl weitersubstituiert sein kann, ist. Als weiterer möglicher Substituent des genannten Phenylrestes kommt 1-Amino-2-sulfo-Anthrachinon-(4)-yl in Betracht.

Bevorzugt ist T₁ Wasserstoff; gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenyl;

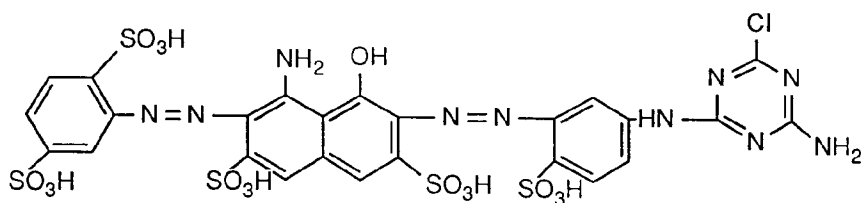
C₁-C₆-Alkyl; ein Rest der Formel -CH₂CH₂OCH₂CH₂OH; oder

1-Amino-2-sulfo-Anthrachinon-(4)-yl. Besonders bevorzugt ist T₁ Wasserstoff;

gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenyl; oder ein Rest der Formel -CH₂CH₂OCH₂CH₂OH.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (23)

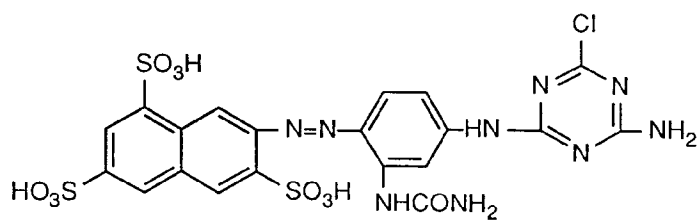
5



(6),

