

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129582



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. cl. D 06 p 3/10

(52) Kl. 8m-1/03

(21) Patentsøknad nr. 797/70

(22) Inngitt 6.3.1970

(23) Løpedag 6.3.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 11.9.1970

(44) Søknaden ulagt og
utlegningsskrift utgitt 29.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 10.3.1969 Sveits,
nr. 3548/69

(71)(73) CIBA-GEIGY AG,
Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel, Sveits.

(72) Gerhard Back, Hammerstrasse 5, Lörrach, Forbundsrepublikken
Tyskland, Heinz Abel, Egertenstrasse 5, Reinach/Bld, Sveits,
Arthur Bühler, Im Lichs 9, Rheinfelden/Aarg., Sveits og
Alfred Litzler, Moosweg 18, Itingen/Bld., Sveits.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Fremgangsmåte til farging av naturlige
nitrogenholdige fibre, samt bestandige
fargestoffpreparater til utførelse av
fremgangsmåten.

Oppfinnelsen vedrører en enbads fremgangsmåte til farging av naturlige nitrogenholdige fibre ved uttrekningsfremgangsmåten fra et vandig surt bad som inneholder et kromerbart, vannoppløselig fiberreaktivt mono- eller disazofargestoff, et kromavgivende middel og et spesielt egaliseringsmiddel. Selve kromkomplekset blir ved denne fremgangsmåten dannet på fargegodset. Oppfinnelsen gjelder også bestandige fargestoffpreparater for utførelse av fremgangsmåten.

129582

Ifølge fransk patent nr. 1.221.286 er kjent en fremgangsmåte til farging av nitrogenholdige fibermaterialer med en vandig tilberedning som inneholder et reaktivfargestoff med minst to sulfonsyregrupper, og et nitrogenholdig polyglykolederderivat. Disse fargestoffer kan blant annet være metalliserte eller metalliserbare mono- eller polyazofargestoffer.

Fra fransk patent nr. 1.252.413 er kjent en fremgangsmåte til farging av tekstilmateriale, f.eks. av ull, med fiberreaktive metalliserte resp. metalliserbare disazofargestoffer som inneholder minst en sur vannoppløseliggjørende gruppe, metalliseringen av de metalliserbare fargestoffer foregår imidlertid ved etterbehandling.

I dansk patent nr. 101.908 omtales en fremgangsmåte til fremstilling av kromerbare monoazofargestoffer, som anvendes til farging av ull og syntetiske polyamidmaterialer. Disse fargestoffer kan inneholde en fiberreaktiv acylaminogruppering, imidlertid ingen sulfonsyregruppe.

Fremgangsmåten ifølge fransk patent nr. 1.220.897 foregår ved at tekstilet, spesielt bomull, impregneres med et bad som inneholder reaktive metalliserbare fargestoffer, tungmetallsalter og et syrebindende middel. Det fikseres og metalliseres ved temperaturer over 100°C.

I tysk patent nr. 1.287.554 omtales en fremgangsmåte til farging resp. trykning av nitrogenholdige fibermateriale under anvendelse av blant annet reaktive metalliserte eller metalliserbare fargestoffer ved værelsetemperatur, idet det til fargetilberedningene blant annet settes organiske karboksylsyrer og overflateaktive hjelpemidler. Fargestoffet kan metalliseres under fargeprosessen. Som hjelpemiddel kan bl.a. anvendes polyglykoletere av høyermolekylære fettaminer. Fremgangsmåten foregår ved at fargegodset impregneres, det lagres fuktig i minst 10 min. i lukket system, tilslutt vaskes.

De ifølge oppfinnelsen anvendbare fiberreaktive metalliserbare mono- eller disazofargestoffer er delvis kjent fra de franske patenter nr. 1.252.413 og 1.534.280, sistnevnte til farging av cellulosematerialer.

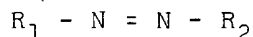
Hverken de franske patenter nr. 1.252.413, 1.220.877 eller dansk patent nr. 101.908 omtaler egaliseringsmidlet som anvendes ved oppfinnelsen.

129582

Det er funnet at utførelse av fargingen under spesielle betingelser som nedenfor angitt medfører betydelige for- deler i forhold til kjente fremgangsmåter.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har i forhold til de tidligere kjente fremgangsmåter ikke bare den fordel at kromer- ingen foretas samtidig i fargebadet og således er mindre tidskre- vende og kostbar, men at utfargingen ifølge oppfinnelsen sammen- lignet med de etter de kjente fremgangsmåter frembragte utfarginger har bedre ekthetsegenskaper.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til farging ved uttrekningsfremgangsmåten av naturlige nitrogenholdige fibre, spesielt ull, i et surt vandig fargebad, hvorved det farges ved en temperatur mellom 80 og 110°C i et bad som inneholder kromerbare, fiber-reaktive fargestoffer og et kromavgivende middel, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det farges i et bad som inneholder kromerbare fiberreaktive monoazofargestoffer med formel

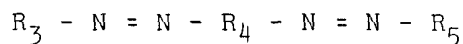


hvor

R_1 betyr en arylrest som i orto-stilling til azobroen har en til kompleksdannelse egnet gruppe, og

R_2 betyr resten av en koplingskomponent som kopler i nabostilling til en hydroksy-, keto- eller aminogruppe,

idet restene R_1 og R_2 er valgt således at monoazo- fargestoffet inneholder minst en sur vannopløseliggjørende sul- fonsyregruppe som ikke er istand til kompleksdannelse, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe avledet fra alifatiske mono- karboksylsyrer med 2 til 4 karbonatomer, eller 5- eller 6-leddede heterocykler, eller disazofargestoffer med formel



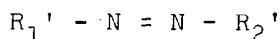
hvor restene

R_3 , R_4 og R_5 betyr en karboksybenzen-, en fenol- eller naftolrest og er således valgt at disazofargestoffet i orto-stillinger på begge sider av minst en azobro inneholder for kompleksdannelse egnede grupper, minst en ikke til kompleksdannelse egnet karbok- syl-, sulfonsyre-, sulfamid-, sulfatoetylsulfon- eller sulfato- etylsulfonamidgruppe, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe

129582

avledet fra alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 4 karbonatomer, eller 5- til 6-leddede heterocykler, idet fargebadet inneholder polyglykolederderivater av mono- eller diaminer, hvor minst ett nitrogenatom er substituert med en hydrokarbonrest med fra 16 til 22 karbonatomer.

