

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 768 421 A1

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:16.04.1997 Patentblatt 1997/16

(51) Int CI.6: **D06B 21/00**, D06B 19/00, D06P 3/66

(21) Anmeldenummer: 96810665.8

(22) Anmeldetag: 04.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI NL PT

(30) Priorität: 13.10.1995 FR 9512193

(71) Anmelder:

 Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. 4057 Basel (CH)

SUPERBA S.A.
 68200 Mulhouse (FR)

(72) Erfinder:

 Enderlin, Robert 68790 Morschwiller-le-Bas (FR)

 Mheidle, Mickael 68390 Sausheim (FR)

 Thibault, Didier 88700 Bru (FR)

# (54) Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen mit Reaktivfarbstoffen sowie Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen aus Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

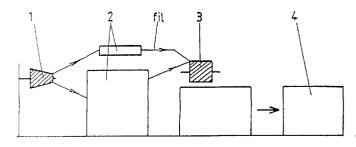
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen folgende Schritte umfaßt:

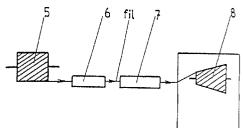
Imprägnierung des von einem oder mehreren Trägern

(1) kontinuierlich schnellabgewickelten und auf einen oder mehrere Träger (3) umgewickelten Garns mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung, sowie

Fixierung des Farbstoffs.

Die Erfindung ist insbesondere auf dem Gebiet des Färbens von Cellulosefasern anwendbar.







EP 0 768 421 A1

### **Beschreibung**

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Textiltechnik, vor allem des Färbens und ganz besonders des Färbens von Textilgarnen, und betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen aus Celluosefasern mit Reaktivfarbstoffen.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Verschiedene Verfahren und Vorrichtungen zum Färben von Garnen sind bereits bekannt.

So ist z.B. ein Strangfärbeverfahren bekannt, bei dem das von der Spinnerei auf einer Spule angelieferte und auf eine konische Spule umgespulte Garn über eine Stranghaspelmaschine abgewickelt wird, um das Garn in Strangform zu erhalten, wobei die weitere Handhabung unter Spulentransport erfolgt. Jeder Strang wird sodann an verschiedenen Stellen manuell befestigt, und die zwei Enden jeden Strangs werden miteinander verknüpft. Anschließend werden die erhaltenen Stränge auf Färbebäume befestigt, auf einen Wagen gehängt und sodann in einen Färbeapparat eingebracht. Nach dem Färben werden die Stränge gewaschen und das überschüssige Wasser daraus in einer Schleuder entfernt, bevor sie entweder in einem Heißumluftschrank oder durch kontiniuierliches Hindurchführen durch einen Trockenkanal getrocknet werden. Nach diesem Trocknen werden die Stränge wieder einer Wickelvorrichtung zugeführt, um auf konische Spulen umgespult werden zu können, die bei der Herstellung von Maschen- oder Webware einsetzbar sind.

Solch ein Färbeverfahren, mit dem bezüglich der Durchdringung der Faserzwischenräume mit Färbeflotte annehmbare Ergebnisse erzielt werden, benötigt eine Vielzahl von Handhabungsschritten, was einerseits zu relativ langen und materialbelastenden Verfahrenszeiten und hohen Produktionskosten führt.

Es sind ebenfalls Spulenfärbeverfahren bekannt, bei denen ein von der Spinnerei auf einer Spule angeliefertes Garn auf eine konische oder zylindrische Spule umgespult wird, wobei die Ränder der Spule gegebenenfalls durch Pressen abgerundet werden, damit eine bessere spätere Zirkulation einer Färbeflotte ins Spuleninnere ermöglicht wird.

Gemäß dieser Ausführungsform besteht eine neue Handhabung darin, daß man Spulen auf perforierte Säulen des Materialträgers eines Färbeapparats stapelt und diesen Materialträger anschließend in einen Autoklav überführt und mittels einer Pumpe eine Färbeflotte unter Druck in den Autoklav preßt. Nach einer vorbestimmten Zeit wird die Färbeflotte entnommen und Waschwasser in den Autoklav gepreßt. Anschließend wird der Materialträger aus dem Autoklav genommen, und die Spulen werden zur Entfernung des überschüssigen Wassers in eine Schleuder gebracht.

Nach diesem Schritt werden die Spulen in einem Trockenschrank diskontinuierlich oder in einem Hochfrequenztrockner kontinuierlich getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Garn zurückgewickelt.

Das überschüssige Wasser kann ebenfalls mit Hilfe von als Schnelltrockner bezeichneten Vorrichtungen entfernt werden, bei denen die Entfernung des Wasser aus der Materialträger-Spulen-Einheit mittels Vakuumpumpe erfolgt und diese dann in einem Autoklav mit Luft- oder Dampfdruck beaufschlagt wird. In solch einem Falle kommt man auch ohne zusätzliches Trocknen aus.

Solch ein Spulenfärbeverfahren benötigt wie das vorhergehende Verfahren zahlreiche Arbeitsschritte seitens des Bedieners und nimmt relativ viel Zeit in Anspruch, wodurch die Kosten dieses Verfahrens relativ hoch sind.

Andererseits sind nach diesen herkömmlichen Spulen- bzw. Strangfärbeverfahren keine Spezialgarne, wie z.B. Chinégarne, nach dem Space-Dyeing-Verfahren gefärbte Garne, ein- oder mehrfarbige getüpfelte Garne, oder Garne mit Teilimprägnierung der Fasern, z.B. des verwaschenen Typs, ringgefärbter Denim (Ring-Dyeing-Verfahren) oder mechanisch mit Schleifsteinen verwaschener (stone wash) Denim erhältlich.

Außerdem bringen die bekannten Färbeverfahren beim Färben von Cellulosefasern, Pflanzenfasern wie Baumwolle, Leinen etc. oder chemischen Fasern wie den Acetat- oder Viskosefasern einen hohen Wasserverbrauch mit sich, der in der Größenordnung von 200 bis 300 Litern pro Kilogramm gefärbtem Garn liegt.

Bei solch einem Wasserverbrauch sind nicht nur die Kosten des verbrauchten Wassers, sondern auch die der Aufbereitung des mit Farbstoffen und den restlichen chemischen Hilfsstoffen belasteten Wassers, bevor dieses abgeleitet wird, von Nachteil.

Bei den Farbstoffen, die bei Cellulosefasern zum Einsatz kommen, sind aber auch noch die herkömmlichen Reagentien zu berücksichtigen, die zur Herstellung des Färbebads eine große Menge an zugegebenem Salz, und zwar in der Größenordnung von 80 bis 100 g pro Liter Färbebad benötigen, wovon lediglich 60 bis 70% der Mischung während des Färbevorgangs fixiert werden und die restlichen 30 bis 40% der Mischung beim Waschen entfernt werden und eine hohe Umweltbelastung darstellen, wodurch eine besonders gründliche Aufbereitung des Abwassers erforderlich ist.

Dazu kommt, daß im Falle der Spulenfärbung und in geringerem Maße der Strangfärbung die mehrfachen Abund Umspulvorgänge des Garns sich nachteilig auf die Qualität des hergestellten Garn auswirken, was sich einerseits in einem Gewichtsverlust und andererseits in einem Verlust an Festigkeit und Dehnung des Garns äußert.

Vorrichtungen zur Durchführung von kontinuierlichen Verfahren zum Färben von Textilgarnen durch kontinuierliche Imprägnierung von laufenden Garnen, die anschließend auf ein Transportmittel überführt werden, auf denen die Garne durch Kammern hindurchgeführt werden, die Dampf oder Heißluft unter Normaldruck oder Überdruck enthalten, sind

ebenfalls bekannt. Mit solch einem als Thermofixieren bezeichneten Verfahren gelingt die Fixierung der Farbstoffe auf den das Garn ausmachenden Fasern.

Mit solchen Vorrichtungen lassen sich insbesondere Garne auf der Basis von Polyamid-, Polyester-, Polypropylenund Acrylfasern sowie von Wolle und Fasergemischen bei im Vergleich zu den Verfahren, bei denen die Behandlung in Spulen- oder Strangform stattfindet, stark reduziertem Energie- und Wasserverbrauch färben.

Bei diesen Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung kommen nur saure, Dispersions- oder basische Farbstoffe zum Einsatz.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Einschränkung dieser Nachteile durch Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung zum kontinuierlichen Färben von Garnen auf der Basis von Cellulosefasern, mit denen eine beträchtliche Einsparung an Farbstoffen bei optimaler Fixierung sowie Phantasieeffekte, wie z.B. Chinéfasern, nach dem Space-Dyeing-Verfahren gefärbte Fasern, ein- oder mehrfarbige getüpfelte Garne, oder Garne mit Teilimprägnierung der Fasern, z.B. des verwaschenen Typs, ringgefärbter Denim (Ring-Dyeing-Verfahren) oder mechanisch mit Schleifsteinen verwaschener (stone wash) Denim erzielt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen auf der Basis von Cellulosefasern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es folgende Schritte aufweist:

- a) Imprägnierung des von einem oder mehreren Trägern kontinuierlich schnellabgewickelten und auf einen oder mehrere Träger umgewickelten Garns mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung, sowie
- b) Fixierung des Farbstoffs.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Gemäß einem Merkmal der vorliegenden Erfindung wird das Garn zunächst mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und anschließend mit mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung imprägniert.

Gemäß einer Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung wird das Garn zunächst mit mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung und anschließend mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung imprägniert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung kann das Garn auch mit einem oder mehreren Farbstoffen, die einzeln oder als Mischung angewandt werden und in Form einer oder mehrerer Färbeflotten mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff und mindestens einem alkalisch wirkenden Agens vorliegen, imprägniert werden.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die Fixierung des bzw. der Farbstoffe durch Verweilen des bzw. der Träger mit dem Garn, das mit der bzw. den Färbeflotten imprägniert wurde.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung ist es ebenfalls möglich, die Fixierung des bzw. der Farbstoffe unmittelbar nach der Imprägnierung durch Behandlung des Garns mit einem heissen Medium, wie z.B. einem Gas, insbesondere Luft, oder durch Behandlung mit gesättigtem oder überhitztem Dampf durchzuführen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im wesentlichen folgendes umfaßt: eine Anlage zum kontinuierlichen Schnellabwickeln von Garn (fil) von einem oder mehreren Trägern, eine Vorrichtung zum Imprägnieren des bzw. der abgewickelten Garne mit einem oder mehreren Farbstoffen, die einzeln oder in einer Mischung angewandt werden und in Form einer oder mehrerer Färbeflotten vorliegen, eine Anlage zum Umwickeln des bzw. der behandelten Garne auf einen oder mehrere andere Träger, sowie ein Mittel zur Fixierung der Farbstoffe.

Anhand der nachfolgenden Beschreibung, die eine bevorzugte Ausführungsform betrifft, die lediglich als Beispiel angeführt ist und die Erfindung nicht beschränken soll und anhand der beigefügten schematischen Darstellungen erklärt wird, soll die Erfindung leichter verständlich gemacht werden. Hierin zeigen:

Figur 1 einen Seitenaufriß einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 einen Seitenaufriß einer möglichen Ausführungsvariante der Wasch/Entwässerungs- und Trockenvorgänge,

Figuren 3 bis 9 und 12 Schnittansichten verschiedener Ausführungsvarianten der Imprägniervorrichtung,

Figur 10 eine Schnittansicht in größerem Maßstab einer Ausführungsvariante der mit der Imprägniervorrichtung gemäß Figur 4 (bzw. Figur 12) einsetzbaren Zerstäubungs- und Sprühdüse, sowie

Figur 11 eine stark vergrößerte Schnittansicht eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Garns.

Erfindungsgemäß, wie dies auch ganz besonders aus Figur 1 der beigefügten Zeichnungen hervorgeht, umfaßt das Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen auf der Basis von Cellulosefasern vorzugsweise folgende Schritte:

Imprägnierung des Garns in einer Imprägniervorrichtung 2 mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und mit mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung, wobei ein kontinuierliches Schnellabwickeln des Garns von einem oder mehreren Trägern 1 und dessen Umwickeln auf einen oder mehrere andere Träger 3 stattfindet, und Fixierung des Farbstoffs.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt mittels einer Vorrichtung, die im wesentlichen aus einer einen oder mehrere Träger 1 aufweisenden Anlage zum kontinuierlichen Schnellabwickeln von Garnen, einer Vorrichtung 2 zum Imprägnieren des bzw. der abgewickelten Garne mit einem oder mehreren Farbstoffen, einer einen oder mehrere andere Träger 3 aufweisende Anlage zum Umwickeln des bzw. der behandelten Garne, sowie einem Mittel 4 zur Fixierung der Farbstoffe besteht.