10

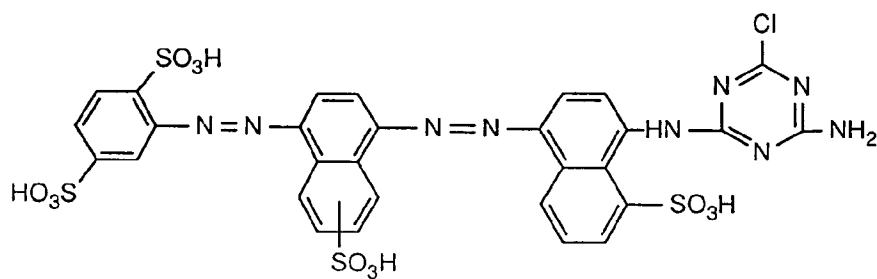
15



(7),

20

25

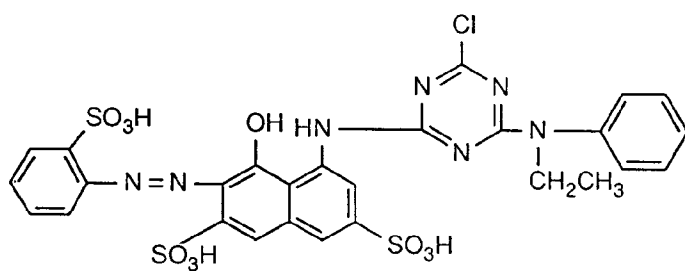


(8),

30

35

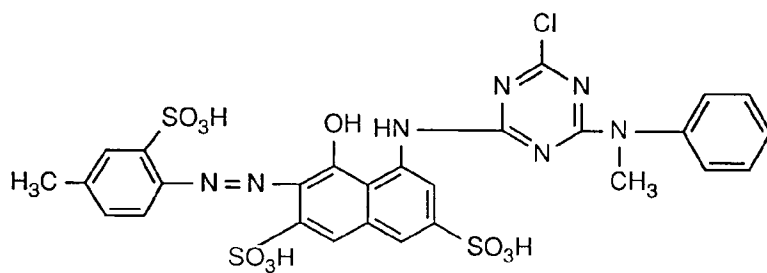
40



(9),

45

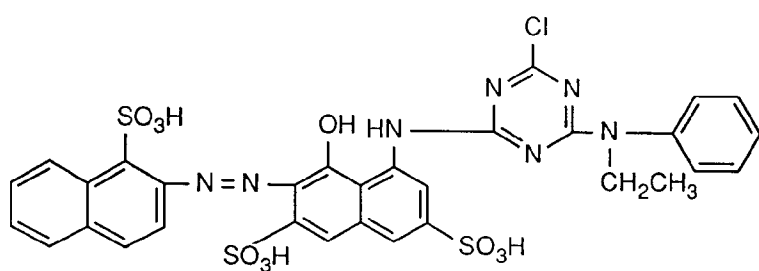
50



(10),

55

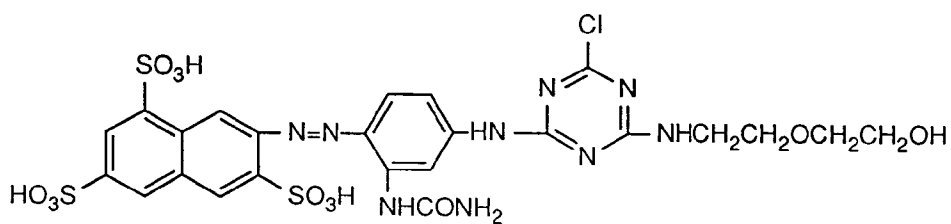
5



(11),

10

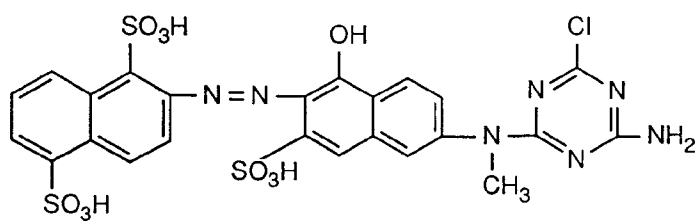
15



(12),

20

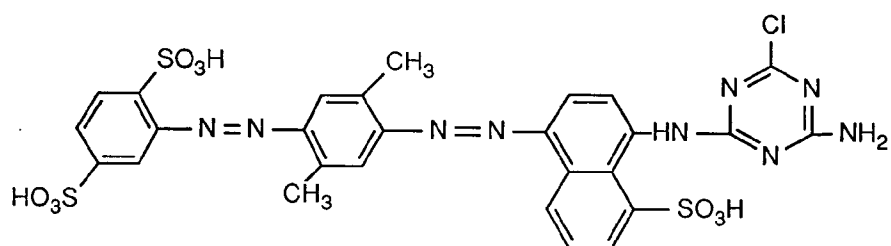
25



(13),

30

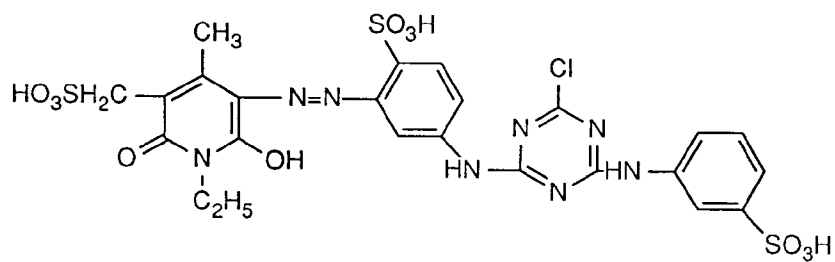
35



(14),

40

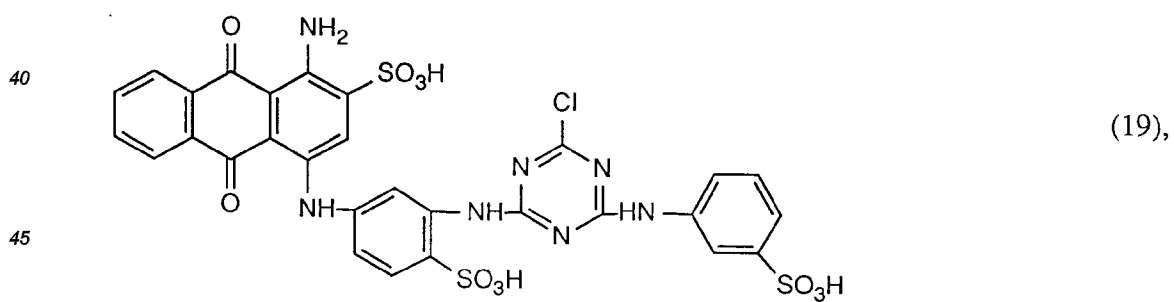
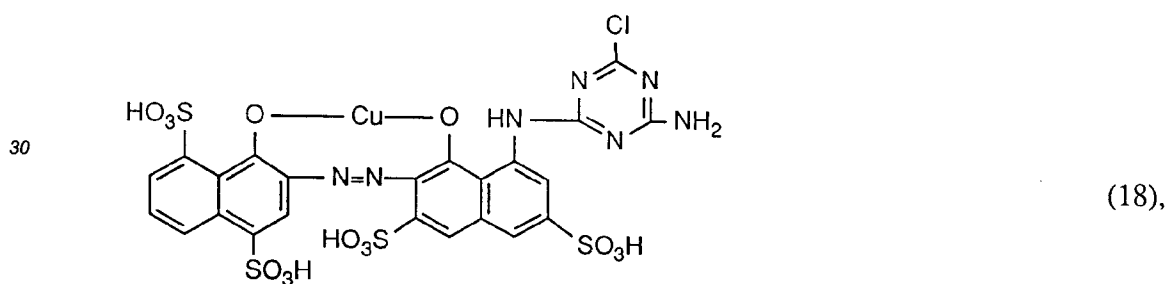
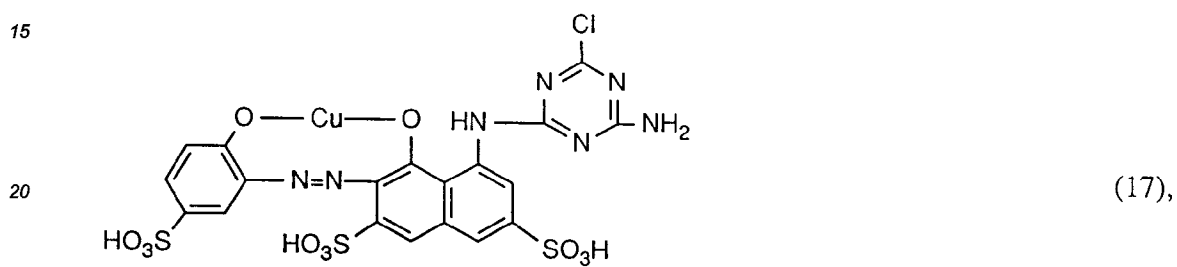
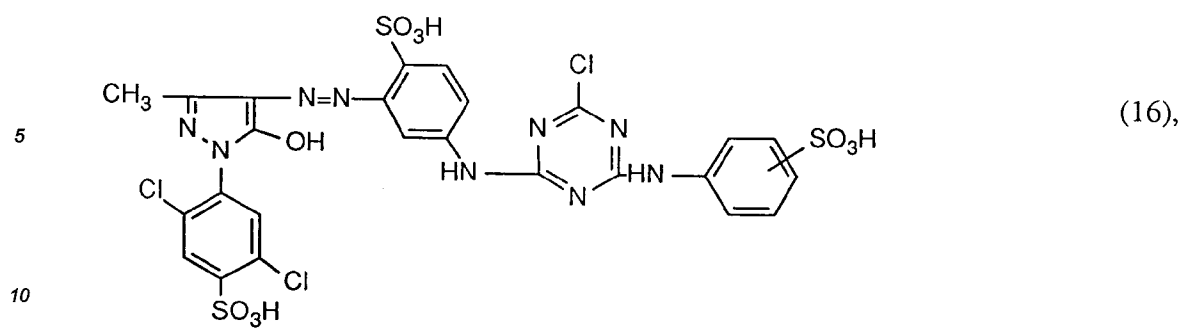
45