Spesielt egnet er fargestoffene med formel



hvor R_1' betyr resten av en diazokomponent av benzen- eller naftalenrekken, spesielt en karboksybenzen-, en hydroksybenzen- eller en naftolrest. Disse rester kan ha de forskjelligste substituenten som f.eks. halogenatomer, amino-, nitro-, alkyl-, alkoksy- eller acylgrupper såvel som sure vannoppløseliggjørende grupper, som ikke er i stand til kompleksdannelse med metallet, f.eks. karboksy-, sulfonsyre-, sulfamid-, β -sulfatoethylsulfon- eller β -sulfatoethyl-sulfamidgrupper. De nevnte aminogrupper blir først etter dannelse av fargestoffer innført resp. frigjort i resten R_1' , f.eks. ved reduksjon av en nitrogruppe eller ved forsåpning av en acylaminogruppe.

Koplingskomponentene R_2' er fortrinnsvis en fenol-, naftol- eller pyrazolonrest og inneholder i det vesentlige de samme substituenten som R_1' , dessuten inneholder R_2' fortrinnsvis en fiberreaktiv acylaminogrupeer eller en aminogruppe som lar seg overføre i en fiberreaktiv acylaminogruppe. Av substituentene på R_1' og R_2' fremkommer følgende grupperinger, som er i stand til dannelse av metall-fargestoffkomplekset: o,o'-dihydroksy-, o-hydroksy-o'-amino- eller o-karboksy-o'-hydroksyazo-grupper.

Fargestoffene for foreliggende fargefremgangsmåte kan f.eks. fåes av følgende diazo- og koplingskomponenter:

Diazokomponenter:

- 4- eller 5-klor-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 4-, 5- eller 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 4,6-diklor-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 3,4,6-triklor-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 4-klor-5- eller 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 4-nitro-6-klor-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 6-nitro-4-metyl-2-amino-1-hydroksybenzen,
- 4-nitro-6-acetyl-amino-2-amino-1-hydroksybenzen,

129582

6-nitro-4-acetylamino-2-amino-1-hydroksybenzen,
4,6-dinitro-2-amino-1-hydroksybenzen,
1-amino-2-oksynaftalen,
2-aminobenzosyre, 4- eller 5-nitro-2-aminobenzosyre,
5-acetylamino-2-aminobenzosyre,
2-aminobenzol-1-karbonsyre-4- eller -5-sulfonsyre,
2-amino-1-hydroksybenzen-4- eller -5-sulfonsyre,
4-klor- eller 4-metyl-2-amino-1-hydroksybenzen-5- eller -6-sulfonsyre,
4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen-6-sulfonsyre,
6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen-4-sulfonsyre og fremfor alt naftalenforbindelser som
2-amino-1-hydroksynaftalen-4- eller -8-sulfonsyre,
6-brom- eller 6-metyl-1-amino-2-hydroksynaftalen-4-sulfonsyre og spesielt
1-amino-2-hydroksynaftalen-4-sulfonsyre eller
6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftalen-4-sulfonsyre, videre
4-klor- eller 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen-6-sulfonsyreamid,
6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen-4-sulfonsyreamid,
2-amino-1-hydroksybenzen-4- eller -5-sulfonsyreamid,
2-amino-1-hydroksybenzen-4- eller -5-sulfonsyrefenylamid,
2-amino-1-hydroksybenzen-4- eller -5-sulfonsyremono- eller dimetylamid, -N- β -sulfatoetylamid,
4-metyl-2-amino-1-hydroksybenzen-5-sulfonsyreamid,
4-klor-2-amino-1-hydroksybenzen-5-sulfonsyremetyl-, -etyl-, -isopropyl-, -fenylamid
4-klor-2-amino-1-hydroksybenzen-5-sulfonsyredimetyl-, -dietyl-, -N-metyl-N-fenyl-,
N-metyl-N- β -oksyetyl-, -N- β -oksyetyl-N-fenyl- eller N-etyl-N-fenylamid og de tilsvarende forbindelser som i stedet for en sulfonsyreamidgruppe har en metylsulfongruppe, en etylsulfongruppe og spesielt en fenylsulfongruppe, en p-metyl-, p-klorfenylsulfongruppe eller en β -sulfatoetylsulfongruppe.

Koplingskomponenter:

Hydroksybenzener som p-kresol eller p-tertiäramylfenol,
4-metyl-2-acetylamino-1-hydroksybenzen,
4-acetylamino-1-hydroksybenzen,
4-(3-cyanetyl)-fenol,

129582

β-ketokarboksylylsyreester eller -amider som aceteddiksyreanilid og 1-acetoacetyl-amino-2-, -3- eller -4-klorbenzen, 1-acetoacetyl-amino-4-acetylaminobenzol.

Pyrazoloner som

1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon,

1,3-difenyl-5-pyrazolon,

1-(2'-, 3'- eller 4'-klorfenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,

1-(2'-, 3'- eller 4'-metylphenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,

1-(2',5'-diklorfenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,

1-(2'-etyl- eller 4'-etylphenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,

1-(naftyl-(1'))- eller -(2')-3-metyl-5-pyrazolon,

1-fenyl-5-pyrazolon-3-karbonylphenylamid,

1-n-oktyl-3-metyl-5-pyrazolon,

oksychinoliner, barbitursyre og naftylamin som

6-brom-, 6-metoksy- eller 6-metyl-2-aminonaftalen,

2-fenyl-aminonaftalen,

2-aminonaftalen selv og de som bekjent til de samme fargestoffer som 2-aminonaftalen førende, under avspaltning av den i 1-stilling plaserte SO_3H -gruppe koplbare 2-amino-naftalen-1-sulfonsyre,

fremfor alt imidlertid naftoler som 6-brom- eller 6-metoksy-2-hydroksynaftalen og spesielt 1-acetyl-amino-7-hydroksynaftalen,