Die Abwickel-, Umwickel- und Behandlungsgeschwindigkeiten des bzw. der Garne betragen vorzugsweise mindestens 100 m/min, insbesondere mindestens 250 m/min und bevorzugt mindestens 300 m/min. Als obere Grenzen seien beispielsweise 1000 m/min und insbesondere 600 m/min genannt.

Bevorzugt liegen die Abwickel-, Umwickel- und Behandlungsgeschwindigkeiten des bzw. der Garne zwischen 100 m/min und 1000 m/min, vorzugsweise zwischen 250 m/min und 600 m/min.

Die einen oder mehrere Träger 1 aufweisende Anlage zum Abwickeln des Garns ist auf den beigefügten Zeichnungen nicht im einzelnen dargestellt und kann in bekannter Weise aus einem Gestell mit Spindeln, die als Stütze für die Garnspulen bzw. Superkops dienen, bestehen. Es ist ebenfalls möglich, die Garne von einem Träger, wie z.B. einem Kettbaum, abzuspulen. Die Anlage zum Umwickeln kann ebenfalls aus einer Wickelmaschine mit mehreren Spindeln oder aus einem einzelnen Träger, wie z.B. einem Kettbaum, bestehen. So kann das Abwickeln und Umwickeln des Garns beispielsweise von Spule zu Spule oder von einer oder mehreren Spulen auf einen Kettbaum, von Kettbaum zu Kettbaum oder von einem Kettbaum auf eine oder mehrere Spulen erfolgen.

Bei den in den Färbeflotten zum Einsatz kommenden Farbstoffen handelt es sich um Reaktivfarbstoffe, die zum Färben von Cellulosematerialien geeignet sind, wie z.B. Farbstoffe aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe, welche mindestens eine Reaktivgruppe enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Farbstoffe zudem mindestens eine Sulfogruppe.

Unter Reaktivgruppen versteht man gegenüber Fasern reaktionsfähige Reste, die in der Lage sind, mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl- und Mercaptogruppen der Wolle oder Seide oder mit den Amino- oder gegebenenfalls den Carboxylgruppen synthetischer Polyamide unter Bildung chemischer kovalenter Bindungen zu reagieren. Die Reaktivgruppen sind in der Regel mit dem Farbstoffrest direkt oder über ein Brückenelement verknüpft. Als Reaktivgruppen sind z.B. solche geeignet, die mindestens einen von einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest abspaltbaren Substituenten aufweisen, oder jene, bei denen diese Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest aufweisen, wie z.B. einen Halogentriazinyl-, Halogenpyrimidinyloder Vinylrest.

Als aliphatische Reaktivgruppen kommen z.B. solche der folgenden Formeln in Betracht:

$$-SO_2$$
-Z (1a),

$$-W-alkylen-SO_2-Z$$
 (1b),

55

10

15

20

25

30

35

45

5

15

20

worin W eine Gruppe der Formel - $SO_2$ - $NR_1$ -, - $CONR_1$ - oder - $NR_1CO$ - ist,  $R_1$  Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder ein Rest der Formel

25

30

35

R Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO<sub>2</sub>-Z ist,

Z Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U<sub>1</sub> bedeutet und U<sub>1</sub> eine Abgangsgruppe ist,

Y ein Rest der Formel -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> und Hal Halogen bedeutet,

E der Rest -O- oder -N(R<sub>2</sub>)- ist,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

alkylen und alkylen' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, und

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet.

Als aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1) und (1a) bis (1d), insbesondere solche der Formeln 40 (1), (1a) bis (1c) und vorzugsweise solche der Formeln (1), (1a) und (1b) bevorzugt. Von besonderem Interesse sind solche der Formeln (1) und (1a), insbesondere solche der Formel (1a).

Als heterocyclische Reaktivreste kommen vorzugsweise 1,3,5-Triazinreste der Formel

45

$$\begin{array}{c|c} -N & & \\ \hline & N & \\ R_3 & N & \\ X & \end{array}$$
 (2)

50

55

in Betracht, worin

 $R_3$  Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Carboxy, Cyano, Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

X eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und

V einen Rest der Formel

$$\begin{array}{c|c} R \\ \hline -N - \text{alkylen} - SO_2 - Z \\ R_1 \end{array} \tag{3a},$$

$$-N$$
—alkylen—E—alkylen'- $SO_2$ -Z
(3b),

$$--N N --- alkylen -- SO2-Z$$
 (3e)

oder

bedeutet, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, E, W, Z, Y, alkylen, alkylen' und arylen die oben angegebenen Bedeutungen haben und t 0 oder 1 ist.

Bei der Abgangsgruppe U<sub>1</sub> handelt es sich z.B. um -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSOH<sub>3</sub>, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>. Bevorzugt ist U<sub>1</sub> eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, insbesondere -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H und besonders bevorzugt -OSO<sub>3</sub>H. Bei alkylen und alkylen' handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Äthylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alkylen und alkylen' für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Äthylenrest

R bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder die Gruppe -SO<sub>2</sub>-Z, wobei für Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt steht R für Wasserstoff.

 $R_1$  ist vorzugsweise Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder eine Gruppe -alkylen- $SO_2$ -Z, worin alkylen und Z jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt ist  $R_1$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

R<sub>3</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest und insbesondere bevorzugt Wasserstoff.

Arylen ist vorzugsweise ein 1,3- oder 1,4-Phenylenrest, der unsubstituiert oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituiert ist.

E steht vorzugsweise für -NH- und insbesondere bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -NHCO- oder insbesondere -CONH-.

X steht z.B. für Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt für Chlor oder insbesondere Fluor.

Hal bedeutet vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Weitere interessante Reaktivgruppen sind solche der Formel (2), worin V einen nicht-reaktiven Substituenten bedeutet oder insbesondere eine als Anion abspaltbare Gruppe ist.

Bedeutet V eine als Anion abspaltbare Gruppe, so handelt es sich hierbei z.B. um Fluor, Chlor, Brom, Sulfo,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor.

Steht V für einen nicht-reaktiven Substituenten, so kann dies z.B. ein Hydroxy-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio-, Amino-, N- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino-, wobei das Alkyl gegebenenfalls z.B. durch Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, Cyclohexylamino-, Morpholino-, oder N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino- oder Phenylamino- oder Naphthylaminorest, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z.B. durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, sein.

Beispiele für geeignete nicht-reaktive Substituenten V sind Amino, Methylamino, Äthylamino, β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-Hydroxyäthylamino, β-Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-reaktiver Substituent hat V vorzugsweise die Bedeutung Amino,  $N-C_1-C_4$ -Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, Morpholino, Phenylamino oder  $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Bedeutungen als Phenylamino oder  $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist.

Als Reste der Formeln (3a) bis (3f) sind hier und im folgenden solche der Formeln (3a) bis (3d) und (3f), insbesondere solche der Formeln (3c) bis (3d) und (3f) und vorzugsweise solche der Formel (3c) und (3f) bevorzugt. Von besonderem Interesse sind solche der Formel (3c).

Als heterocyclische Reaktivreste der Formel (2) sind solche bevorzugt, worin X Fluor ist und für V die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, oder X Chlor ist und V einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) darstellt.

Von Interesse als heterocyclische Reaktivreste sind ferner solche der Formel

$$\begin{array}{c|c}
X_2 \\
-N & X_1 \\
R_3 & N & N
\end{array}$$
(4),

V

worin einer der Reste  $X_1$  eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und der andere Rest  $X_1$  die für V als nicht-reaktiven Substituenten angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat oder ein Rest der Formeln (3a) bis (3f) oder eine als Anion abspaltbare Gruppe ist,

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

 ${\rm X}_{\rm 2}$  ein negativer Substituent ist und

R<sub>3</sub> unabhängig die oben angegebene Bedeutung hat.

Bei dem als Anion abspaltbaren Rest  $X_1$  handelt es sich bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor. Beispiele für geeignete Reste  $X_2$  sind Nitro, Cyan,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Carboxy, Chlor, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxysulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl oder  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoyl, wobei die Bedeutungen Chlor, Cyano und Methylsulfonyl, insbesondere Chlor, für  $X_2$  bevorzugt sind. Besonders bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $X_1$  Fluor oder einen Rest der Formeln (3a) bis (3f). Ganz besonders bevorzugt bedeutet einer der Reste  $X_1$  Fluor und der andere Rest  $X_1$  Fluor oder Chlor, wobei für  $X_2$  die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Von besonderem Interesse für das erfindungsgemässe Verfahren sind solche Reaktivgruppen, welche einen Rest der Formel -SO<sub>2</sub>-Z oder -NH-CO-Y enthalten, oder einen Triazin- oder Pyrimidinrest enthalten, worin mindestens einer der Substituenten Fluor bedeutet.

Besonders bevorzugt als Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1) und (1a) bis (1d), insbesondere solche der Formeln (1), (1a) bis (1c), sowie

Reaktivreste der Formel (2), worin X Fluor ist und für V die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, oder X Chlor ist und V einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) darstellt, sowie

Reaktivreste der Formel (4), worin mindestens einer der Reste  $X_1$  Fluor oder einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) bedeutet, insbesondere, worin  $X_1$  Fluor und der andere Rest  $X_1$  Fluor oder Chlor ist und für  $X_2$  die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ganz besonders bevorzugt als Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1), (1a) und (1b), insbesondere der Formeln (1) und (1a) und vorzugsweise solche der Formel (1a), sowie

Reaktivreste der Formel (2), worin X Fluor oder Chlor ist und V einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) darstellt, sowie Reaktivreste der Formel (4), worin  $X_1$  Fluor und der andere Rest  $X_1$  Fluor oder Chlor ist und für  $X_2$  die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Von besonderem Interesse als Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1), (1a) bis (1f) und (2), wobei die obigen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Reaktivfarbstoffe können neben den Reaktivgruppen an ihrem Grundgerüst die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten gebunden enthalten.

Als Beispiele für solche Substituenten der Reaktivfarbstoffe seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, wobei die Alkylreste z.B. durch Hydroxyl, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiert sein können; Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, wobei die Alkylreste z.B. durch Hydroxyl, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiert sein können; gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl; Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche Alkanoylaminogruppen, wie z.B. Acetylamino oder Propionylamino; gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino; gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenylamino; N,N-Di-β-hydroxyäthylamino; N,N-Di-β-sulfatoäthylamino; Sulfobenzylamino; N,N-Disulfobenzylamino; Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Aethoxycarbonyl; Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Aethylsulfonyl; Trifluormethyl; Nitro; Amino; Cyano; Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom; Carbamoyl; N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Aethylcarbamoyl; Sulfamoyl; N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfamoyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Aethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, wobei die Alkylreste z. B. durch Hydroxy oder Sulfo weitersubstituiert sein können; N-(β-Hydroxyäthyl)-sulfamoyl; N,N-Di-(β-hydroxyäthyl)sulfamoyl; gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes N-Phenylsulfamoyl; Ureido; Hydroxy; Carboxy; Sulfomethyl oder Sulfo. Die Reaktivfarbstoffe enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe, insbesondere 1 bis 6 solcher Gruppen und vorzugsweise 2 bis 6 solcher Gruppen.

Als Reaktivfarbstoffe kommen z.B. solche der Formel

10

15

20

25

30

35

40

45

55

$$A_1$$
-U (5)

in Betracht, worin  $A_1$  der Rest eines Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes und U ein Reaktivrest ist, wobei hier und im folgenden für die Reaktivreste U insbesondere die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Der Rest  $A_1$  kann zudem eine oder mehrere weitere, gleiche oder voneinander verschiedene, Reaktivgruppen U enthalten. Die Geamtzahl der Reaktivgruppen in den Farbstoffen ist bevorzugt 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 2.

Als Reaktivfarbstoffe kommen ferner z.B. solche der Formel

in Betracht, worin

5

10

15

20

25

30

35

45

55

 $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $X_1$ ' und  $X_2$ ' Halogen sind,

 $B_1$  ein aromatisches oder aliphatisches Brückenglied ist oder der Rest der Formel -N( $R_5$ )- $B_1$ -N( $R_6$ )- einen Piperazinrest darstellt, und

 $A_2$  und  $A_3$  unabhängig voneinander die oben für  $A_1$  angegebenen Bedeutungen haben.

Die Reste  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  sind als Alkylreste geradkettig oder verzweigt. Die Alkylreste können weitersubstituiert sein, z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy. Als Beispiele seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die entsprechenden durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituierten Reste. Als Substituenten sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder Sulfato und vorzugsweise Hydroxy bevorzugt.