(15),

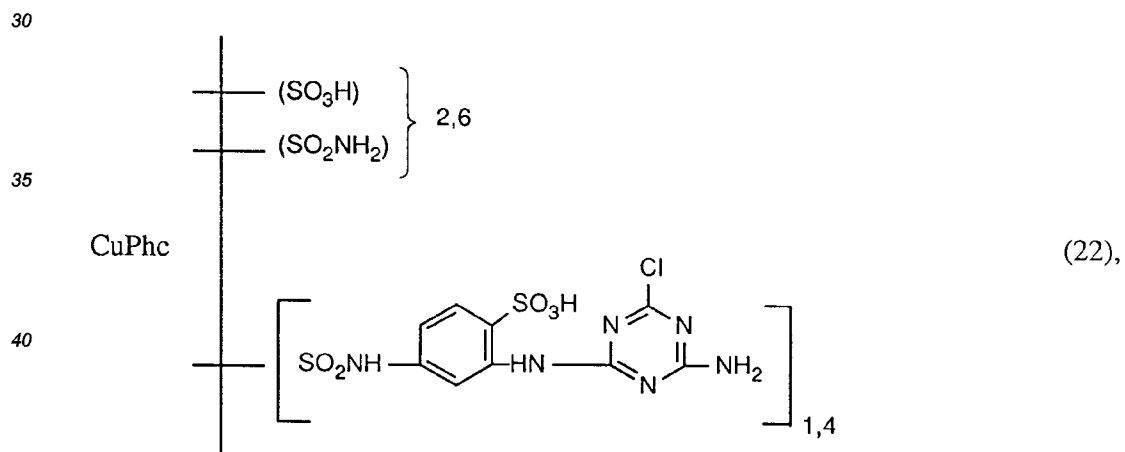
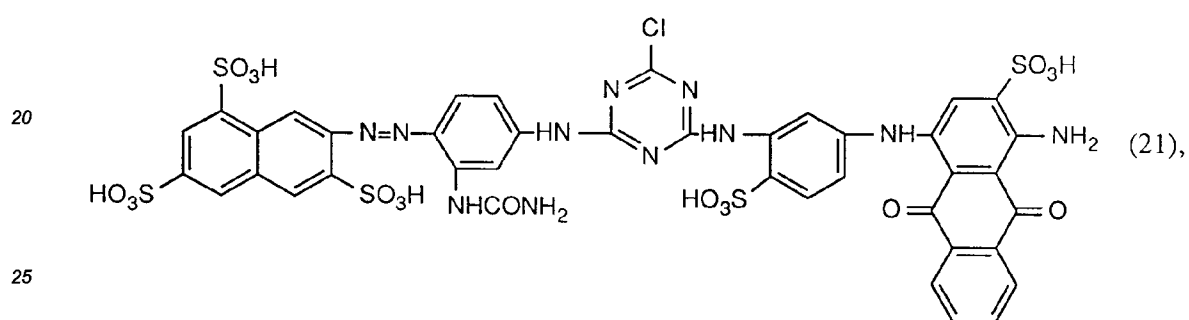
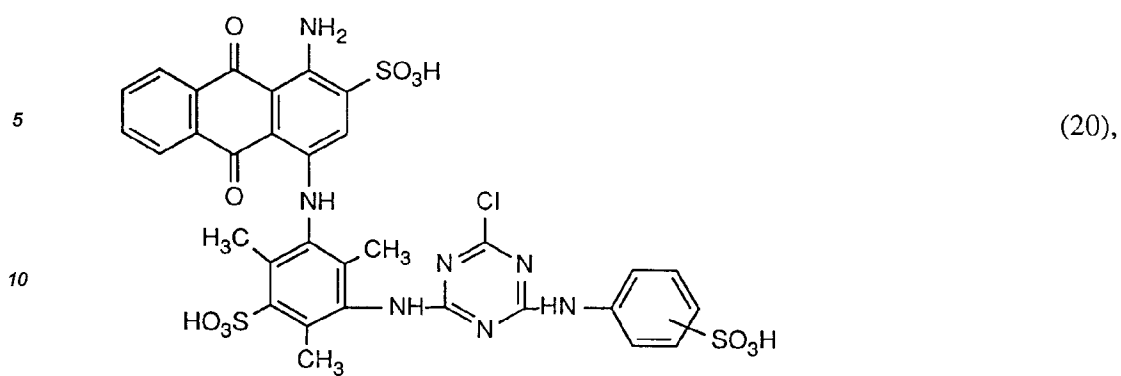
50