1-n-butyryl-amino-7-hydroksynaftalen,

1-benzoylamino-7-hydroksynaftalen,

1-karbetoksyamino-7-hydroksynaftalen,

8-klor-1-hydroksynaftalen,

5-klor-1-hydroksynaftalen,

5,8-diklor-1-hydroksynaftalen,

4,8- eller 5,8-diklor-2-hydroksynaftalen,

2-hydroksynaftalen og eventuelt 1-hydroksynaftalen,

1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon-2'-, -3'- eller -4'-sulfonsyre,

2'-klor-1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon-4'- eller -5'-sulfonsyre,

2',5'-diklor-1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsyre,

1(naftyl-(1'))-3-metyl-5-pyrazolon-4'-, -5'-, -6'-, -7'- eller -8'-sulfonsyre,

1-(naftyl-(2'))-3-metyl-5-pyrazolon-6'- eller -8'-sulfonsyre,

1-acetoacetylaminobenzen-4-sulfonsyre og fremfor alt

2-amino- eller 2-hydroksynaftalen-4-, -5-, -6- eller -7-sulfonsyre,

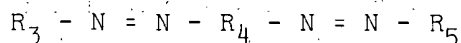
1-hydroksynaftalen-4-, -5- eller -8-sulfonsyre,

129582

2-fenyl-aminonaftalen-3'- eller -4'-sulfonsyre,
 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsyreamid,
 -3'-sulfonsyremetylamid, -3'-sulfonsyre- β -oksyetylamid,
 amider av 2-aminonaftalen-4-, -5- eller -6-sulfonsyre,
 av 1-hydroksynaftalen-4-, -5- eller -8-sulfonsyre eller
 2-hydroksynaftalen-4-, -5-, -6- eller -7-sulfonsyre, videre
 aminogruppeholdige koplingskomponenter som 1-(3'- eller 4'-amino-
 fenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,
 4-amino-1-acetoacetylaminobenzen og spesielt amino-naftoler som
 1-amino-8-hydroksy-naftalen-3,6- eller -4,6-disulfonsyre,
 1-hydroksy-5-, -6- eller -7-aminonfatalen-3-sulfonsyre,
 1-amino-8-naftol-4-sulfonsyre, aminobenzoyl-H- og -K-syrer, videre
 koplingskomponenter som f.eks. 1-hydroksy-5-3-klorpropionylamino-
 naftalen-3-sulfonsyre,
 1- α ,3-dibrompropionylamino-8-hydroksynaftalen-3,6-disulfonsyre,
 2-hydroksy-6-kloracetylaminonaftalen-8-sulfonsyre,
 2- α ,3-dibrompropionylamino-6-hydroksynfatalen-8-sulfonsyre.

Fargestoffdannelsen av diazo-og koplingskomponenter
 foregår etter kjente metoder for azokopling.

De egnede disazofargestoffer tilsvarer den generelle
 formel



hvor R_3 , R_4 og R_5 betyr en karboksybenzen-, en fenol- eller en
 naftolrest og restene velges således at det dannede fargestoff i
 orto-stillingene på begge sider av minst en azobro inneholder de
 for kompleksdannelse egnede grupper, minst en ikke til kompleks-
 dannelse egnet karboksyl-, sulfonsyre-, sulfamid-, sulfatoetyl-
 sulfon- eller sulfatoetyl-sulfonamidgruppe og minst en fiber-
 reaktiv acylaminogrupe.

Fremstillingen av disse disazofargestoffer foregår
 således at man kopler diazokomponenten R_3 med koplingskomponenten
 R_4 og deretter kopler diazokomponenten R_5 likeledes med R_4 . En
 annen mulighet består i at man kopler diazokomponentene R_3 med
 en koplingskomponent R_4 som inneholder en diazoterbar aminogruppe.
 Koplingsproduktet $R_3N=NR_4$ blir dermed til den nye diazokomponent,
 som koples med koplingskomponent R_5 .

129582

Som utgangsmaterialer til fremstilling av disazofargestoffene kan man benytte de allerede ved fremstilling av monoazofargestoffene nevnte diazo- og koplingskomponenter.

Den fiberreaktive acylaminogrupping kan innføres før fargestoffdannelsen allerede ved omsetning av et acyleringsreagens, hvormed det fås en acylerbar aminogruppeholdig diazo- eller koplingskomponent eller også etter diazotering og kopling ved en tilsvarende omsetning i det dannede fargestoffmolekyl. Som egnede fiberreaktive acyleringsmidler kommer det fortrinnsvis i betraktning alifatiske og heterocykliske acyleringsmidler som f.eks. α,β -dibrompropionsyreklorid eller -bromid, kloracetylklorid, β -klorpropionsyreklorid, α - eller β -bromakrylsyreklorid, akrylsyreklorid, klorkrotonsyreklorid, propiolsyreklorid og som heterocykliske acyleringsmidler spesielt dihalogen-1,3,5-triaziner som kan inneholde en ytterligere substituent, f.eks. over et oksygen-, svovel- eller nitrogenatom bundet til heteroringen. Som alicykliske forbindelser skal det nevnes slike acyleringsmidler som inneholder en tetrafluorcyklobutanrest. Spesielt egner er fargestoffer som som fiberreaktiv gruppering minst inneholder en kloracetylamino, 2-bromakrylamino-, 2,3-dibrompropionylamino- eller klortriazinylaminogrupping.

I de fargestoffer som er acylert som angitt, som har en β -klorpropionyl, α,β -diklor- eller dibrompropionylrest kan man ved halogenhydrogenavspaltnig ved hjelp av alkalisk reagerende midler omdanne disse rester i de tilsvarende umettede acylrester.

Monoazofargestoffenes omdannelse i deres 1:2 kromkomplekser foregår på fargegodset, ved det samtidig tilstedeværende kromavgivende middel. Egnede kromavgivende midler er bl.a. kromfluorid, kromsulfat, kromformiat, kromacetat, kaliumkromsulfat, kaliumkromrhodanid og kromatene eller bikromatene, sistnevnte eventuelt i blanding med andre salter som f.eks. ammoniumsulfat.

For å unngå en utfelling av tungtoppløselige kromsalter i fargebadet kan man tilsette oppløselighetsbefordrende kompleksdannere som vin-, sitron-, salicyl- eller melkesyre.

Oppfinnelsen gjelder også bestandige fargestoffpreparater slik som angitt i kravene.