Bevorzugt sind R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

 $X_1$ ' und  $X_2$ ' sind vorzugsweise unabhängig voneinander Chlor oder Fluor, insbesondere Fluor.

Als aliphatisches Brückenglied ist  $B_1$  z.B. ein  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenrest, insbesondere ein  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- oder insbesondere -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist. Als Substituenten der für  $B_1$  genannten Alkylenreste sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy, bevorzugt.

Als aliphatische Brückenglieder kommen für  $B_1$  weiterhin z.B.  $C_5$ - $C_9$ -Cycloalkylenreste, wie insbesondere Cyclohexylenreste, in Betracht. Die genannten Cycloalkylenreste können gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkyl, substituiert sein. Als aliphatische Brückenglieder seien für  $B_1$  ferner gegebenenfalls im Cyclohexylenring durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierte Methylencyclohexylen-methylenreste genannt.

Für den Rest der Formel -N(R<sub>5</sub>)-B<sub>1</sub>-N(R<sub>6</sub>)- kommt als Piperazinrest z.B. ein Rest der Formel

in Betracht

Als aromatisches Brückenglied ist  $B_1$  z.B. gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkylenphenylen oder Phenylen oder ein Rest der Formel

worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylenrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- ist. Als aromatisches Brückenglied ist B<sub>1</sub> bevorzugt Phenylen, welches wie oben angegeben substituiert sein kann. Vorzugsweise sind die für B<sub>1</sub> genannten aromatischen Brückenglieder unsubstituiert

oder duch Sulfo substituiert.

Bevorzugt ist  $B_1$  ein  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- oder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist: oder

5

ein gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter  $C_5$ - $C_9$ -Cycloalkylenrest,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylenphenylenrest oder Phenylenrest; oder B<sub>1</sub> ist ein Rest der Formel (7), worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylenrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- ist; oder der Rest der Formel -N(R<sub>5</sub>)-B<sub>1</sub>-N(R<sub>6</sub>)- ist ein Piperazinrest der Formel

15

10

$$-N$$
N $-$ 

20

25

30

Besonders bevorzugt ist  $B_1$  ein  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O-unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist, oder ein gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter Phenylenrest.

Ganz besonders bevorzugt ist  $B_1$  ein  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenrest, insbesondere ein  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen-rest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist.

Von besonderem Interesse als Reaktivfarbstoffe der Formel (6) sind solche, worin mindestens einer der Reste  $X_1$ ' und  $X_2$ ' Fluor bedeutet, oder  $X_1$ ' und  $X_2$ ' Chlor bedeuten und mindestens einer der Reste  $A_2$  und  $A_3$  eine Reaktivgruppe enthält.

Als Monoazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazofarbstoffreste kommen für  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  vorzugsweise die folgenden in Betracht:

Mono- oder Disazofarbstoffreste der Formel

$$D-N=N-(M-N=N)_{II}-K-$$
(8)

35 oder

$$-D-N=N-(M-N=N)_{II}-K$$
 (9),

45

40

worin D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und u die Zahl 0 oder 1 ist, wobei D, M und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten, z.B. gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl, sowie faserreaktive Reste tragen können. Ferner kommen noch die von den Farbstoffen der Formeln (8) und (9) abgeleiteten Metallkomplexe in Betracht, wobei es sich insbesondere um 1:1--Kupferkomplexazofarbstoffe der Benzol- oder Naphthalinreihe handelt, worin das Kupferatom an je eine metallisierbare Gruppe, wie z. B. eine Hydroxygruppe, beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden ist. Tragen die Farbstoffreste der Formel (8) oder (9) einen Reaktivrest, so gelten für diesen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Bei den Farbstoffresten der Formeln (8) und (9) handelt es sich bevorzugt um solche der Formeln

55

$$(R_{g})_{0-3} = (U)_{0-2}$$

$$(SO_{3}H)_{1-3} = (U)_{0-2}$$

worin

15

20

35

50

55

 $(R_8)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfomethyl, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Amino, Hydroxy, Carboxy und Sulfo steht,

 $(R_9)_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Amino, N-Mono- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino und Benzoylamino steht und  $(U)_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reaktivgruppen steht;

$$(SO_3H)_{1-3}$$

$$(SO_3H)_{1-3}$$

$$(SO_3H)_{1-3}$$

$$(SO_3H)_{1-3}$$

worin  $(R_9)_{0-2}$  und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben;

40

OH, 
$$NH_2$$

N=N

 $(R_{11})_{0.3}$ 
 $(H_{10})_{0.3}$ 
 $(H_{10})_{0.3}$ 

worin  $(R_{10})_{0-3}$  und  $(R_{11})_{0-3}$  unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo stehen und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;

worin  $R_{12}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl, und  $R_{13}$  Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist;

worin  $(R_{16})_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,

 $(R_{15})_{0-3}$  und  $(R_{17})_{0-3}$  unabhängig voneinander die oben für  $(R_8)_{0-3}$  angegebenen Bedeutungen haben, und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;

worin  $(R_{15})_{0-3}$ ,  $(R_{17})_{0-3}$  und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $(R_{18})_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Amino, N-Mono- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_4$ -Alkanoylamino und Benzoylamino steht.

Als Rest eines Formazanfarbstoffs kommen für  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  z.B. solche der Formel

55

50

10

in Betracht, worin  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und die Benzolkerne keine weiteren Substituenten enthalten oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ -C

Als Rest eines Phthalocyaninfarbstoffs kommen für  $\rm A_1,\,A_2$  und  $\rm A_3$  z.B. solche der Formel

$$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

30 in Betracht, worin Pc der Rest eines Metallphthalocyanins, insbesondere der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins, ist,

W' -OH und/oder -NR<sub>20</sub>R<sub>20</sub>',

 $R_{20}$  und  $R_{20}$ ' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

R<sub>19</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

A ein gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest und

k 1 bis 3 ist.

20

35

40

55

Als Rest eines Dioxazinfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z.B. solche der Formel

$$H-(A)_{V}-HN$$

$$(Z-O_{2}S)_{S}$$

$$(Z-O_{2}S)_{S}$$

$$(SO_{3}H)_{r}$$

$$NH-(A)_{V}-NH-(A)_{V}$$

$$(SO_{2}-Z)_{S}$$

$$(SO_{2}-Z)_{S}$$

in Betracht, worin A' ein gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest ist,

r, s, v und v' unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten und Z die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Als Rest eines Anthrachinonfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z.B. solche der Formel

15

20

25

30

35

40

45

50

55

in Betracht, worin G einen unsubstituierten oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierten Phenylenrest oder einen Cyclohexylen-, Phenylenmethylen- oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkylenrest bedeutet.

Die obigen Farbstoffreste der Formeln (10a) bis (10f) und (11) bis (14) enthalten bevorzugt jeweils mindestens eine Sulfogruppe, insbesondere 1 bis 4 Sulfogruppen und vorzugsweise 1 bis 3 Sulfogruppen.

Als Reaktivreste U kommen insbesondere die oben genannten Reaktivreste in Betracht, wobei die obigen Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt sind Farbstoffreste der Formeln (10a) bis (10f), (11) und (14), insbesondere der Formeln (10a) bis (10f) und (11) und vorzugsweise solche der Formeln (10a) bis (10f).

Die Reaktivfarbstoffe sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie Diazotierungs-, Kupplungs- und Kondensationsreaktionen, erhalten werden.

Die Menge des Farbstoffs in der Färbeflotte kann je nach der gewünschten Farbtiefe stark schwanken und beträgt z.B. bis zu 100 g/l Flotte, vorzugsweise 10 g/l bis 70 g/l, insbesondere 10 g/l bis 50 g/l Färbeflotte.

Es empfiehlt sich, Farbstoffe mit schwacher bis mittlerer Faseraffinität zu verwenden. Die eingesetzten erfindungsgemäßen Färbeflotten können einen oder mehrere Farbstoffe enthalten.

Als alkalisch wirkendes Agens zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe verwendet man z.B. Alkalicarbonate oder Alkalihydrogencarbonate, insbesondere Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>3</sub>, Alkalihydroxide, insbesondere NaOH oder KOH, Ammoniak, organische Ammoniumsalze, wie z.B. Ammoniumformiat, -acetat oder -tartrat, Natriumtrichloracetat, Borax, Phosphate wie z.B. Trinatriumphosphat, Polyphosphate oder Natriumsilikat oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der obengenannten alkalisch wirkenden Agentien. Es empfiehlt sich, eine Mischung aus einer wäßrigen Natriumhydroxid- und Natriumsilikatlösung als alkalisch wirkendes Agens einzusetzen.

Außer dem Farbstoff und dem alkalisch wirkenden Agens kann die Färbeflotte noch weitere übliche Zusatzstoffe, wie z.B. Netzmittel, Löslichkeitsvermittler, wie z.B. ε-Caprolactam oder Polyethylenglykol, Durchdringungsbeschleuniger, Elektrolyt, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Komplexbildner wie Harnstoff oder Glycerin enthalten.

Nach dem Aufziehen des Farbstoffs und des alkalisch wirkenden Agens wird der Farbstoff auf dem Garn auf der Basis von Cellulosefasern mittels eines thermischen Verfahrens oder auch eines Kaltverfahrens fixiert.

Erfolgt die Fixierung durch Wärmeeinwirkung, so kommen ein Verfahren mit Dampfanwendung oder ein Halten bei erhöhter Temperatur oder ein Wärmeisolationsverfahren in Frage.

Bei dem Garn aus Cellulosefasern kann es sich z.B. um Baumwolle, insbesondere mercerisierte und/oder gebleichte Baumwolle, oder auch um ungebleichtes Garn handeln, das zweckmäßigerweise ohne vorheriges Waschen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbt werden kann. Solch ein Färbeverfahren ist mit den bisher bekannten Farbmitteln nicht durchführbar. Mischgarne auf Cellulosebasis, wie z.B. Baumwolle/Polyamid-Mischgarne oder ganz besonders Baumwolle/Polyester-Mischgarne kommen ebenfalls in Frage. Ferner kommen als Garne auch Viskosematerialien, wie z.B. Tencel oder Lyocell) sowie entsprechende Mischfasern mit Baumwolle, wie z.B. Baumwolle/Lycra (Polyurethan-Elastomer) in Betracht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Cellulosegarne mit hoher Geschwindigkeit färben, d.h. mit hoher Ausbeute. Des weiteren lassen sich Garne mit speziellen Effekten, wie z.B. Chinégarn, nach dem Space-Dyeing-Verfahren gefärbtes Garn, ein- oder mehrfarbiges getüpfeltes Garn, oder Garn mit Teilimprägnierung der Fasern, z.B. des verwaschenen Typs, ringgefärbter Denim (Ring-Dyeing-Verfahren) oder mechanisch mit Schleifsteinen verwaschener (stone wash) Denim herstellen. Diese verschiedenen Effekte ließen sich bisher nur durch Mischen mehrerer Fasern verschiedener Farbe beim Verspinnen, jedoch nicht mittels eines Färbeverfahrens erzielen.

Die Imprägniervorrichtung 2 (siehe z.B. Figur 1) weist eine oder mehrere Färbeflotten auf, in denen das Garn beim Durchlaufen der Vorrichtung 2 imprägniert wird. Bei deren Verlassen diffundieren die auf dem Garn befindliche(n) Färbeflotte(n) in das Innere der das Garn aufbauenden Fasern. Die wesentlichen Bestandteile dieser Färbeflotten, nämlich der Reaktivfarbstoff und das alkalisch wirkende Agens, die in wäßriger Lösung vorliegen, können in getrennten Behältern oder als Mischung in einem einzelnen Behälter vorgelegt werden. Durch Vorlage des Farbstoffs und des

Agens in getrennten Behältern wird eine hohe Stabilität der Farbstoffflotte gewährleistet, wodurch eine Erneuerung der letzteren in regelmäßigen Abständen wegen der durch das alkalisch wirkende Agens hervorgerufenen Hydrolyse vermieden wird.

Kommt die Färbeflotte als Mischung zur Anwendung, d.h. mit dem Reaktivfarbstoff und dem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung, können die zwei Lösungen in getrennten Behältern vorgelegt werden und vor ihrer Anwendung in einem einen Puffer enthaltenden Zwischenbehälter gemischt werden. Auf diese Weise wird mit der Zeit nur eine geringe Menge der Färbeflotte hydrolytisch angegriffen und kann entfernt oder gegebenenfalls ausgetauscht werden, insbesondere im Falle eines längeren Stillstands des Färbezyklus.