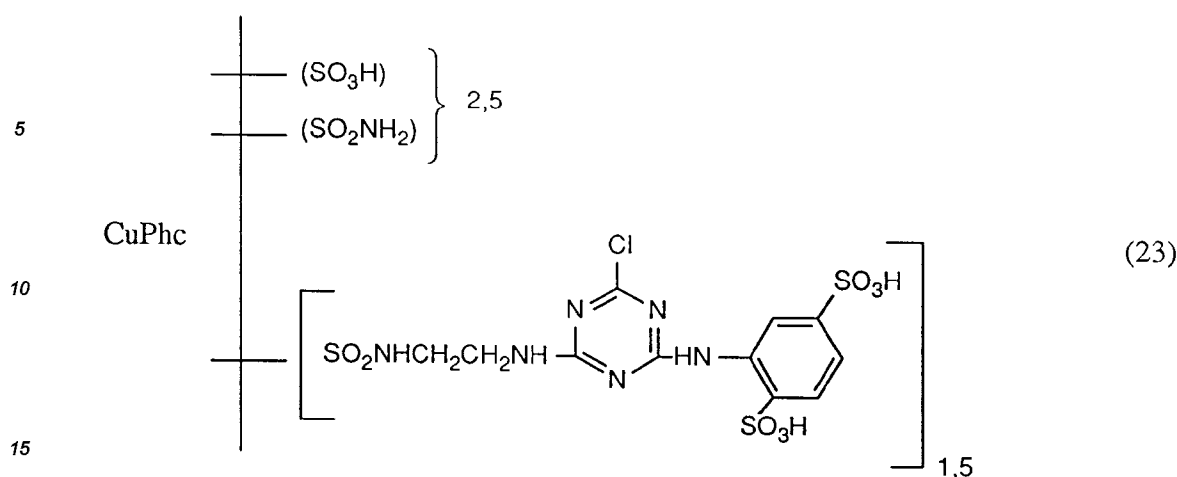
55



50

55





Als Erdalkalisalze verwendet man vorzugsweise Magnesium-, Calcium- oder Bariumsalze, insbesondere Magnesium- oder Calciumsalze. Es können auch Mischungen von Erdalkalisalzen verwendet werden, wie z.B. Mischungen von Magnesium- und Calciumsalzen. Hierbei kommen übliche Salze, wie z.B. die entsprechenden Halogenide, wie z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, Sulfate oder Oxide in Betracht.

Als obere Grenze für die Zugabe der Erdalkalisalze hat sich ein Wert von 1 Gramm pro Liter, insbesondere 0,2 Gramm pro Liter, als vorteilhaft erwiesen. Als untere Grenze für die Zugabe der Erdalkalisalze ist ein Wert von 0,05 Gramm pro Liter bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Zugabe an Erdalkalisalzen von 0,01 bis 1 Gramm pro Liter, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gramm pro Liter, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gramm pro Liter.

Für das erfindungsgemässe Verfahren können die üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren verwendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammiestausrüsten oder schmutz-, wasser- und öl-abweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginat und Celluloseäther, enthalten.

Bevorzugt ist das Verfahren zum Bedrucken.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zum Bedrucken wird das bedruckte Fasermaterial in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, gewaschen, und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindestens 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, gewaschen. Für die Mengen der Erdalkalisalze gelten hierbei die oben angegebenen Bevorzugungen. Unter einem nicht wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen ist ein Gehalt von weniger als 0,01 Gramm pro Liter, insbesondere von weniger als 0,005 Gramm pro Liter und vorzugsweise von weniger als 0,001 Gramm pro Liter zu verstehen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zum Bedrucken wird das bedruckte Fasermaterial in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, kalt gewaschen (z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 40°C) und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindestens 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, erst heiss (z.B. bei einer Temperatur von 80 bis 110°C) und dann kalt (z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 40°C) gewaschen.

Als Farbstoffe können neben Einzelfarbstoffen auch Mischungen von zwei oder mehreren Farbstoffen verwendet werden.

Bevorzugt verwendet man mindestens einen der Farbstoffe der Formeln (6) bis (8).

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Farbstoffe sind bekannt oder können gemäss bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als cellulosehaltige Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose zu nennen. Weiterhin seien cellulosehaltige Fasermaterialien genannt, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. Gemische aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierbarkeit, Bügelechteit und Reibechtheit.

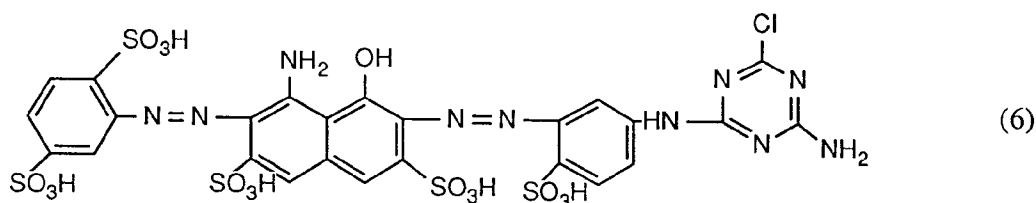
Hervorzuheben sind die guten Nassechtheiten, welche durch das erfindungsgemässe Verfahren verbessert sind.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1:

Eine Druckpaste wird nach folgender Rezeptur angesetzt:

30 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



und 100 g Harnstoff werden gelöst in
350 g Wasser und anschliessend mit
450 g einer 5%-igen Na-Alginat-Verdickung zusammen homogenisiert.

Unter einem Schnellrührer werden
60 g einer wässrigen Sodalösung (25%) und
10 g o-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz eingestreut.