Mengden av kromavgivende middel velges således at minst 1 metallatom er tilstede for 2 molekyler monoazofargestoff. Fortrinnsvis anvender man imidlertid et metalloverskudd idet det kan foreligge forhold fra 6 til 20 metallatomer til 2 molekyler fargestoff. Ifølge oppfinnelsen kan man tilsette fargestoff og det kromavgivende middel til fargebadet også som ferdig preparat. Preparatet fremstilles således at man sammen maler fargestoff, det kromavgivende middel og et nøytralt korrigeringsmiddel,

(justeringsmiddel), som natriumklorid, sakkarose, fortrinnsvis imidlertid natriumsulfat, primære eller sekundære alkalifosfater, eksempelvis de tilsvarende natriumfosfater, eller dekstrin. Det dannede preparat er av god bestandighet og has direkte i fargebadet.

Som egaliseringsmiddel kan det anvendes såvel ikke ionogene som også ioniske, dvs. anioniske eller kationiske nitrogenholdige forbindelser ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Fortrinnsvis anvender man polyglykolederderivater av langkjedede mono- eller diaminer, idet minst ett nitrogenatom er substituert med hydrokarbonresten av en langkjedet fettsyre, dessuten kan disse addukter også kvaterneres ved et nitrogenatom eller være forestret ved enden av en polyglykolkjede med en flerbasisisk syre og såvel være kvaternisert som også forestret.

Som utgangsstoffer anvendes enhetlige høyeremolekylære alkylaminer eller også aminblandinger, slik de fåes ved overføring av naturlige fettsyreblandinger, f.eks. talgfettsyrer, i de tilsvarende aminer. Egnede er aminer med 16 til 22 karbonatomer, hvortil det minst er tilleiret 5 til 10 og ikke mer enn 60 til 70 mol etylenoksyd. Som aminer skal det nevnes:

Heksadecylamin, oktadecylamin, arachidylamin

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{-NH}_2$, behenylamin $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{NH}_2$, oktadecenylamin og N-alkylpropylendiaminer med de tilsvarende hydrokarbonrester.

Såvel kvaterneringen som også forestringen av de nitrogenholdige polyglykolederderivater gjennomføres fortrinnsvis etter kjente metoder, idet det ikke er nødvendig med noen mellomutskillelse.

For kvaterneringen kan det anvendes vanlige alkylerings- eller aralkyleringsmidler, som dimetylsulfat, etylbromid eller benzyklorid; det foretrekkes imidlertid som kvaterneringsmiddel kloracetamid eller etylenhydrin.

129582

Som flerbasiske oksygensyrer for dannelsen av de sure estere kan det anvendes organiske polykarboksylsyrer, som f.eks. maleinsyre eller flerbasiske uorganiske oksygensyrer, som fosforsyre eller svovelsyre. Istedenfor syrene kan det anvendes deres funksjonelle derivater, som syreanhydrider, syrehalogenider, syreestere eller syreamider. Ifølge en spesielt foretrukket utførelsestype fremstilles de sure svovelsyreestere direkte i form av deres ammoniumsalter, idet man oppvarmer utgangsstoffene i nærvær av urinstoff med amidosulfonsyre. Såvel kvaterneringen som også den partielle forestring gjennomføres hensiktsmessig ved enkel sammenblanding av reaksjonsdeltakerne under oppvarmning, hensiktsmessig ved en temperatur mellom 50 og 100°C.

Som spesielt fordelaktige egaliseringsmidler skal nevnes: tilleiringsproduktet av oleylamin og 8 mol etylenoksyd og blandingen av

- a) et addukt av 1 mol talgfettamin (bestående av 30% heksadecylamin, 25% oktadecylamin og 45% oktadecenylamin) og 7 mol etylenoksyd, kvaternert med kloracetamid, og
- b) ammoniumsaltet av sure svovelsyreestere av det samme ikke kvaternerte addukt,

såvel som også enkeltkomponentene a) og b) av nevnte blanding.

Egaliseringsmidlet i fargebadene utgjør ca. 0,5 til 2% av fibervekten, alt etter anvendt fargestoffmengde.

Ytterligere tilsetninger som fargebadet kan inneholde er eksempelvis fortykningsmidler, salter og syrer. Fortykningsmidlene skal være bestandige i surt miljø og heller ikke ødelegges ved nærvær av et metallavgivende middel. Slike fortykningsmidler er f.eks. britisk gummi eller også foretrede karubinsyrer. Som salter anvender man hensiktsmessig natriumsulfat, ammoniumsulfat eller natriumklorid og som syrer alifatiske mono- eller dikarboksylsyrer, som i den alifatiske kjede foruten karboksylhydrokarbonatom maksimalt inneholder 4 karbonatomer. Av praktisk betydning er imidlertid bare de alifatiske monokarboksylsyrer, som maursyre og eddiksyre.

Syremengden i fargebadet utgjør alt etter fargestoffets type og mengde 2 til 8% av fibervekten.

Ved foreliggende fremgangsmåte kan det farges naturlige nitrogenholdige fibre. Det skal nevnes silke og fremfor alt ull.

129582

Fibermaterialets forarbeidelsestilstand kan velges etter ønske. Spesielt gode resultater oppnås når man ved farging av ikke vevet ull, som løssull, kamtops eller garn, men også vevnader av de nevnte fibermaterialer farges med gode resultater.

Ifølge oppfinnelsen farges fargestoffene fra sure vandige tilberedninger etter uttrekningsfremgangsmåten. Fargetemperaturen ligger omtrent mellom 80 og 110°C. Fargeprosessen gjennomfører man fortrinnsvis således at man behandler det materiale som skal farges med en fargetilberedning som inneholder fargestoffet, det kromavgivende middel og hjelpemidlene, i første rekke noen tid ved temperaturer under fargebadets kokepunkt og først deretter oppvarmer fargebadet til koketemperatur eller til temperaturer over kokepunktet, idet i det sistnevnte tilfelle arbeides i trykk-kar.

Etter fargningen spyles fargegodset varmt og kaldt eller hvis anvendelsesformålet for det fargede materiale krever det, såpes i nærvær av ikke ionogene dispergerings- og/eller fuktemidler såvel som fortynnet ammoniakopløsning, idet eventuelt ikke tilstrekkelig fikserte fargestoffmengder fjernes.