Die Imprägnierung des Garns mit der bzw. den Färbeflotten wird so reguliert, daß die Gewichtszunahme des Garns z.B. 15 bis 100%, insbesondere 15 bis 80% und vorzugsweise etwa 15 bis 50%, zunimmt. Bei solch einer Imprägnierung kann die Färbeflotte, nachdem das Garn die Imprägniervorrichtung 2 verlassen hat, in das Innere der Fasern diffundieren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Die Imprägnierung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von 5 bis 95°C, insbesondere 10 bis 80°C. Besonders bevorzugt ist hierbei eine Temperatur von 10 bis 70°C, insbesondere 15 bis 60°C. Ganz besonders bevorzugt ist eine Temperatur von 15 bis 50°C, insbesondere 15 bis 40°C. Hierbei entspricht dann sowohl die Temperatur des zu imprägnierenden Garns als auch die Temperatur der Färbeflotte bei der Imprägnierung einer der obigen Temperaturen. Von besonderem Interesse ist eine Ausführung der Imprägnierung bei Umgebungstemperatur, wie z.B. 15 bis 40°C, so dass vor und insbesondere während des Schrittes der Imprägnierung auf eine Aufheizvorrichtung gänzlich verzichtet werden kann. Vorzugsweise gelten die obigen Bevorzugungen auch für den Schritt des Aufwickeln des Garns auf einen oder mehrere Träger 3.

Von Interesse ist ferner eine Verfahrensvariante, worin das Garn vor dem Imprägniervorgang (Imprägniervorrichtung 2) thermisch behandelt wird. Diese Behandlung kann z.B. vor oder nach dem Träger 1 erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die thermische Behandlung kontinuierlich. Als Mittel für die thermische Behandlung kommt z.B. ein Behälter in Betracht, welcher mit heissem Gas oder insbesondere heissem Wasserdampf beschickt ist und worin das Garn z.B. zirkuliert. Insbesondere ist ein solches Mittel zur thermischen Behandlung zwischen Träger 1 und Imprägniervorrichtung 2 vorhanden. Alternativ oder zusätzlich wäre ein solches Mittel z.B. zwischen Imprägniervorrichtung 2 und Träger 3 vorhanden.

Nach dem Aufwickeln diffundieren das bzw. die nach der Imprägnierung in der Vorrichtung 2 auf das jeweilige Garn aufgezogenen Farbmittel während des Verweilens in der Anlage 4 in die Fasern der Garne. Hierbei handelt es sich um die für das vorliegenden Verfahren bevorzugte Kalffixierung. Bei dieser Fixierung werden die Farbstoffe in den Fasern je nach Garnqualität und -art und der gewählten Farbstoffe mit einem Fixiergrad in der Größenordnung von 80 bis 95%, bezogen auf das farbgebende Material, fixiert.

Diese Kalffixierung des Farbstoffs auf dem Garn, die durch Verweilen des imprägnierten und aufgewickelten Garns stattfindet, erfolgt z.B. bei Umgebungstemperatur, z.B. bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C, insbesondere zwischen 15 und 35°C. Die Dauer der Kaltbehandlung kann von dem verwendeten Farbstoff abhängen und schwankt innerhalb weiter Grenzen, die zwischen 3 und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 6 und 8 Stunden liegen.

Ferner kommt auch eine entsprechende Fixierung bei höherer Temperatur in Betracht, wobei der Farbstoff auf dem Garn aus Cellulosefasern durch Verweilen in einem das imprägnierte und aufgewickelte Garn enthaltenden Speicher (4) bei einer Temperatur oberhalb von 40°C, insbesondere bis zu 70°C und vorzugsweise bis zu 60°C, fixiert wird. Die Dauer der Behandlung kann von dem verwendeten Farbstoff abhängen und schwankt innerhalb weiter Grenzen. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Behandlung bis zu 3 Stunden, insbesondere 0,5 bis 3 Stunden und vorzugsweise 1 bis 3 Stunden.

Die Beaufschlagung der erfindungsgemäßen Vorrichtung richtet sich nach dem vorhergesehenen Bedarf bzw. der vorhergesehenen Produktionsrate und kann mit Einzelgarn oder Mehrfachgarn beliebiger Titer oder beliebiger Art in verschiedenen Formen erfolgen.

So können ein oder mehrere Garne von Mehrfachträgern 1 oder einem einzelnen Träger abgewickelt und auf Mehrfachträger 3 oder einen einzelnen Träger umgewickelt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, von Mehrfachträgern 1 abzuwickeln und auf einen einzigen Träger 3 umzuwickeln und umgekehrt. Außerdem können vor dem Abwickeln von den Trägern 1 vorbereitende Schritte durchgeführt werden, die insbesondere aus einem Umwickeln von einem Superkops bestehen können.

Gemäß einem Merkmal der Erfindung werden das bzw. die Garne nach dem Verlassen des Verweilspeichers 4 direkt ohne einen zwischenzeitlichen Waschvorgang getrocknet und werden insbesondere so direkt für Web- oder Maschenware verwendet. In solch einem Fall wird erst das nach dem Web-, Wirk- oder Konfektionierungsvorgang erhaltene Textilprodukt gewaschen und dann entwässert und getrocknet. In solch einem Fall werden die nicht fixierten Farbstoffe sowie die Alkalien, Silikate und anderen Hilfsmittel durch den Waschvorgang von dem Gewebe, Gewirke oder Endtextilprodukt entfernt. Von besonderem Interesse ist eine solche Verfahrensweise für Fasermaterialien aus Velour.

Dieser Trocknungsvorgang kann ebenfalls in einem Autoklav mittels gesättigtem oder Überdruckdampf in einer Kammer in Form eines Kanals, dem Hochfrequenz- oder Infrarotenergie zugeführt wird, oder in einem Kanal, dem Heißluft oder Heißgas zugeführt wird, erfolgen, wobei dann gleichzeitig auch die Fixierung erfolgt.

Erfolgt die Trocknung in einem Autoklav mittels Dampf, wird das mit der Färbeflotte imprägnierte Textilgarn in einer Kammer einer Behandlung gegebenenfalls mit überhitztem Dampf bei einer Einsatztemperatur zwischen 98 und 210°C, zweckmäßigerweise zwischen 100 und 180°C, und vorzugsweise zwischen 102°C und 120°C unterzogen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Erfolgt die Behandlung durch Verweilen bei erhöhter Temperatur, so läßt man das imprägnierte Garn auf Cellulosebasis in nassem Zustand in einem Autoklav 1 min bis 120 min z.B. bei einer Temperatur zwischen 80°C und 102°C verweilen.

Die Fixierung des Farbstoffs nach dem Wärmeisolationsverfahren kann mit oder ohne Zwischentrocknung, z.B. bei einer Temperatur zwischen 100°C und 210°C, zweckmäßigerweise zwischen 120°C und 200°C, und ganz besonders zwischen 140°C und 180°C durchgeführt werden. Je nach der Behandlungstemperatur erstreckt sich die Wärmeisolation über einen Zeitraum zwischen 20s und 5 min, vorzugsweise zwischen 30s und 60s.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung können das bzw. die Garne nach dem Verlassen des Verweilspeichers 4 auch von einer Zwischengatterspule 5 abgewickelt und dann bei hoher Laufgeschwindigkeit des Garns in einer Wasch- und Entwässerungsanlage 6 kontinuierlich gewaschen und z.B. geschleudert und dann in einer Vorrichtung 7 getrocknet werden, wonach das bzw. die Garne auf neue Träger 8 umgewickelt werden (Figur 1).

Die Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens weist eine der Vorrichtung zum Abwickeln der Garne von den Trägern 1 vergleichbare Zwischengatterspule 5 auf, wobei die neuen Umwickelträger 8 mittels einer Vorrichtung betätigt werden, die der Anlage zum Umwickeln des bzw. der Garne auf einen oder mehrere Träger 3 ähnelt.

Figur 2 der beigefügten Zeichnungen stellt eine Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung dar, worin die aus dem Verweilspeicher 4 kommenden Träger 3 in einem Autoklav 9 einem Waschvorgang und in einem Schnelltrockner 9' einer Garntrocknung unterzogen werden, woraufhin die Garne von den Trägern 3 in einer Umwickelanlage 11 auf neue Träger 10 umgewickelt werden. In solch einem Fall können die Träger 3 für das spätere Waschen im Autoklav 9 durch Gegenstromzirkulation auf perforierten Säulen eines Materialträgers angebracht werden, woraufhin der Materialträger in den Schnelltrockner 9' überführt wird, in dem den auf den Trägern befindlichen Garnen die Feuchtigkeit entzogen wird, indem man die den Schnelltrockner 9' darstellende Kammer unter Druck setzt und mittels der perforierten Säulen des Materialträgers durch die auf den Trägern 3 befindlichen Garne Luft saugt.

Bei den auf die Träger 8 oder 10 umgespulten Garnen handelt es sich um von überschüssigen Farbstoffen und von anderen Bestandteilen der Färbeflotten befreite Garne, die bezüglich ihrer Färbung vollkommen stabil sind, d.h. bei denen keine Auswaschgefahr mehr besteht, und die sich zur Herstellung von Web- und Maschenware eignen, wobei ein späteres Waschen des Gewebes oder Gewirkes entfallen kann.

Diese Garne aus Cellulosefasern besitzen danach einen Feuchtigkeitsgehalt von z.B. 8 bis 12% in einer für Textilien üblichen Umgebung, d.h. bei 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%.

Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, kann die Imprägniervorrichtung 2 aus einem Färbeflottentrog 12, der mittels einer Förderpumpe 13, die mit einem die Färbeflotte 14 enthaltenden und gegebenenfalls mittels einer Wärmequelle 15 erhitzten Vorratstank verbunden ist, auf konstantem Niveau gehalten wird, wobei das bzw. die zu imprägnierenden Garne in der Färbeflotte mittels einer Rückführrolle abgewickelt werden, und aus einem Mittel 16 zum Abquetschen überschüssiger Farbe auf dem bzw. den Garnen durch Druckluft mit regulierbarem Druck bestehen, wobei sich die Gesamteinrichtung in einer Kammer 17 zur Rückgewinnung der abgequetschten Farbe befindet und Öffnungen zum Hindurchführen des bzw. der Garne aufweist. Solch eine Ausführungsform der Imprägniervorrichtung eignet sich besonders gut für eine Unifärbung mittels einer in Form einer Mischung aus Farbstoff und alkalisch wirkendem Agens vorliegenden Färbeflotte.

Das Abquetschmittel 16 besteht aus einem Behälter, der mit zwei Öffnungen versehen ist, durch die das bzw. die mit Färbeflotte beaufschlagten Garne hindurchgeführt werden, und unter einen Luftüberdruck gesetzt wird. Durch den in dem Behälter, durch den die Garne hindurchgeführt werden, erzeugten Überdruck, wird ein großer Teil der auf dem Garn verbliebenen Färbeflotte daraus abgequetscht und durch die Öffnungen des Behälters herausgedrückt. Hierdurch läßt sich am Ausgang der Vorrichtung 2 ein Garn mit zwischen 15 und 100% seines Gewichts an Färbeflotte, was über die im Mittel 16 verwendeten Luftdrücke reguliert wird, erhalten.

Figur 4 zeigt eine Ausführungsvariante der Imprägniervorrichtung 2, worin diese aus mehreren Mitteln 18 zur Führung und zum Halten des jeweiligen Garns in Längsrichtung, aus mindestens einer Düse 19 zum Zerstäuben und Aufsprühen der Färbeflotte auf das bzw. die laufenden Garne, aus einer Vorrichtung 20 zum Abquetschen überschüssiger Färbeflotte und aus einer Einrichtung 21 zur kontinuierlichen Zuführung von Färbeflotte besteht, die mit der oder den Zerstäubungs- und Sprühdüsen 19 und mit einem Trog 22 zur Aufnahme überschüssiger zerstäubter und/oder abgequetschter Färbeflotte verbunden ist, wobei dieser Trog 22 den Boden der die Imprägniervorrichtung 2 darstellenden Kammer bildet. Dadurch, daß eine Folge von Zerstäubungs- und Sprühdüsen 19 vorgesehen sind, läßt sich je nach dem gewünschten Effekt eine erhöhte Imprägnierung des Garns und somit gegebenenfalls eine Optimierung der

Durchdringung der das Garn darstellenden Fasern und ihrer Zwischenräume mit Färbeflotte erreichen. Eine weitere Variante ist in Figur 12 gezeigt.