Mit dieser Druckpaste wird in herkömmlicher Weise (Flachfilmdruck) ein Baumwollgewebe bedruckt. Das bedruckte Baumwollgewebe wird getrocknet und 10 Minuten bei ca. 100°C im Sattdampf gedämpft.

Anschliessend wird das bedruckte Gewebe mit deionisiertem Wasser kalt und dann kochend gewaschen, und daraufhin mit einer wässrigen Lösung, welche 0,09 g/l Calciumchlorid enthält, kalt, kochend und dann wieder kalt gewaschen.

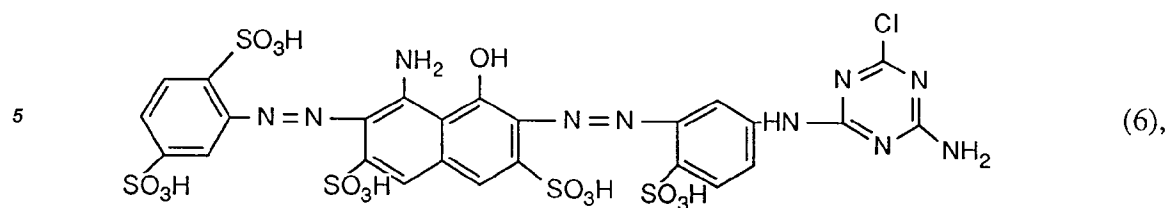
Nach Trocknung erhält man einen marineblauen Druck mit guten Nassechtheiten.

Beispiele 2 bis 18:

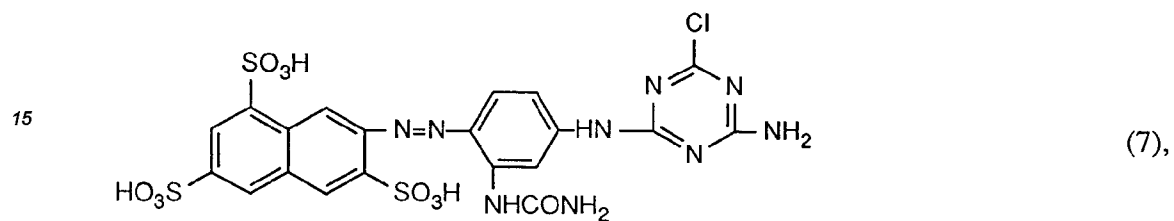
Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle des Reaktivfarbstoffes der Formel (6) einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (7) bis (23), so werden ebenfalls Drucke mit guten Nassechtheiten erhalten.

Patentansprüche

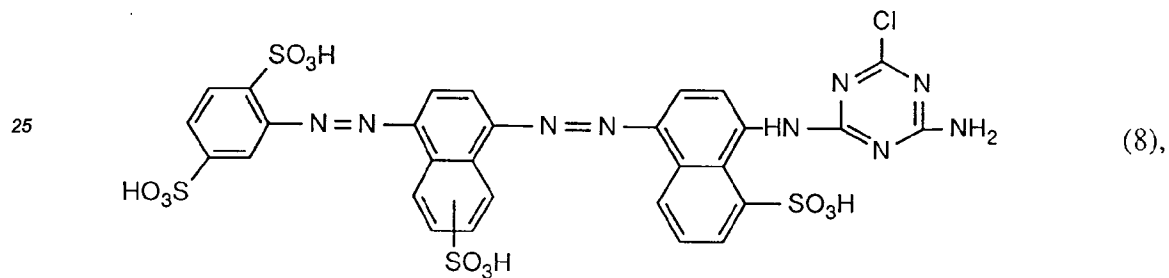
1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit mindestens einem einen Chlortriazinrest enthaltenden Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und mit einer wässrigen Lösung, zu welcher eine Menge von mindestens 0,01 Gramm pro Liter an Erdalkalisalzen zugegeben wurde, wäscht.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (23)