Man får utmerkede våt- og lysekte fargninger. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man få ønskede fargenyanser, fremfor alt imidlertid mørketoner som marineblå eller sort.

I følgende eksempler betyr deler, hvis intet annet er angitt, vektdele, prosentene vektprosent.

Eksempel 1.

100 kg ullgarn innfuktes i 3000 liter vann av 50°C. Deretter foregår tilberedning av fargebadet følgende tilsetninger:

4000 g eddiksyre 80%

1000 g maursyre 85%

2000 g av en blanding av

a) et addukt av 1 mol talgfettamin og 7 mol etylenoksyd, kvaternert med kloracetamid, og

b) ammoniumsaltet av den sure svovelsyreester av det tilsvarende, ikke-kvaternerte addukt,

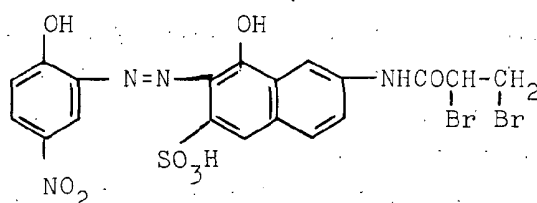
4000 g av en blanding av

50% kaliumkromat og 50% ammoniumsulfat.

129582

Etter den jevne fordeling av disse kjemikalier tilsetter man til badet i oppløst form

6000 g av fargestoffet med formel



Fargebadet oppvarmes i 30 minutter ved 80°C og henses 20 til 30 minutter ved denne temperatur.

Under denne tid ved blivende temperatur trekker fargestoffet praktisk talt fullstendig opp på ull. Fargebadets pH-verdi ligger ved 4,5 til 4,1. Deretter oppvarmes i 10 minutter til kokning og kokes i 60 til 90 minutter. Badet avkjøles deretter igjen til 80°C og innstilles ved ammoniakktilsetning på en pH-verdi på 8,5. Ved denne pH-verdi-økning løsnes den lille mengde av ikke fiksert fargestoff fra ullen. Etter 20 minutter i dette bad foregår som etterbehandling av fargegodset en grundig spyling, idet det eventuelt avsyres med 1000 g maursyre. Deretter sentrifugeres materialet og tørkes.

Det fremkommer en egal og meget ekte sortfargning av ullen.

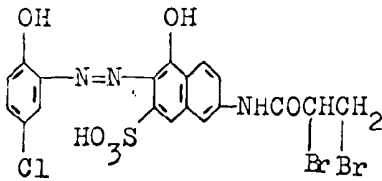
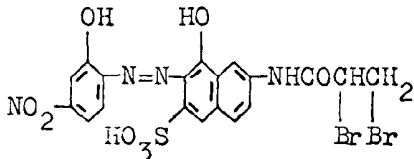
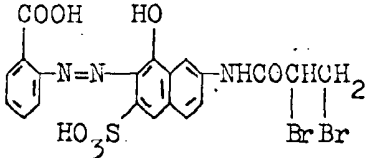
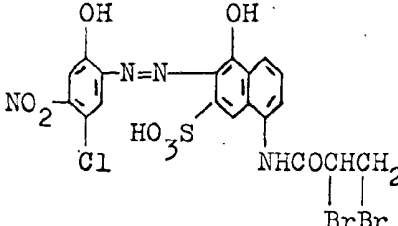
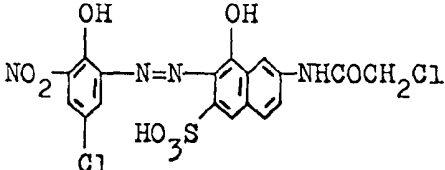
Eksempel 2.

69,8 deler av den ved kopling av 2- α ,3-dibrom-propionyl-amino-8-hydroksynaftalen-6-sulfonsyre med diazotert 1-hydroksy-2-amino-6-nitrobenzen-4-sulfonsyre i svakt alkalisk medium tilgjengelige fargestoff (2) males sammen med 45 deler kaliumbikromat og 15 deler dekstrin.

Med det dannede, bestandige fargestoffpreparat farges ull tilsvarende den i eksempel 1 omtalte fargefremgangsmåte i fulle, ekte sorttoner.

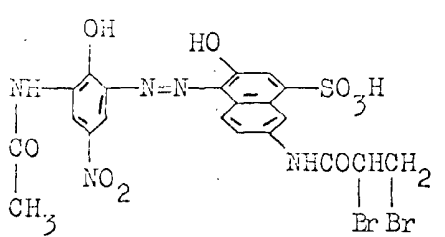
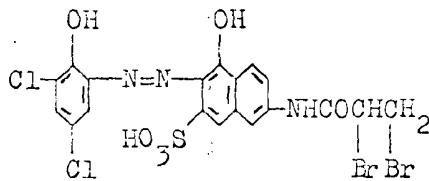
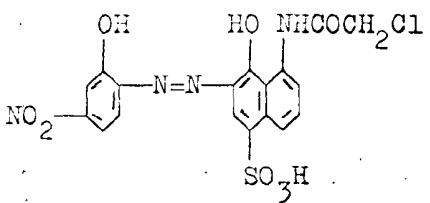
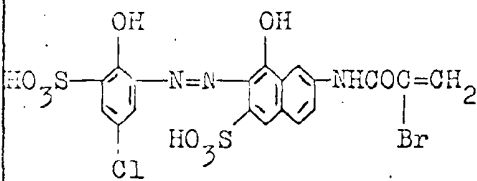
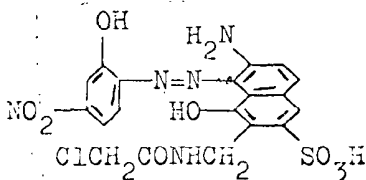
Tilsvarende fargestofftilberedninger fåes når det i stedet for kaliumbikromat anvendes tilsvarende mengder av salter av det treverdige krom, som f.eks. formiatet, acetatet, sulfatet eller fluoridet.