Bei Verwendung solch einer Vorrichtung kann man auf den Sprühdruck der Färbeflotte, auf die Anzahl der Reihen von Düsen und auf deren Abstand von dem Garn sowie auf den Durchmesser der Düsen und deren Zerstäubungsbzw. Sprühwinkel bezüglich des laufenden Garns Einfluß nehmen, so daß das Garn verschieden stark ring- oder kerngefärbt werden kann.

Des weiteren ermöglicht diese Imprägniervorrichtung gemäß Figur 4 (bzw. gemäß Figur 12) ein differenziertes Aufsprühen des bzw. der Reaktivfarbstoffe und des alkalisch wirkenden Agens, wobei das letztere vor oder nach dem Reaktivfarbstoff aufgesprüht wird. Hieraus folgt, daß der Farbstoff und das Agens vorher nicht gemischt werden und eine mögliche Hydrolyse des Farbstoffs durch das Agens vermieden werden kann. Zu diesem Zweck ist es besonders interessant, das Garn zunächst mit einer wäßrigen Lösung des Reaktivfarbstoffs und anschließend mit dem alkalisch wirkenden Agens zu imprägnieren. In solch einem Fall wird der in den Trog zur Aufnahme des Überschusses zurückfließende überschüssige Farbstoff durch das alkalisch wirkende Agens nicht verunreinigt und erleidet überhaupt keine Hydrolyse, so daß die Flottenstabilität über einen langen Zeitraum gewährleistet ist.

10

15

25

30

35

40

45

50

55

Vorzugsweise ist die Vorrichtung 20 zum Abquetschen überschüssiger Färbeflotte als Trägeramboß 23 des bzw. der laufenden Garne ausgebildet, der etwas höher als die horizontale Laufrichtung des bzw. der Garne liegt und auf der stromaufwärts liegenden Seite des bzw. der Garne mit einer Kantenabschrägung 23' oder Abrundung und einer Düse 24 zum Drucklufteinblasen versehen ist, mit der ein Luftstrahl auf das bzw. die Garne gerichtet wird. So kann durch eine leichte Änderung der erzwungenen Richtung des Garns mittels Amboß 23 und mittels Drucklufteinblasen durch die Düse 24 in Höhe der Richtungsänderung eine Entnahme oder ein Abquetschen der überschüssigen Färbeflotte durch eine Kombination aus mechanischer und pneumatischer Entwässerung erfolgen.

Die Abquetschvorrichtung 20 kann natürlich auch anstelle des Abquetschmittels 16 in der Ausführungsfrom der Imprägniervorrichtung gemäß Figur 3 zum Einsatz kommen und umgekehrt.

Zur Unterstützung einer gründlichen Imprägnierung des bzw. der Garne und der anschließenden optimalen Diffusion der Färbeflotte in die das Garn darstellenden Einzelfasern ist die Imprägniervorrichtung 2 gemäß Figur 4 (bzw. gemäß Figur 12) zweckmäßigerweise mit mehreren Zerstäubungs- und Sprühdüsen 19 ausgestattet.

Gemäß einer Ausführungsvariante der Erfindung ist es ebenfalls möglich, unter dem bzw. den Garnen im rechten Winkel zu der jeweiligen Zerstäubungs- und Sprühdüse 19 eine Trägerplatte 25 zur Stützung des Garns vorzusehen. Diese Ausführungsform ist in Figur 4 der beigefügten Zeichnungen im rechten Winkel zu einer Düse 19 dargestellt.

Hierdurch wird das bzw. die Garne an Ort und Stelle gehalten und gegen eine eventuelle Ablenkung, durch die sie von den entsprechenden Düsen 19 wegbewegt würden, geschützt, so daß ihre Imprägnierung durch den Strahl und die Durchdringung der Fasern durch die Färbeflotte besser gewährleistet sind.

In der Tat zeigt die kinetische Energie der auf das Garn gesprühten Färbeflotte eine optimale Wirkung, wenn das Garn auf einem festen Träger ruht und wenn der Farbstoffstrahl das Garn treffen kann, ohne daß dieses ausweichen kann.

Die Führungs- und Haltemittel 18 wirken ihrerseits dahingehend, jegliche Abweichung in eine außerhalb der Längsachse des bzw. der Garne liegende horizontale Ebene zu verhindern.

In Figur 4 (bzw. Figur 12) der beigefügten Zeichnungen ist außerdem eine weitere Ausführungsvariante der Erfindung dargestellt, bei der mindestens zwei Zerstäubungs- und Sprühdüsen 19 bezüglich der Lauflängsachse des bzw. der zu färbenden oder zu behandelnden Garne diametral entgegengesetzt angeordnet sind. Mit solch einer Ausführungsform wird dadurch, daß sich die kinetische Energie der zwei gegenüberliegenden Strahlen addiert, eine Optimierung der Imprägnierung und Durchdringung der Fasern und ihrer Zwischenräume mit Färbeflotte im rechten Winkel zum jeweiligen Düsenpaar 19 erreicht.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung, die in den beigefügten Zeichnungen nicht dargestellt ist, ist es ebenfalls möglich, in der Imprägniervorrichtung 2 eine Folge von Verdampfungsdüsen 19 vorzusehen, zwischen die jeweils eine durch einen Amboß 23 gebildete Abquetschvorrichtung 20 und eine Lufteinblasdüse 24 geschaltet sind. Mit solch einer Ausführungsform lassen sich an jedem laufenden Garn aufeinanderfolgende mechanische Imprägnier- und Entwässerungsvorgänge durchführen, wodurch dieses besser mit der Färbeflotte imprägniert werden kann und so die Imprägnierung und Diffusion der Färbeflotte durch alle Fasern hindurch und ins Innere aller Fasern des Garns je nach der gewünschten Wirkung optimiert und beschleunigt werden kann.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es ebenfalls möglich, die Düsen 19 in Form piezoelektrischer Düsen (vom Typ Drop on Demand), thermischer Düsen (vom Typ Bubble-Jet) oder von Hochfrequenzdüsen mit kontinuierlichem oder abgelenktem Strahl auszuführen. In Figur 10 der beigefügten Zeichnungen ist beispielhaft eine Hochfrequenzdüse 19' dargestellt, bei der ein Hochfrequenztropfenbildner 38 Tropfen über eine Aufladevorrichtung 39, einen Detektor 40 und eine Ablenkvorrichtung 41 zuführt, durch die die Tropfen entweder auf ein Garn 42 oder auf ein Rückführmittel 43 gerichtet werden. Auf diese Weise läßt sich eine sehr präzise Aufbringung der Färbeflotte erreichen

In Figur 5 der beigefügten Zeichnungen ist eine weitere Ausführungsvariante der Imprägniervorrichtung 2 darge-

stellt, bei der ein Farbvorratsbehälter 26 über eine Zuführleitung und eine Pumpe 27 mit einem unter Druck stehenden Imprägnierkanal 28 verbunden ist, der für jedes Garn oder für mehrere Garne durch ein Längsrohr gebildet wird, durch das das bzw. die Garne in Längsrichtung hindurchgeführt werden, wobei dem Kanal 28 eine Vorrichtung 29 zum Abquetschen überschüssiger Färbeflotte nachgeschaltet ist, wobei die aus dem unter Druck stehenden Kanal 28 austretende und aus der Abquetschanlage 29 stammende Färbeflotte am Boden der die Vorrichtung 2 darstellenden Kammer gesammelt und mittels einer Leitung 30 in den Vorratsbehälter 26 zurückgeführt wird.

Gemäß einem Merkmal der Erfindung kann der unter Druck stehende Kanal 28 in insbesondere zum Färben von einheitlichen Fasern geeigneter Rohrform oder in Form eines rechteckigen länglichen Kastens zum Färben von bündeloder litzelförmigen Mehrfachfasern ausgebildet sein. Der Querschnitt und die Länge dieser Kanäle können so gewählt werden, daß sowohl die Kontaktzeit des Garns mit der Färbeflotte in Abhängigkeit von dessen Geschwindigkeit als auch die Relativgeschwindigkeit der in dem Kanal zirkulierenden Färbeflotte bezüglich der Geschwindigkeit des Garns in dem gleichen Kanal variiert werden können. All diese Faktoren können auf die Wirkung des Kontakts der Färbeflotte mit dem Garn und seinen Faserbestandteilen Einfluß nehmen.

10

15

25

30

35

40

45

50

55

Ebenfalls möglich ist auch eine Ausführung, bei der die unter Druck stehende Färbeflotte in zeitlichen Abständen in den Kanal 28 gelangt, um so das Geschwindigkeitsdifferential zwischen Färbeflotte und Garn zu berücksichtigen, da sich die Geschwindigkeiten des Garns und der unter Druck stehenden Färbeflotte stromaufwärts bezüglich der Laufrichtung des Garns addieren, während sie sich stromabwärts subtrahieren.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung können die unter Druck stehenden Imprägnierkanäle 28 auf ihrer zu der Laufrichtung des Garns parallelen Innenseite rauhe Stellen oder Einbauten oder Oberflächendeformationen aufweisen. Die letzteren führen zu einem nichtlaminaren Fluß der Färbeflotte, wobei sich die so erhaltenen Turbulenzen günstig auf die Erzeugung hoher örtlicher Drücke und einer für das Garn ebenfalls günstigen Bewegung auswirken, wodurch eine schnelle und hochwertige Imprägnierung erzielt wird, falls dieser Effekt erwünscht ist.

In der Ausführungsform gemäß Figur 5 kann die Abquetschanlage 29 entweder aus einem Druckbehälter, durch den das mit der Färbeflotte beaufschlagte Garn hindurchgeführt wird, oder aus einer Kombination aus Amboß und Lufteinblasdüse bestehen. Außerdem werden die das bzw. die Garne darstellenden Fasern aufgrund der Tatsache, daß das bzw. die Garne während der Imprägnierung in eine unter Druck stehende Färbeflotte eingetaucht werden, rasch und unter innigem Kontakt mit Färbeflotte umgeben, wodurch die Diffusion der farbgebenden Stoffe in die Fasern während der Imprägnierung besser anläuft. Dazu kommt, daß die Relativgeschwindigkeit zwischen dem laufenden Garn und der Färbeflotte in dem rohr- bzw. andersförmigen Kanal 28 die gleichmäßige Imprägnierung der das Garn darstellenden Fasern verstärkt.

In Figur 6 der beigefügten Zeichnungen ist eine weitere Ausführungsvariante der Imprägniervorrichtung 2 dargestellt, bei der diese in Form eines Imprägnierfoulards 31 vorliegt, der sich aus zwei horizontalen Zylindern, die längs ihrer Mantellinie miteinander in Kontakt stehen und oberhalb derer ständig für das Vorliegen von Färbeflotte gesorgt wird, und aus einer Anordnung von seitlichen Dichtungsflanschen 31' an den Zylinderenden zusammensetzt, wobei die Imprägnierung des bzw. der Garne durch Hindurchführen zwischen den Zylindern erfolgt.

Gemäß einer anderen Ausführungsvariante der Erfindung besteht ebenfalls die Möglichkeit, wie dies in Figur 9 der beigefügten Zeichnungen dargestellt ist, die Imprägniervorrichtung 2 in Form einer Kontaktimprägniertrommel 32 zu gestalten, wobei die Trommel in einer Färbeflotte bewegt wird und die Farbe auf das bzw. die laufenden Garne kontaktbedingt aufzieht, die mittels Rückführwalze 33 oder ähnlichem auf einem Teil des Trommelumfangs geführt werden, wobei die Lage dieser Rückführwalzen 33 bezüglich der Trommel 32 regulierbar ist.

Auf diese Weise läßt sich der Imprägniergrad der Garne modifizieren, indem die Walzen 33 von der Trommel 32 wegbewegt werden oder sich ihr nähern, so daß ein längerer oder kürzerer, stärkerer oder schwächerer Kontakt des Garns mit der Trommel, die eine bestimmte Menge an Färbeflotte während ihrer Drehung mit sich führt, erzielt wird. Der Imprägniergrad läßt sich ebenfalls durch Beeinflussung der Rotationsgeschwindigkeit der Trommel 32 und somit der Relativgeschwindigkeit des Garns bezüglich der Trommel modifizieren. Diese Wirkung auf die Relativgeschwindigkeit kann durch Änderung der Rotationsrichtung der Trommel 32 noch verstärkt werden. Im Falle einer zur Laufrichtung des Garns entgegengesetzten Rotation der Trommel 32 übt die erstere auf den durch die Trommel mitgeführten Film aus Färbeflotte nämlich eine Tränkwirkung aus, wodurch sich eine bessere Durchdringung der Fasern des Garn mit Flotte ergibt.