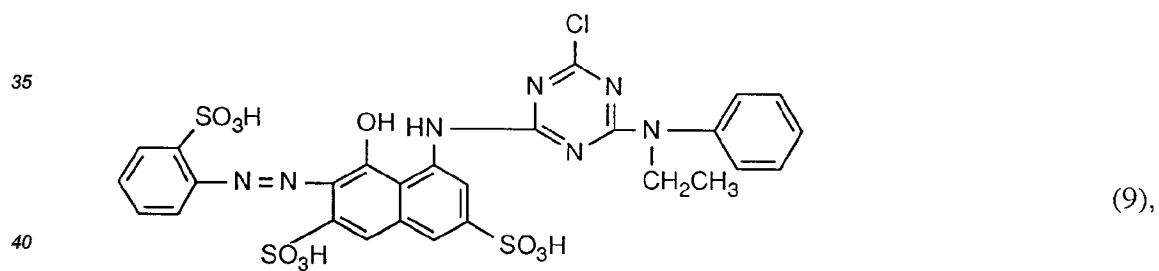
10



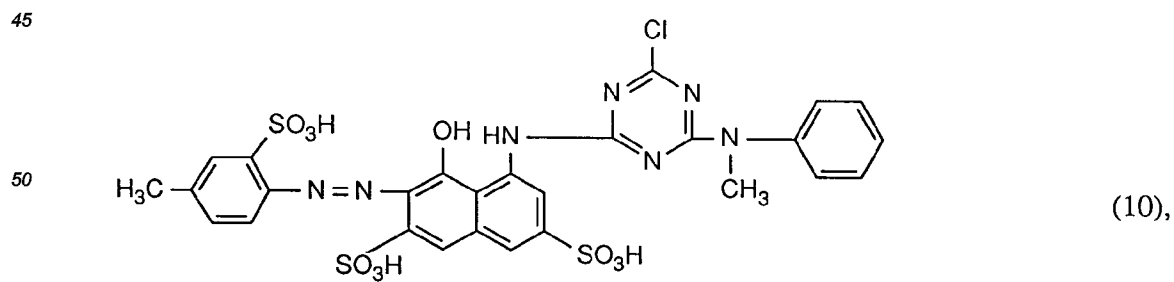
20



30



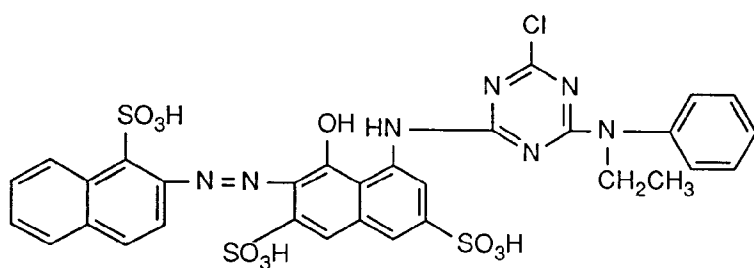
40



50

55

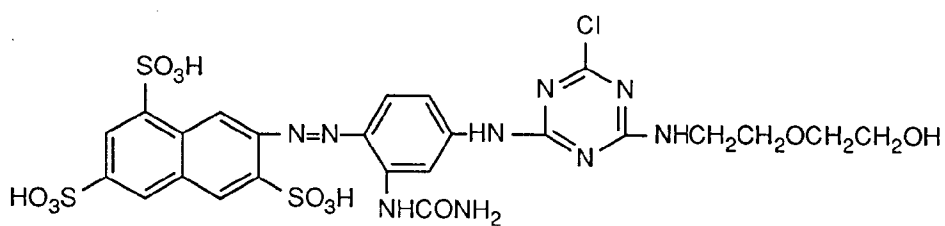
5



(11),

10

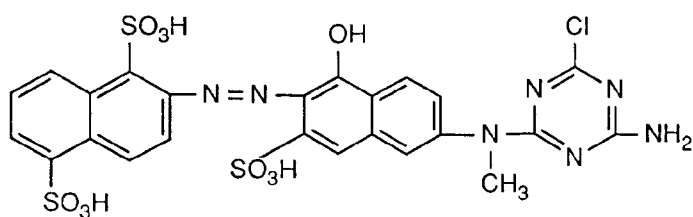
15



(12),

20