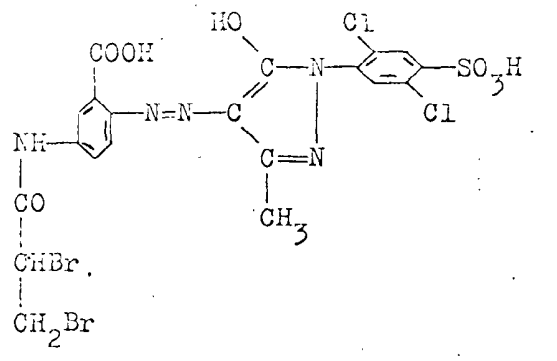
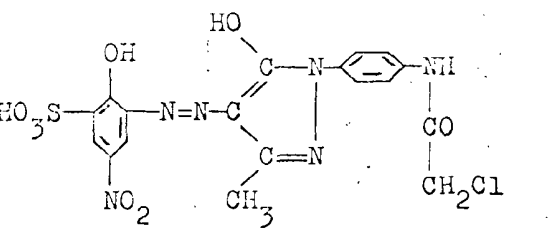
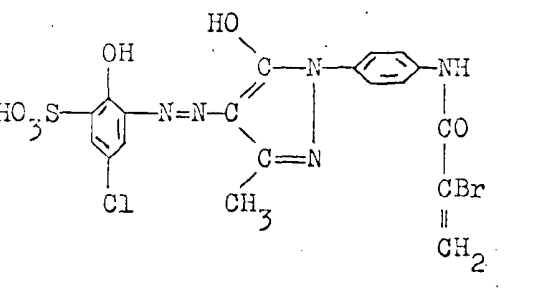
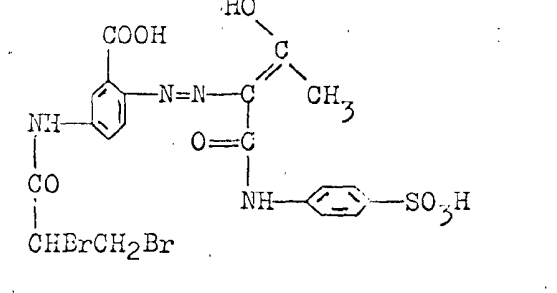
I stedet for det nevnte fargestoff kan også følgende fargestoffer anvendes med like gode resultater.

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallavgivende middel	Nvanse på ullvevna
3		Kaliumkromat	fiolett
4		Kaliumbikromat	blåsvart
5		Kaliumkromat	bordeaux
6		Kromacetat	svart
7		Kaliumbikromat	svart

129582

14

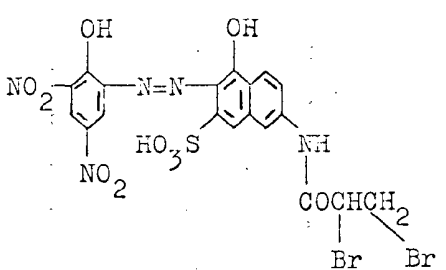
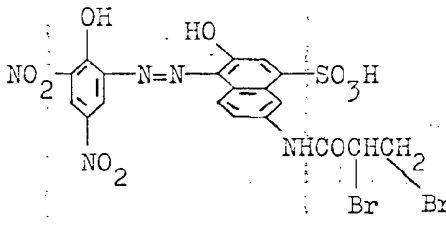
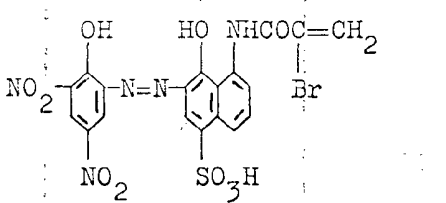
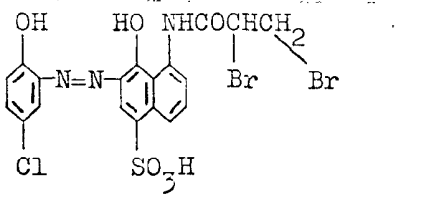
Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallavrivende middel	Nyanse på ullvevnad
8		Kaliumbikromat	svart
9		Kaliumkromat	marineblå
10		Kromacetat	blå
11		Kaliumbikromat	gråblå
12		Kaliumbikromat	oliven

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallavgivende middel	Nyanse på ullvevna
13		Kromacetat	gul
14		Kaliumkromat	orange
15		Kaliumbikromat	rød
16		Kromacetat	gul

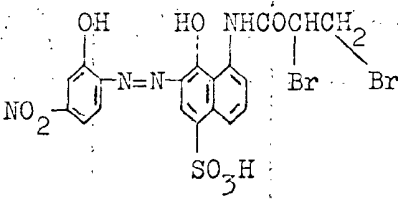
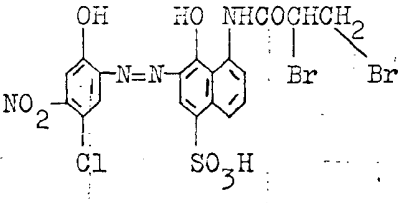
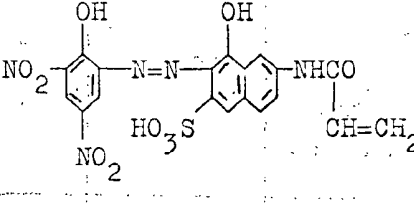
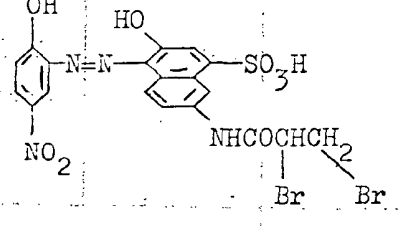
129582

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallavgivende middel	Nyanse på ullvevna
17		Kaliumbikromat	grågrønn
18		Kaliumbikromat	grønnsvert
19		Kaliumkromat	fiolett

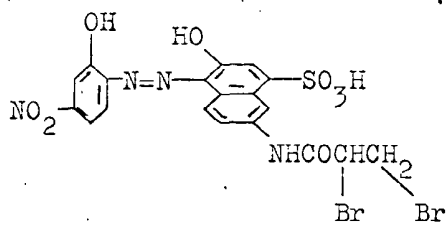
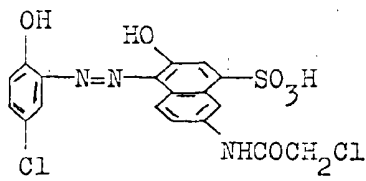
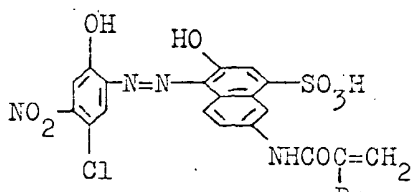
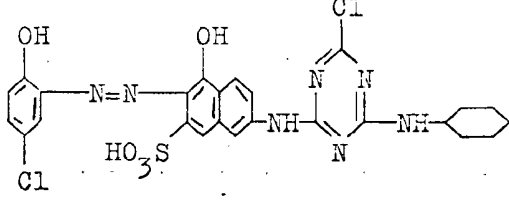
129582