Schließlich kann durch Einstellung der Viskosität der Färbeflotte der Grad an Flottenaufnahme durch das laufende Garn variiert werden.

Die Vorrichtung gemäß Figur 9 eignet sich besonders gut zur Durchführung von Teilimprägnierungen des Garns vom ringgefärbten Typ (Ring-Dyeing-Verfahren) oder lediglich eines Teils der Außenfläche eines Garns. In der Tat kann im Falle eines nur leichten Kontakts des Garns mit der Trommel 32 und eines leichten Überziehens der Trommel 32 mit der Färbeflotte lediglich ein Teil des Umfangs des Garns an der Oberfläche imprägniert werden.

Aus Figur 11 der beigefügten Zeichnungen, die in stark vergrößertem Maßstab ein erfindungsgemäß behandeltes Garn im Schnitt zeigt, ist eine Teilimprägnierung des Garns auf den peripheren Fasern des unteren Teils dieses Garns deutlich zu erkennen. Die an der Oberfläche imprägnierten Fasern sind zu diesem Zweck stark umrandet gezeichnet,

während die nicht gefärbten Fasern in dunnen Linien gezeichnet sind.

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

Im Falle einer Kernfärbung, wie jene, die man insbesondere mit dem Imprägniermittel 2 gemäß Figuren 3 bis 6 und 12 erhalten kann, werden alle Faserbestandteile des Garns durch die Färbeflotte imprägniert, die nach dem Aufziehen auf die Außenfläche der Fasern in deren Inneres diffundiert.

Gemäß einer anderen Ausführungsvariante der Erfindung kann die Imprägniervorrichtung 2, wie dies aus Figur 7a der beigefügten Zeichnungen im Schnitt ersichtlich ist, ebenfalls aus einem Färbeapparat mit mehreren Auftragsvorrichtungen, die jeweils einer anderen Färbeflotte zugeordnet sind und jeweils in Schritten gleicher oder verschiedener Länge nacheinander Flecken verschiedener Farben auftragen, bestehen. Mit solch einer Imprägniervorrichtung lassen sich insbesondere Garne mit Phantasieeffekten wie die unter der Bezeichnung ein- oder mehrfarbige Space-Dyeings, Garne vom Typ Chiné sowie getüpfelte oder auch verwaschene oder Denimgarne herstellen.

Ein für diesen Zweck einsetzbarer Färbeapparat mit mehreren Beschichtern ist insbesondere aus der FR-A-2 650 311 und der FR-A-2 719 058 bekannt.

In Figur 7a der beigefügten Zeichnungen ist eine mögliche Ausführungsform eines Beschichters solch eines Apparats dargestellt. Hierbei wird die in eine mit Düsen, die jeweils im rechten Winkel zur Laufachse eines oder mehrerer Garne angeordnet sind, ausgestattete Zerstäubungsvorrichtung 34 überführte Färbeflotte nacheinander von diesen Düsen durch einen in einer Scheibe 36 angeordneten Schlitz 35 (Figur 7b) gesprüht, wobei die Scheibe sich zwischen den Düsen und der Laufrichtung des bzw. der Garne befindet und so befestigt ist, daß sie sich um eine vertikale Achse 37 dreht. Auf diese Weise lassen sich durch Betätigung der Scheibe 36 und der Düsen der Vorrichtung 34 in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen und über einen vorbestimmten Zeitraum Flecken einer auf das bzw. die Garne aufgetragenen Färbeflotte aufsprühen. Hieraus ergibt sich, daß durch Verwendung von in Folge angeordneten, jeweils mit verschiedenen Färbeflotten verbundenen Beschichtern, die miteinander synchronisiert sind, Spezialgarne mit Phantasieeffekten vom Typ einfarbige Space-Dyeing, mehrfarbige Space-Dyeing, vom Typ Chiné oder getüpfelte oder auch verwaschene oder Denimgarne herstellen lassen.

Solch ein sequentielles Auftragsverfahren verschiedener Färbeflotten läßt sich ebenfalls durch Aufsprühen der Farbe mittels einer Drehturbine oder auch mittels eines Tellers verwirklichen. In solch einem Fall kann die Turbine so aufgebaut sein, wie dies in der FR-A-2 650 311 beschrieben ist, d.h. in Form eines zylindrischen Hohlkörpers vorliegen, der auf seiner Außenfläche mehrere Öffnungen oder Düsen zum Versprühen von Farbe mit gleichen oder verschiedenen Querschnitten aufweist, wobei diese Turbine rotierend auf einer Achse befestigt ist, die parallel zur Laufachse der Garne verläuft, und die Färbeflotte durch diese verschiedenen Düsen hindurch versprüht. Hierdurch werden auf den vorbeilaufenden Garnen Farbflecken mit einer Größe und in einem Abstand hergestellt, die der Geometrie und der Anordnung der Öffnungen oder Sprühdüsen der Turbine entsprechen.

In Figur 8 der beigefügten Zeichnungen ist eine Ausführungsvariante der Erfindung dargestellt, bei der die Imprägniervorrichtung 2 in mehrere Kammern 2' zur Garnimprägnierung unterteilt ist. Mit Hilfe solch einer Ausführungsform kann eine gleichzeitige Behandlung einer Vielzahl von Garnen mit verschiedenen Farben, die nach Garngruppen erfolgt, die jeweils einer oder mehreren Kammern 2' entsprechen, erfolgen. In der Tat ist es in solch einem Fall möglich, jeweils eine Kammer 2' bzw. Kammergruppen 2' je nach Bedarf mit verschiedenen Färbeflotten zu beaufschlagen.

Bei Verwendung solch einer Vorrichtung mit mehreren Kammern müssen die verschiedenen erhaltenen Garne notwendigerweise verschiedenen Waschverfahren unterzogen werden.

Die Wasch- und Entwässerungsanlage 6 kann analog zur Imprägniervorrichtung 2 aufgebaut sein, so wie dies in den verschiedenen Ausführungsvarianten in Figuren 3 bis 5 dargestellt ist, wobei die Flottentröge und Zerstäubungs- und Sprühdüsen einfach mit Wasser oder Waschmittelprodukte enthaltendem Wasser beaufschlagt werden und der Entwässerungsvorgang mittels Abquetschmittel erfolgt, durch die das Wasser aus dem Garn entfernt wird.

Nach dem Färben kann das Garn z.B. bei einer Temperatur zwischen 60 und 80°C gewaschen werden, z.B. durch Behandlung mit einer Lösung, die Seife oder ein oder mehrere Waschmittel enthält. Das Waschen kann kontinuierlich mit dem laufenden Garn oder durch eine Behandlung des auf Spulen aufgewickelten Garns erfolgen.

Besteht die Wasch- und Entwässerungsanlage 6 aus einer Folge von Zerstäubungs- und Sprühdüsen, so wird mit diesen zweckmäßigerweise ein Waschen im Gegenstrom mit Wiederverwendung des Waschwassers durchgeführt, das an der letzten Waschdüse, bezüglich der Laufrichtung des Garns, entnommen und nacheinander bis zur ersten Waschdüse wiederverwendet wird, woraufhin das Restwasser ausgetragen und aufbereitet wird. In solch einer Ausführungsform genügt es nämlich, das Waschwasser zu sammeln, das aus der Behandlung in der letzten Düse, bezüglich der Laufrichtung des bzw. der Garne stammt, und es wieder in die vorletzte Düse einzupressen und so fortzufahren bis zur ersten Düse. Dieses Wasser reichert sich somit zunehmend mit Farbstoffresten und damit in Verbindungen stehenden chemischen Produkten an und wird für aufeinanderfolgende Waschvorgänge des Garns verwendet, ohne die Waschqualität zu beeinflussen. Hierdurch ergibt sich eine beträchtliche Einsparung an Waschwasser. In solch einem Fall wirkt das der letzten Düse nachgeschaltete Abquetschmittel als Entwässerungsvorrichtung für das bzw. die Garne.

Durch Einschalten der Abquetschvorrichtungen 20 zwischen den verschiedenen Waschdüsen läßt sich das Waschen durch die mechanische Abquetschwirkung optimieren, wodurch das Garn für eine erneute Benetzung besser

geeignet ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

Die Trockenvorrichtung 7 (nicht im einzelnen gezeigt) liegt zweckmäßigerweise in Form eines Kanals vor, durch den das bzw. die Garne hindurchgeführt werden und der mit Heißluft oder einem Heißgas unter Druck beaufschlagt wird. Mit Hilfe dieser Trockenvorrichtung 7 gelingt es, ein oder mehrere Garne mit den für eine spätere Verwendung erforderlichen Eigenschaften bezüglich ihrer relativen Feuchte zu erhalten. Ist die Vorrichtung 7 in Form eines Kanals ausgebildet, so kann dieser vorteilhafterweise mit Einbauten oder rauhen Stellen ausgestattet sein, die eine günstige Wirkung auf die Bildung von Turbulenzen der Trocknungsluft bzw. des Trocknungsgases sowie von Vibrationen des Garns ausüben, wodurch die Trocknungswirkung optimiert wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung, die in den beigefügten Zeichnungen nicht dargestellt ist, kann die Trockenvorrichtung 7 auch in Form einer Kammer ausgebildet sein, in der es zu einer Konzentrierung des Garns durch Bildung aufeinanderfolgender Stränge auf Spannrollen kommt, wobei diese Kammer einer Zirkulation mit Heißluft oder Heißgas unterzogen wird.

Nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung (in den beigefügten Zeichnungen nicht gezeigt) kann die Trockenvorrichtung 7 ebenfalls in Form eines Kanals ausgebildet sein, durch den das bzw. die Garne hindurchgeführt werden und der mit Hochfrequenz- oder Infrarotenergie beaufschlagt wird.

Nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung, die in den beigefügten Zeichnungen nicht gezeigt ist, ist es ebenfalls möglich, die Trocknung des behandelten Garns entweder durch Einblasen von Heißluft während des Aufwickelns oder durch Hindurchführen der Spulen durch einen Hochfrequenz- oder Infrarottrockenkanal zu bewirken.

Dank der Erfindung lassen sich ein oder mehrere Textilgarne aus Cellulosefasern, mit großer Geschwindigkeit, und zwar in der Größenordnung von 600 m/min oder mehr, mit Reaktivfarbstoffen unter beträchtlicher Einsparung von Farbstoff, d.h. mit stark reduziertem Austrag von Farbstoff ins Waschwasser, sowie unter beträchtlicher Einsparung an Energie und Wasserverbrauch kontinuierlich färben.

Außerdem läßt sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung durch gleichmäßige Imprägnierung des das jeweilige Garn darstellenden Faserverbunds und durch Fixierung der Farbstoffe auf und in den Fasern brillantere Färbungen und höhere Wasch-, Reib- und Lichtechtheiten etc. erzielen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren gefärbten Garne werden mechanisch weniger beansprucht und behalten ihre physikalischen und mechanischen Qualitäten, wie z.B. Regelmäßigkeit, Stabilität und Dehnung, länger bei.

Des weiteren sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung die benötigten Handhabungsschritte stark reduziert und der Raumbedarf der Vorrichtung gegenüber den herkömmlichen Färbeapparaten deutlich verringert.

Dies führt dazu, daß die Gesamtkosten der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den herkömmlichen bekannten Färbeverfahren und schon bestehenden Apparaturen ebenfalls niedriger sind.

Es versteht sich von selbst, daß die Erfindung nicht auf die beschriebenen und in den beigefügten Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen beschränkt ist. Es sind auch noch weitere Modifikationen möglich, insbesondere bezüglich des Aufbaus der verschiedenen Elemente oder des Austauschs gegen gleichwertige Methoden, ohne daß hierdurch der Schutzbereich der Erfindung verlassen wird.

Die nachfolgenden Beispiele dienen dazu, die vorliegende Erfindung zu erläutern.

# Beispiel 1:

Fin un

Ein ungefärbtes, gebleichtes mercerisiertes Baumwollgarn wird mit einer Geschwindigkeit von 500 m/min aus einem Vorratsspeicher abgewickelt und darauf eine Färbeflotte mittels einer Düse aufgesprüht, wobei der überschüssige Farbstoff unter Luftdruck abgesaugt wird, woraufhin das Garn auf einen neuen Träger umgewickelt wird. Zusammensetzung der Färbeflotte:

30 g/l des Farbstoffs der Formel:

50

$$N = N$$
 $N = N$ 
 $N = N$ 

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

21 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen  $C_9$ - $C_{11}$ Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

Das umgewickelte imprägnierte Garn wird anschließend 8 Stunden bei Umgebungstemperatur verweilen gelassen, wobei der Farbstoff auf der Faser fixiert wird. Nach Waschen mit heißem Wasser und anschließendem Trocknen erhält man ein in brillantroten Tönen gefärbtes Garn mit guten Eigenschaften.