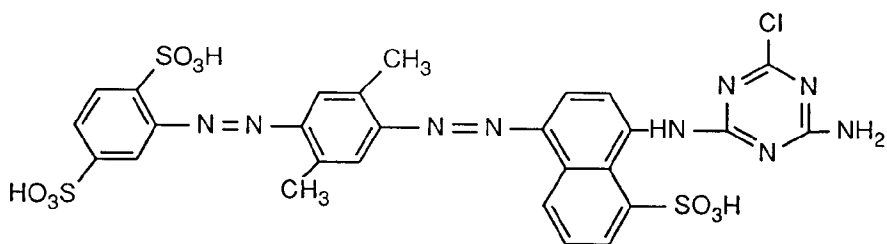
25



(13),

30

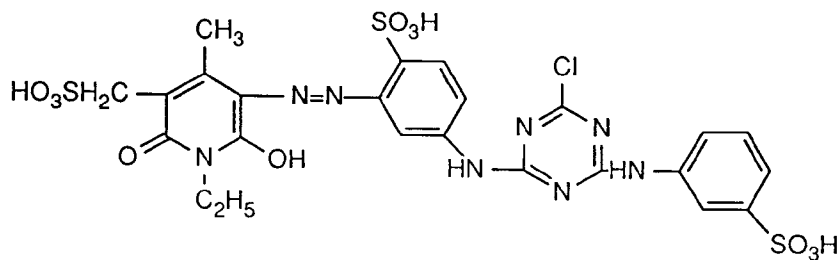
35



(14),

40

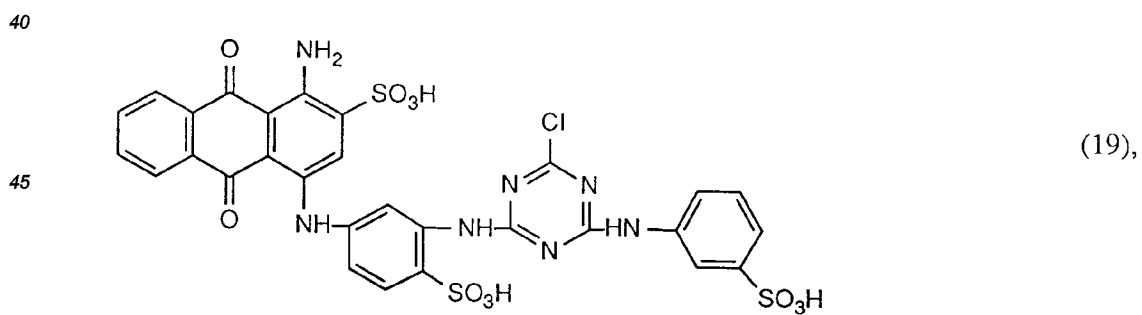
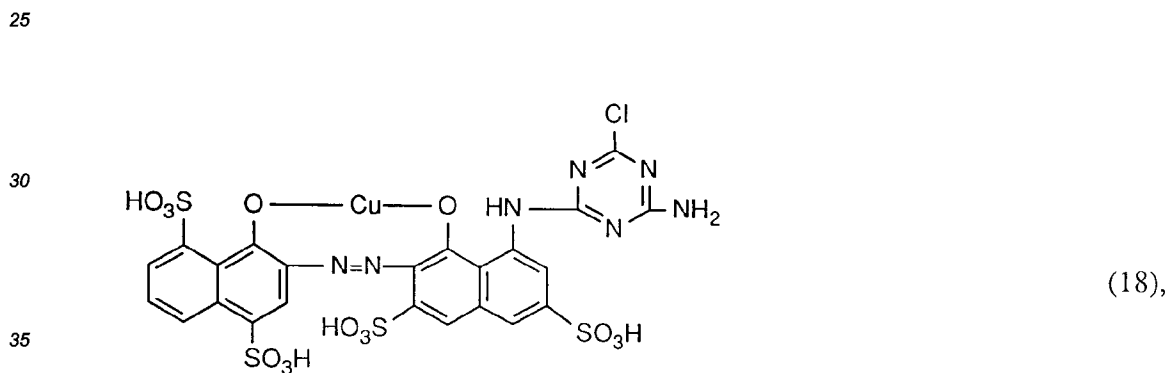
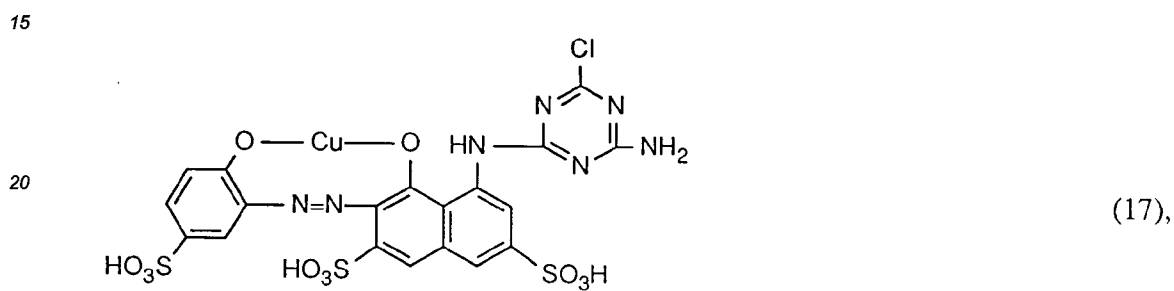
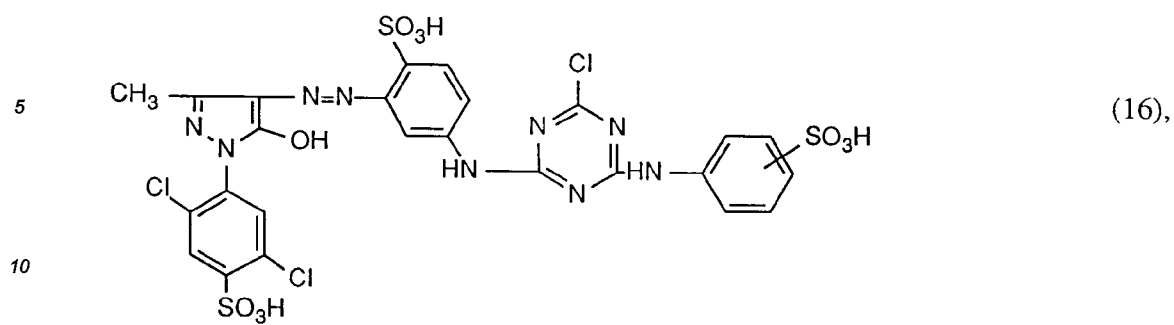
45