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallav- givende middel	Nyanse på bomulls- vevna
20		Kaliumbi- kromat	svart
21		Kaliumbi- kromat	svart
22		Krom- acetat	blå- svart
23		Kalium- kromat	fiolett

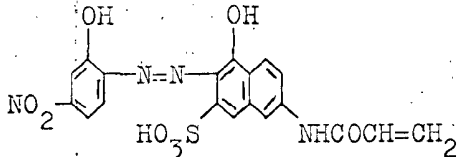
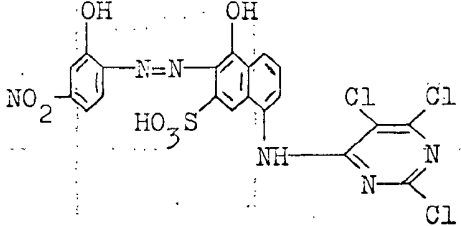
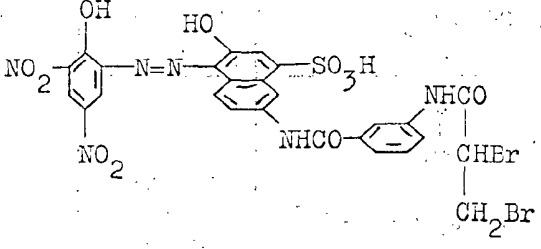
129582

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallav- givende middel	Nyanse på bomulls- vevnad
24		Kalium- kromat	mørke- blå
25		Kalium- kromat	marine- blå
26		Kaliumbi- kromat	svart
27		Kaliumbi- kromat	svart

129582

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallav- givende middel	Kyanse på bomulls- yevnad
28		Kaliumbi- kromat	blå- svart
29		Kaliumbi- kromat	fiolett- svart
30		Kaliumbi- kromat	marine- blå
31		Kalium- krom- tartrat	fiolett

129582

Nr.	Metallfritt fargestoff	Metallav- givende middel	Nyanse på bomulls- vevnað
32		Kalium- kromat	blå- grå
33		Kaliumbi- kromat	blå- grå
34		Kaliumbi- kromat	svart

129582

Eksempel 3.

I 4000 deler vann av 50°C oppløses i rekkefølge 4 deler 80%-ig eddiksyre, 2 deler av ammoniumsaltet av den sure svovelsyre-ester av adduktet av et fettamin (bestående av 30% heksadecylamin, 25% oktadecylamin og 45% oktadecenylamin) og 7 mol etylenoksyd og 2,5 deler kaliumbikromat. Etter tilsetning av en oppløsning av 5 deler av fargestoff nr. 8 ifølge tabellen føres det inn 100 deler forfuktet ullgarn i fargebadet. Fargebadet oppvarmes i løpet av 20 minutter til 80°C og holdes 20 til 30 minutter ved denne temperatur. Fargestoffet trekker under disse betingelser fullstendig opp på substratet. Deretter oppvarmes i løpet av 10 minutter til kokning og holdes ytterligere 60 minutter ved denne temperatur. Etter avkjøling til 80°C spyles det dypsortfargede garn grundig, sentrifugeres og tørkes. Fargingens ektheter er like så gode som når det ifølge eksempel 1 ble etterbehandlet med ammoniakk.

Man får farger av samme kvalitet når man i stedet for omtalte egaliseringsmiddel anvender 2 deler av adduktet av talgfettamin og 30 mol etylenoksyd.

Eksempel 4.

I et som i eksempel 3, imidlertid under anvendelse av fargestoffet nr. 27 ifølge tabellen tilberedt fargebad has ved 50°C 100 deler forfuktet ullvevnad. Badet oppvarmes i løpet av 30 minutter til 80°C og henses i 90 minutter ved 80 til 85°C. Fargestoffet trekker fullstendig opp.

Ved tilsetning av konsentrert ammoniakkoppløsning økes fargebadets pH-verdi fra 4,5 til 8,5 og fargegodset etterbehandles i 20 minutter ved 80°C. Etter grundig spyling surgjøres eventuelt, sentrifugeres og tørkes.

Den dypsort fargede vevnad har gode ektheter.

Eksempel 5.

I et trykkfargeapparat tilberedes et fargebad av 1000 deler vann av 50°C, 3 deler 80%-ig eddiksyre, 1 del av adduktet av talgfettamin og 7 mol etylenoksyd, kvaternert med kloracetamid og forestret med amidosulfonsyre/urinstoff, idet ammoniumsaltet av den sure svovelsyreesteren av det kvaternerte addukt oppstår og 5 deler av det i eksempel 2 (fargestoff nr. 2) omtalte fargepreparat. Etter innføring av 100 deler ullvevnad lukkes apparatet trykkfast, temperaturen økes i løpet av 30min.

129582

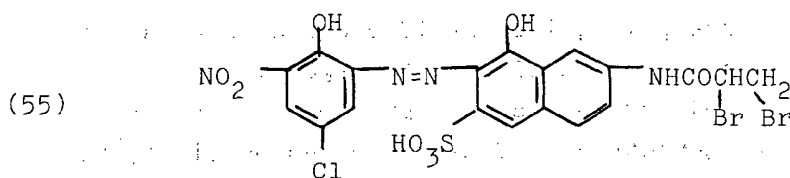
fra 50 til 160°C og holdes ytterligere i 30 min. ved denne temperatur. Etter avkjøling avspennes til 80°C, fargebadet innstilles med ammoniakopløsning til pH 8,5 og holdes i 20 min. ved 80°C. Deretter ferdiggjøres fargningen som beskrevet tidligere. Man får en jevn blågrå farget vevnad med meget gode ektheter.

Eksempel 6.