#### Beispiel 2:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

Ein ungefärbtes, gebleichtes mercerisiertes Baumwollgarn wird mit einer Geschwindigkeit von 500 m/min aus einem Vorratsspeicher abgewickelt und darauf eine Färbeflotte mittels einer Düse aufgesprüht, woraufhin das Garn auf einen neuen Träger umgewickelt wird. Zwischen der Farbstoffdüse und dem laufenden Garn ist eine Lochscheibe angeordnet, mit deren Hilfe erreicht wird, daß das Aufsprühen der Färbeflotte auf das Garn nur in vorbestimmten und aufeinanderfolgenden Abständen erfolgt.

Zusammensetzung der Färbeflotte:

30 g/l des Farbstoffs der Formel:

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

21 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

Das umgewickelte imprägnierte Garn wird anschließend 8 Stunden bei Umgebungstemperatur verweilen gelassen, wodurch der Farbstoff auf der Faser fixiert wird. Danach wird bei erhöhter Temperatur (etwa 60 bis 80°C) mit einer wäßrigen Flotte, die 2 g/l Waschmittel, das ein Acrylsäurecopolymer und ein nichtionogenes Tensid enthält sowie 1 g/l eines Präparats aus veresterten Phosphorderivaten und wasserlöslichen Polymeren enthält, gewaschen, und das gefärbte Garn wird getrocknet. Hierbei erhält man ein Garn des Chinétyps, auf dem ungefärbte Anteile und Anteile in brillantgelben Tönen sich abwechseln.

# Beispiel 3:

50

Ein ungefärbtes, gebleichtes mercerisiertes Baumwollgarn wird mit einer Geschwindigkeit von 500 m/min aus einem Vorratsspeicher abgewickelt, und drei Färbeflotten werden darauf mittels Düsen aufgesprüht, woraufhin das Garn auf einen neuen Träger umgewickelt wird. Zwischen den Farbstoffdüsen und dem laufenden Garn ist jeweils eine Lochscheibe angeordnet, mit deren Hilfe erreicht wird, daß das Aufsprühen der unterschiedlichen Färbeflotten auf das Garn nur in vorbestimmten, synchronisierten und aufeinanderfolgenden Abständen erfolgt, wobei die Synchronisierung und die Winkelgeschwindigkeit der Lochscheiben auf die Geschwindigkeit des laufenden Garns abgestimmt sind. Zusammensetzung der Färbeflotten:

Färbeflotte 1:

30 g/l des roten Farbstoffs der Formel aus Beispiel 1;

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

21 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

# Färbeflotte 2:

5

10

15

20

25

30

35

55

30 g/l des Farbstoffs der Formel:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

21 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

# 40 Färbeflotte 3:

70 g/l des Farbstoffs der Formel:

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

34 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

Das umgewickelte imprägnierte Garn wird anschließend 6 bis 8 Stunden bei Umgebungstemperatur verweilen gelassen, wodurch der Farbstoff auf der Faser fixiert wird. Danach wird bei erhöhter Temperatur (etwa 60 bis 80°C) mit einer wäßrigen Flotte, die 2 g/l Waschmittel, das ein Acrylsäurecopolymer und ein nichtionogenes Tensid enthält sowie 1 g/l eines Präparats aus veresterten Phosphorderivaten und wasserlöslichen Polymeren enthält, gewaschen, und das gefärbte Garn wird getrocknet. Hierbei erhält man ein mehrfarbiges Garn, bei dem sich rot, blau und schwarz gefärbte Anteile sowie Anteile mit verschiedenen Farbnuancen aus der Mischung der drei verwendeten Farbstoffe abwechseln.

# Beispiel 4:

10

15

20

Ein ungefärbtes, ungebleichtes ungewaschenes Baumwollgarn wird mit einer Geschwindigkeit von 500 m/min aus einem Vorratsspeicher abgewickelt und darauf eine Färbeflotte mittels einer Düse aufgesprüht, woraufhin das Garn auf einen neuen Träger umgewickelt wird. Zwischen der Farbstoffdüse und dem laufenden Garn ist eine Lochscheibe angeordnet, mit deren Hilfe erreicht wird, daß das Aufsprühen der Färbeflotte auf das Garn nur in vorbestimmten und aufeinanderfolgenden Abständen erfolgt. Zusammensetzung der Färbeflotte:

0,5 g/l des roten Farbstoffs entsprechend der Formel aus Beispiel 1

11 g/l des blauen Formazanfarbstoffs entsprechend der Formel aus Beispiel 3

70 ml/l Natriumsilikat 38° Bé

15 ml/l Natriumhydroxidlösung 36° Bé

3 g/l anionisches Netzmittel

3 g/l Durchdringungsbeschleuniger (wäßrige Lösung mit ethoxylierten linearen C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Fettalkoholen mit endständigen Alkylgruppen, Ricinusöl/Polyglykolether, Paraffinöl, Maleinsäure-bis(2-ethylhexyl)-ester, Phosphorsäure-di (2-ethylhexyl)-ester und Natriumhydroxid als Hauptbestandteilen).

25

30

35

45

50

Das umgewickelte imprägnierte Garn wird anschließend 6 bis 8 Stunden bei Umgebungstemperatur verweilen gelassen, wodurch der Farbstoff auf der Faser fixiert wird. Danach wird bei erhöhter Temperatur (etwa 60°C bis 100°C) mit einer wäßrigen Flotte, die 2 g/l Waschmittel, das ein Acrylsäurecopolymer und ein nichtionogenes Tensid enthält sowie 1 g/l eines Präparats aus veresterten Phosphorderivaten und wasserlöslichen Polymeren enthält, gewaschen, und das gefärbte Garn wird getrocknet. Hierbei erhält man ein blaues Garn mit Spezialeffekten, das sich zum Weben von Geweben für Bluejeans vom Typ des nach einem Indigo-Verfahren gefärbten Denims eignet. Je nach dem Druck der Imprägnierdüsen, wodurch sich eine unterschiedliche Beaufschlagung (d.h. je nach der Durchflußmenge der Düsen und der Austrittsgeschwindigkeit der Färbeflotte) der Faser ergibt (% Imprägnierung), ist es somit möglich, verschieden stark ringgefärbte Garne herzustellen, wodurch der Eindruck entsteht, die Garne seien, unterschiedlich stark, mit Bimsstein gewaschen worden (stone wash).

# Patentansprüche

- 1. Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Garnen auf der Basis von Cellulosefasern, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Schritte aufweist:
  - a) Imprägnierung des von einem oder mehreren Trägern (1) kontinuierlich schnellabgewickelten und auf einen oder mehrere Träger (3) umgewickelten Garns mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung, sowie
  - b) Fixierung des Farbstoffs.
  - 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Garn zunächst mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung und anschließend mit mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung imprägniert wird.
  - 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Garn zunächst mit mindestens einem alkalisch wirkenden Agens in wäßriger Lösung und anschließend mit mindestens einem faserreaktiven Farbstoff in wäßriger Lösung imprägniert wird.

55

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Garn mit einem oder mehreren Farbstoffen imprägniert wird, die einzeln oder in einer Mischung angewandt werden und in Form einer oder mehrerer Färbeflotten vorliegen, die mindestens einen faserreaktiven Farbstoff und mindestens ein alkalisch wirkendes Agens

enthalten.

- **5.** Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fixierung des bzw. der Farbstoffe durch Verweilen des bzw. der Träger mit dem Garn, das mit der bzw. den Färbeflotten imprägniert wurde, erfolgt.
- **6.** Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fixierung des bzw. der Farbstoffe unmittelbar nach der Imprägnierung durch Behandlung des Garns mit einem Heißgas, insbesondere Luft, oder durch Behandlung mit gesättigtem oder überhitztem Dampf erfolgt.
- 7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwickel-, Umwickel-und Behandlungsgeschwindigkeiten des bzw. der Garne mindestens 100 m/min, vorzugsweise mindestens 250 m/min, betragen.
  - 8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in den Färbeflotten zum Einsatz kommenden Farbstoffen um Reaktivfarbstoffe aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe handelt, welche mindestens eine Reaktivgruppe der folgenden Formeln enthalten:

-W-alkylen-E-alkylen'-
$$SO_2$$
-Z (1c),

$$\begin{array}{c|c}
-N & V \\
R_3 & N & N
\end{array}$$
(2),

10

15

5

$$\begin{array}{c|c}
X_2 \\
X_1 \\
R_3 \\
X_1
\end{array}$$
(4),

20

worin

W eine Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>-, -CONR<sub>1</sub>- oder -NR1CO- ist,

 $R_1$  Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder ein Rest der Formel

30

35

40

25

R Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -S $O_2$ -Z ist,

Z Vinyl oder einen Rest - $\mathrm{CH_2}$ - $\mathrm{CH_2}$ - $\mathrm{U_1}$  bedeutet und  $\mathrm{U_1}$  eine Abgangsgruppe ist,

Y ein Rest der Formel -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> und Hal Halogen bedeutet,

E der Rest -O- oder -N(R2)- ist,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

alkylen und alkylen' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

R<sub>3</sub> wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Carboxy, Cyano, Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

X eine als Anion abspaltbare Gruppe ist,

V ein nicht-reaktiver Substituent, eine als Anion abspaltbare Gruppe oder ein Rest der Formel

45

50

10

15

25

$$-N - \text{alkylen} - SO_2 - Z$$
 (3e)

oder

35

ist, wobei R,  $R_1$ ,  $R_3$ , E, W, Z, Y, alkylen, alkylen' und arylen die oben angegebenen Bedeutungen haben und t 0 oder 1 ist,

einer der Reste  $X_1$  eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und der andere Rest  $X_1$  ein nicht-reaktiver Substituent, eine als Anion abspaltbare Gruppe oder ein Rest der Formeln (3a) bis (3f) ist, und  $X_2$  ein negativer Substituent ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

50

45

in den Reaktivresten der Formel (2) X Fluor ist und V die in Anspruch 8 angegebenen Bedeutungen hat, oder X Chlor ist und V ein Rest der Formeln (3a) bis (3f) ist, und in den Reaktivresten der Formel (4) mindestens einer der Reste  $X_1$  Fluor oder einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) bedeutet.

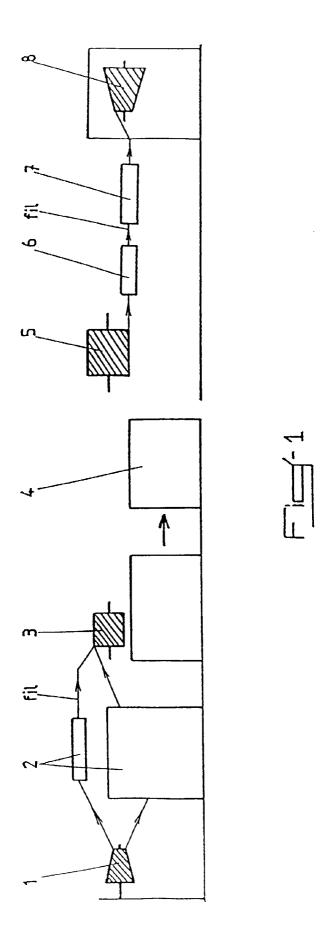
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkendes Agens zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe Alkalicarbonate oder Alkalihydrogencarbonate, insbesondere Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>3</sub>, Alkalihydroxide, insbesondere NaOH oder KOH, Ammoniak, organische Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumformiat, -acetat oder -tartrat, Natriumtrichloracetat, Borax, Posphate, Poly-

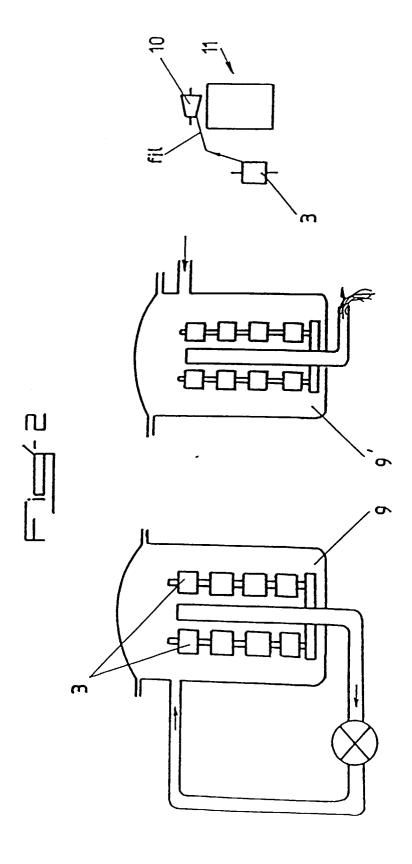
phosphate oder Natriumsilikat oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der obengenannten alkalisch wirkenden Agentien verwendet.