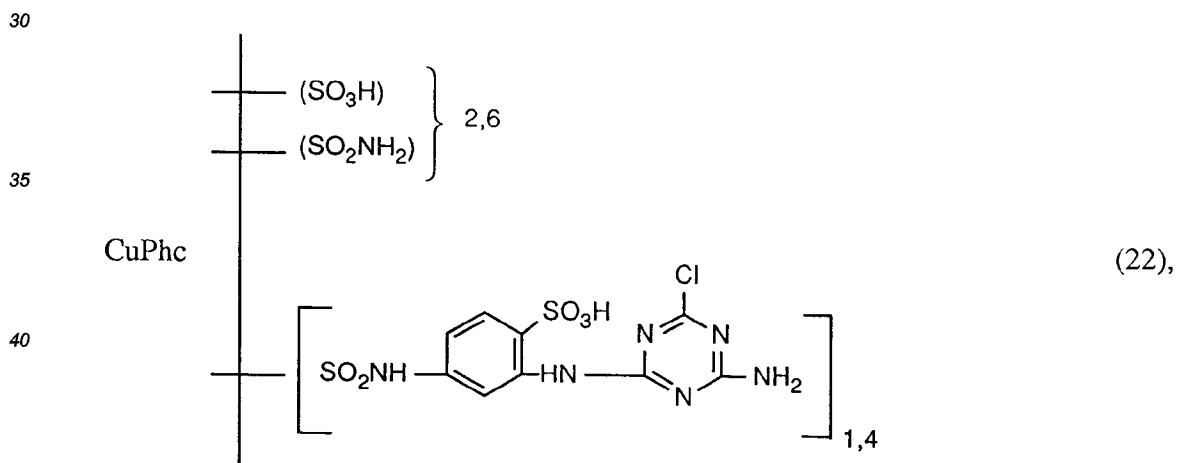
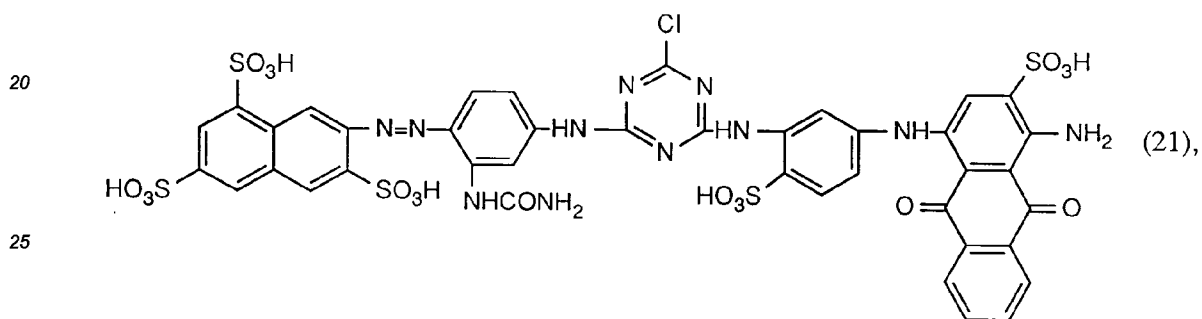
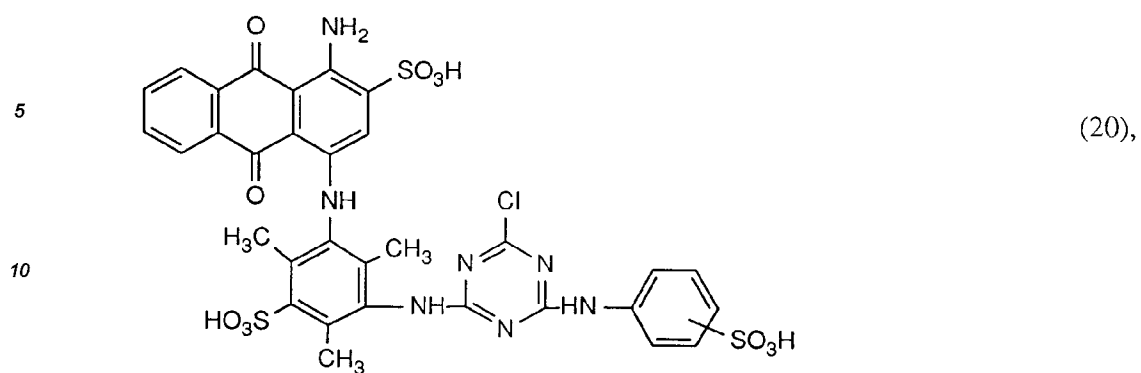


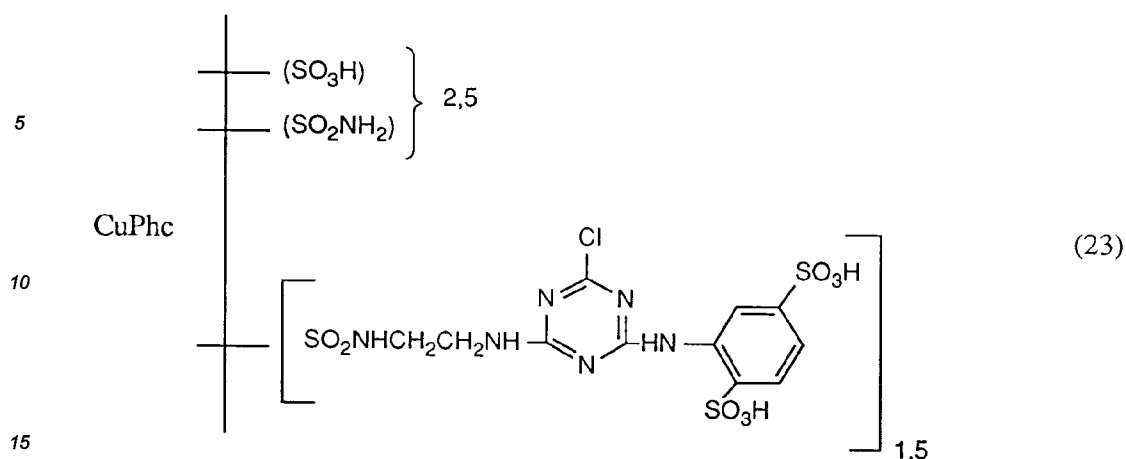
(15),

50

55







verwendet.

- 20
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial bedruckt.
- 25
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial bedruckt, anschliessend in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, wäscht, und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindestens 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, wäscht.
- 30
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,01 bis 1 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.
- 35
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,01 bis 0,2 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,05 bis 0,2 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Erdalkalisalzen um Magnesium- oder Calciumsalze handelt.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (8) verwendet.
- 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0046

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 16, 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 129074j, KIRILLOVA ET AL. 'Dyeing of cellulose materials' Seite 79 ;Spalte 2 ; * Zusammenfassung * & SU-A-927 875 (IVANOVO CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE) 15. Mai 1982 ---	1	D06P3/66 D06P1/382
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 10, 1978, Columbus, Ohio, US; abstract no. 137845r, TDA, KINJIRO ET AL. 'Dyeing of textiles' Seite 62 ;Spalte 1 ; * Zusammenfassung * & JP-A-77 148 284 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 9. Dezember 1977 ---	1	
A	EP-A-0 044 463 (BAYER) * Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Y	AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Bd.81, Nr.11, 1992, SECAUCUS, NJ, US Seiten 180 - 186 G. GONGYI ET AL. 'New approach to modifying cotton for improved dyeability with reactive dyes' * Seite 183, linke Spalte; Tabelle IV * -----	1	D06P C09B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. Mai 1994	
		Prüfer Hellemans, W	
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 I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)