I 4000 deler vann av 50°C oppløses 4 deler 80%-ig eddiksyre, 2 deler av adduktet av talgfettamin og 70 mol etylenoksyd og 2 deler kaliumbikromat. Etter tilsetning av 4 deler av fargestoffet nr. 32 ifølge tabellen innføres 100 deler forfuktet, utynget natursilkegarn i fargebadet. Fargebadet oppvarmes i løpet av 30 min. til 80°C og holdes ytterligere 90 min. ved denne temperatur. Fargegodset spyles deretter godt, sentrifugeres og tørkes. Det er farget i en meget ekte, dyp blåsort tone.

Eksempel 7.

62,5 deler av fargestoffet med konstitusjon



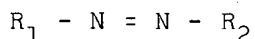
46 deler kaliumbikromat, 5 deler primært og 10 deler sekundært natriumfosfat males sammen.

Med det dannede fargepreparat farges ullgarn ifølge følgende fremgangsmåte:

5 deler 80%-ig eddiksyre, 2 deler av det i eksempel 1 omtalte egaliseringsmiddel såvel som en oppløsning av 8 deler av ovennevnte preparat fordeles i 4000 deler vann av 50°C. Etter innføring av 100 deler forfuktet ullgarn oppvarmes fargebadet i løpet av 20 min. til 80°C og holdes ytterligere 20 min. ved denne temperatur. Fargestoffet trekker fullstendig opp på fargegodset. Nå oppvarmes i 10 min. til kokning og kokes ytterligere 60 min. Deretter ferdiggjøres fargningen som angitt i eksempel 1. Ullgarnet er farget i en meget ekte fiolett sort fargetone.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåte til farging ved uttrekningsfremgangsmåten av naturlige nitrogenholdige fibre, spesielt ull, i et surt vandig fargebad, hvorved det farges ved en temperatur mellom 80 og 110°C i et bad som inneholder kromerbare, fiber-reaktive fargestoffer og et kromavgivende middel, k a r a k t e r i s e r t v e d at det farges i et bad som inneholder kromerbare fiber-reaktive monoazofargestoffer med formel

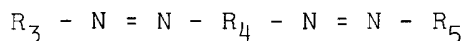


hvor

R_1 betyr en arylrest som i orto-stilling til azobroen har en til kompleksdannelse egnet gruppe, og

R_2 betyr resten av en koplingskomponent som kopler i nabostilling til en hydroksy-, keto- eller aminogruppe,

idet restene R_1 og R_2 er valgt således at monoazofargestoffet inneholder minst en sur vannopløseliggjørende sulfonsyregruppe som ikke er istand til kompleksdannelse, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe avledet fra alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 4 karbonatomer, eller 5- eller 6-leddede heterocykler, eller disazofargestoffer med formel

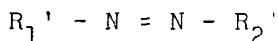


hvori restene

R_3 , R_4 og R_5 betyr en karboksybenzen-, en fenol- eller naftolrest og er således valgt at disazofargestoffet i orto-stillinger på begge sider av minst en azobro inneholder for kompleksdannelse egnede grupper, minst en ikke til kompleksdannelse egnet karboksyl-, sulfonsyre-, sulfamid-, sulfatoetylsulfon- eller sulfatoetylsulfonamidgruppe, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe avledet fra alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 4 karbonatomer eller 5- til 6-leddede heterocykler, idet fargebadet inneholder polyglykol-eterderivater av mono- eller diaminer hvor minst ett nitrogenatom er substituert med en hydrokarbonrest med fra 16 til 22 karbonatomer.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det farges i et bad som inneholder monoazofargestoffer med formel

129582



hvor

R_1' betyr en karboksybenzen-, en fenol- eller naftolrest, og

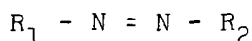
R_2' betyr en fenol-, naftol- eller pyrazolonrest,

idet restene R_1' og R_2' velges således at det dannede fargestoff minst inneholder en karboksyl-, sulfonsyre-, sulfamid-, sulfatoetylsulfon- eller sulfatoetylsulfonamidgruppe som ikke er istand til kompleksdannelse og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det farges i et bad som inneholder monoazofargestoffer hvori koplingskomponentene R_2 inneholder en fiberreaktiv acylaminogrupping.

4. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det farges i et bad som inneholder fargestoffer som som fiberreaktiv gruppering inneholder minst en kloracetylamin-, 2-bromakrylamino-, 2,3-dibrompropionylaminogrupping.

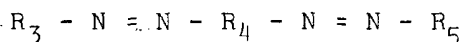
5. Bestandige fargestoffpreparater for utførelse av fremgangsmåten ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de omfatter en finmalt blanding av fargestoff med formel



hvor R_1 betyr en arylrest som i orto-stilling til azobroen har en til kompleksdannelse egnet gruppe, og

R_2 betyr resten av en koplingskomponent som kopler i nabostilling til en hydroksy-, keto- eller aminogruppe,

idet restene R_1 og R_2 er valgt således at monoazofargestoffet inneholder minst en sur vannoppløseliggjørende sulfonsyregruppe som ikke er istand til kompleksdannelse, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe avledet fra alifatiske monokarboksylsyrer med 2 til 4 karbonatomer, eller 5- eller 6-leddede heterocykler, eller



hvor restene R_3 , R_4 og R_5 betyr en karboksybenzen-, en fenol- eller naftolrest og er således valgt at disazofargestoffet i orto-stillinger på begge sider av minst en azobro inneholder for kompleksdannelse egnede grupper, minst en ikke til kompleksdannelse

129582

egnet karboksyl-, sulfonsyre-, sulfamid-, sulfatoetylsulfon- eller sulfatoetylsulfonamidgruppe, og minst en fiberreaktiv acylaminogruppe avledet fra alifatiske monokarboksylysyrer med 2 til 4 karbonatomer, eller 5- til 6-leddede heterocykler,

et kromavgivende middel,

og et nøytralt justeringsmiddel.

6. Bestandige fargestoffpreparater ifølge krav 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det nøytrale justeringsmiddel er natriumsulfat, dekstrin eller primært eller sekundært natriumfosfat.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 68079

Dansk patent nr. 101908, 108969

Fransk patentnr. 1220877, 1221286, 1252413

Svensk patent nr. 113421, 192434

BRD utl. skrift nr. 1287554