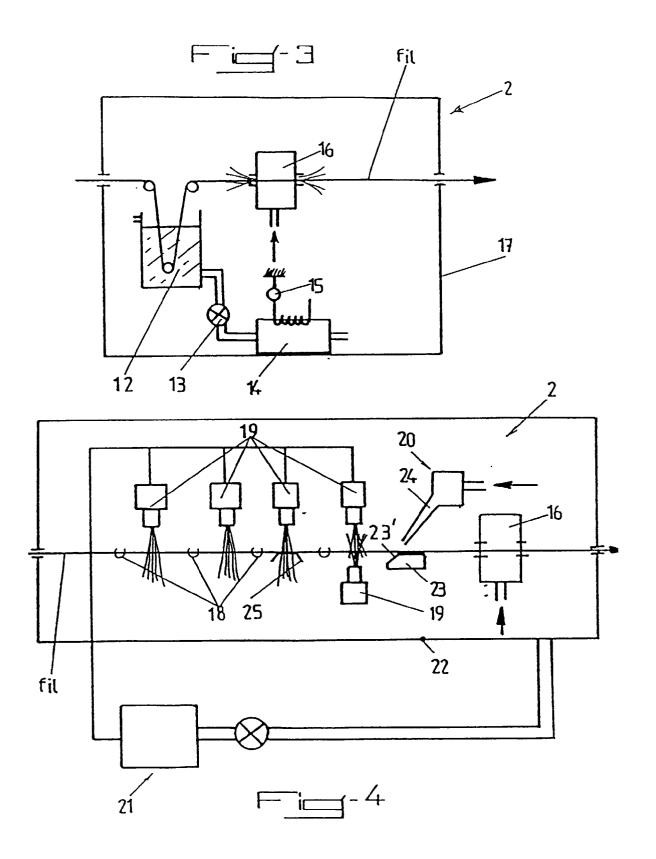
- 11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff auf dem Garn aus Cellulosefasern mittels eines Kaltverfahrens durch Verweilen in einem das imprägnierte und aufgewickelte Garn enthaltenden Speicher (4) bei Umgebungstemperatur während einer Dauer von 3 bis 24 Stunden, vorzugsweise von 4 bis 10 Stunden und besonders bevorzugt von 6 bis 8 Stunden fixiert wird.
- 12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff auf dem Garn aus Cellulosefasern durch Verweilen in einem das imprägnierte und aufgewickelte Garn enthaltenden Speicher (4) bei einer Temperatur oberhalb von 40°C während einer Dauer von bis zu 3 Stunden fixiert wird.
  - 13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff auf dem Garn aus Cellulosefasern mittels eines thermischen Verfahrens, bei dem Dampf oder ein Halten bei erhöhter Temperatur verwendet wird, oder mittels eines Wärmeisolationsverfahren fixiert wird.
  - **14.** Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Garn aus Cellulosefasern um Baumwolle, insbesondere um mercerisierte oder gebleichte Baumwolle, handelt.
- 20 15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die aus dem Verweilspeicher (4) austretenden Garne direkt, ohne einen zwischenzeitlichen Waschvorgang, getrocknet werden .
  - 16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die aus der Verweilvorrichtung (4) austretende Garne von einer Zwischengatterspule (5) abgewickelt werden und anschließend kontinuierlich gewaschen und entwässert werden, indem man das Garn mit hoher Geschwindigkeit durch eine Wasch- und Entwässerungsanlage (6) hindurchführt und anschließend in einer Vorrichtung (7) einer Trocknung unterzieht, woraufhin das bzw. die Garne beim Verlassen auf neue Träger (8) umgewickelt werden.
- 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Verweilspeicher (4) austretenden Garnträger (3) in einem Autoklav (9) einem Waschvorgang und in einem Schnelltrockner (9') einer Garntrocknung unterzogen werden, woraufhin das Garn von den Trägern (3) in einer Umwickelanlage (11) auf neue Träger (10) umgewickelt wird.
- 18. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das imprägnierte Garn in einem Autoklav auf Umwickelträgern (3) mittels gesättigtem oder unter Überdruck stehendem Dampf in einer Kammer in Form eines Kanals, der mit Hochfrequenz- oder Infrarotenergie beschickt wird, oder in einem Kanal, der mit Heißluft oder Heißgas beschickt wird, getrocknet wird, wobei gleichzeitig die Fixierung stattfindet.
- **19.** Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung bei einer Temperatur von 5 bis 95°C, insbesondere 10 bis 80°C erfolgt.
  - **20.** Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgendes umfaßt:
- eine Anlage zum kontinuierlichen Schnellabwickeln von Garn von einem oder mehreren Trägern (1), eine Vorrichtung (2) zum Imprägnieren des bzw. der abgewickelten Garne mit einem oder mehreren Farbstoffen, die einzeln oder in einer Mischung angewandt werden und in Form einer oder mehrerer Färbeflotten vorliegen,
- eine Anlage zum Umwickeln des bzw. der behandelten Garne auf einen oder mehrere andere Träger (3), sowie ein Mittel (4) zur Fixierung der Farbstoffe.

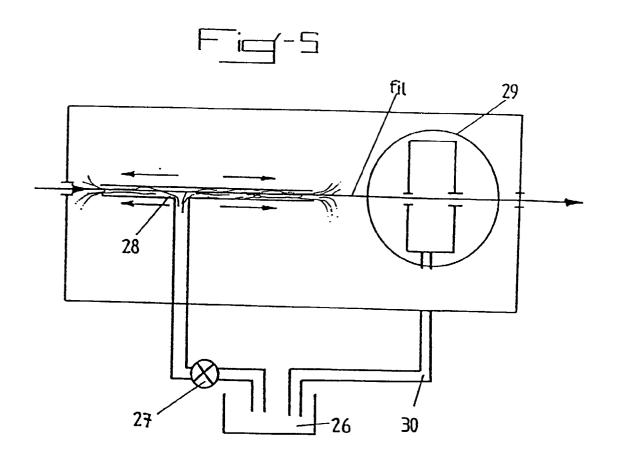
55

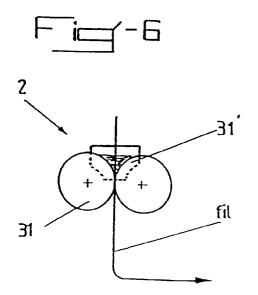
15

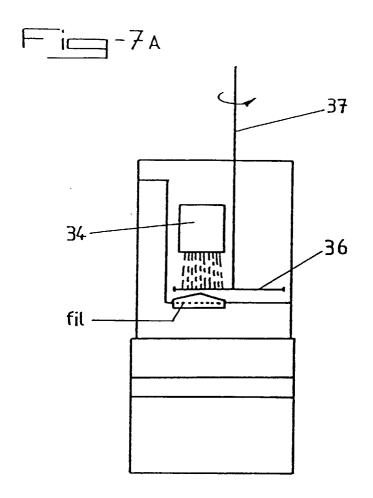


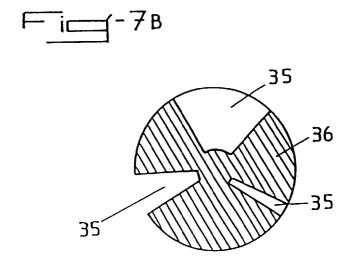


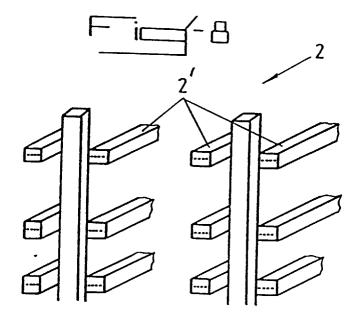


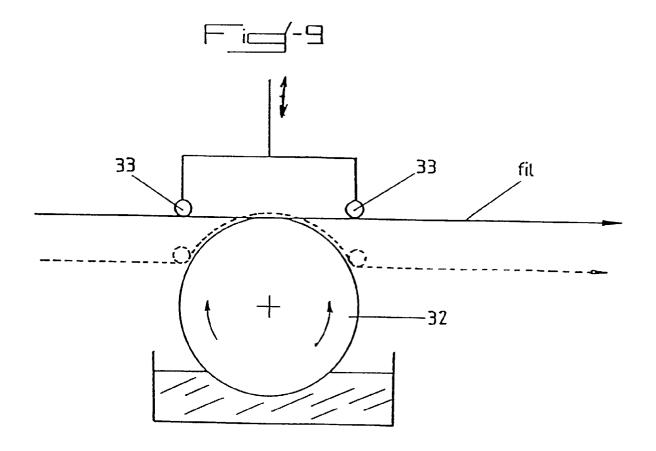


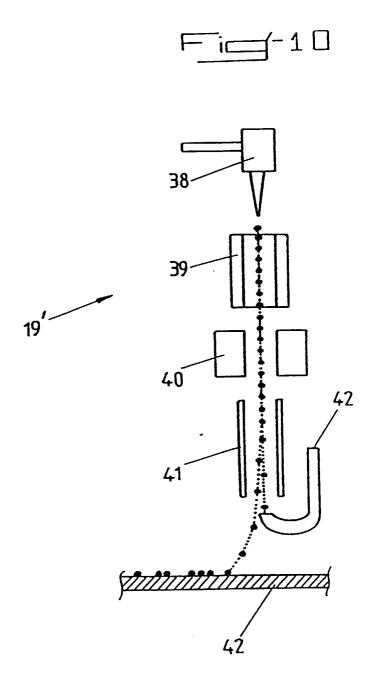


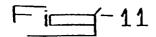




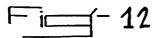


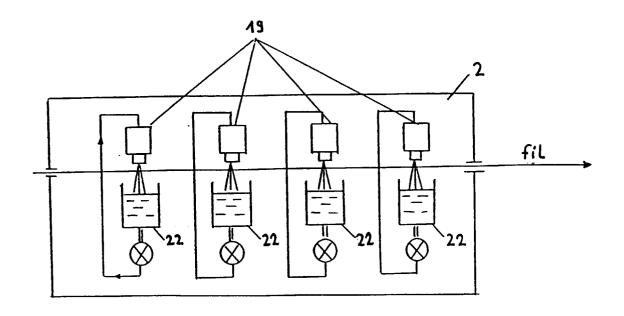














# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 96 81 0665

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                      |  |  |   |  |
|---|--|--|---|--|
| Kategorie                                   | Kennzeichnung des Dokume<br>der maßgeblic  | ents mit Angabe, soweit erforderlich,<br>chen Teile                                  | Betrifft<br>Anspruch  | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6)                                   |
| X   | * Seite 3, Zeile 17 * Seite 7, Zeile 12 * Seite 11, Zeile 1  | ' - Seite 4, Zeile 23 *<br>' - Zeile 32 *  |   | D06B21/00<br>D06B19/00<br>D06P3/66   |
| A   |  | B.LAWRENCE)  - Seite 6, Zeile 1 * - Seite 8, Zeile 22 *                              | 1-5,<br>11-13,<br>19,20   |  |
| А   | FR-A-2 064 150 (AGF  | RIPAT S.A.)  | 1,4-6,<br>11,13,<br>14,20   |  |
|   |  |  |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D06B                                    |
| <u> </u>                                    |  |  |   |  |
| Der vo                                      | orliegende Recherchenbericht wur   | de für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |
|   | Recherchenort  | Abschlußdatum der Recherche  |   | Prüfer   |
|   | DEN HAAG   | 23.Januar 1997   | Goo   | dall, C  |
| X: von<br>Y: von<br>and<br>A: tec<br>O: nic | KATEGORIE DER GENANNTEN i<br>besonderer Bedeutung allein betrach<br>besonderer Bedeutung in Verbindun<br>eren Veröffentlichung derselben Kate<br>hnologischer Hintergrund<br>htschriftliche Offenbarung<br>ischenliteratur | E: älteres Patenti nach dem Anr g mit einer D: in der Anmeld georie L: aus andern Gr | zugrunde liegende<br>dokument, das jedo-<br>neldedatum veröffer<br>lung angeführtes Do<br>ünden angeführtes | Theorien oder Grundsätze<br>ch erst am oder<br>utlicht worden ist<br>okument |