



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 417 040 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **90810646.1**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06M 13/256**, D06M 13/358,  
D06M 13/355, D06M 13/352,  
D06M 13/127

Anmeldetag: **28.08.90**

Priorität: **06.09.89 CH 3229/89**

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

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.03.91 Patentblatt 91/11**

Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr.**  
**Weiherweg 1/7**  
**CH-4123 Allschwil(CH)**

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

**Verfahren zum Färben von Wolle.**

Es wird ein Verfahren zum Färben von Wolle mit anionischen Farbstoffen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Wolle in Anwesenheit eines UV-Absorbers färbt und oxidativ bleicht und anschliessend in einem neuen Bad reduktiv bleicht.

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung hochreiner, brillanter Farbnuancen.

**EP 0 417 040 A1**

## VERFAHREN ZUM FÄRBen VON WOLLE

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Wolle zur Herstellung lichtechter, hochreiner, brillanter Farbnuancen.

Beim Färben von Wolle ist es oft erforderlich, das zu färbende Wollgut einem Bleichprozess zu unterziehen, damit die Farbstoffe voll zur Wirkung kommen können.

Das Bleichen von Wolle wird dabei nach 2 verschiedenen Verfahren vorgenommen:

(a) als zweistufige Kombinationsbleiche mit alkalischem Peroxid und anschliessender reduktiver Bleiche oder

(b) als einstufige schwachsaure Peroxidbleiche unter Mitverwendung eines speziellen Aktivators.

Das Verfahren (a) liefert die besten Bleicheffekte (Weissgrad), ist allerdings sehr zeitaufwendig. Das Verfahren (b) ist eine Kurzbleiche, die zu einem niedrigeren Weissgrad führt, verbunden mit einer deutlich rötlichen Nuance.

Die mit beiden Verfahren erzielten Bleicheffekte werden in der Regel unter dem Einfluss des Färbeprozesses schlechter, da die Einwirkung von Hitze zur Vergilbung der Faser führt. Nachteilig wirkt sich dies besonders dann aus, wenn Pastellfärbungen erstellt werden sollen oder nuanciert werden muss.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe besteht darin, ein Färbeverfahren für Wolle zur Erzielung stabiler Bleicheffekte und zur Herstellung von hellen und brillanten Nuancen mit guten Lichteuchteitseigenschaften bereitzustellen.

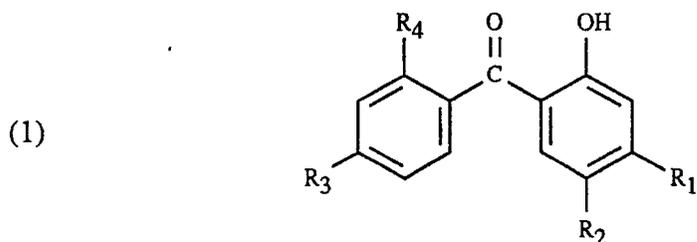
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Färben von Wolle mit anionischen Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Wolle in Anwesenheit eines UV-Absorbers färbt und oxidativ bleicht und anschliessend in einem neuen Bad reduktiv bleicht.

Vorzugsweise wird der Färbeprozess und der oxidative Bleichprozess in dem gleichen Bad vorgenommen.

Als UV-Absorber eignen sich wasserlösliche UV-Absorber, die z.B. in WO 86/03528, WO 88/00942 und in der US-A-4 770 667 beschrieben sind.

Es können z.B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

a) 2-Hydroxybenzophenone der Formel (1)



worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,

R<sub>2</sub> Sulfo,

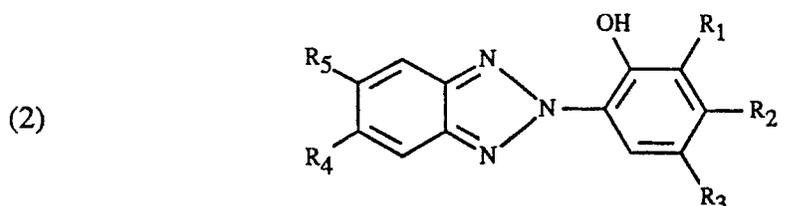
R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy

bedeuten,

wie z.B. das 4-Hydroxy, 4-Methoxy, 4-Octyloxy, 4-Decyloxy, 4-Dodecyloxy, 4-Methoxy-2'-carboxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 4,4'-Dimethoxy-2'-hydroxy-, 4-Methoxy-5-sulfo-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-5-sulfo-, 4-Benzoyloxy- und 5-Chlor-Derivat;

b) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der Formel (2)



worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Arylalkyl oder Sulfo,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy oder Sulfo,

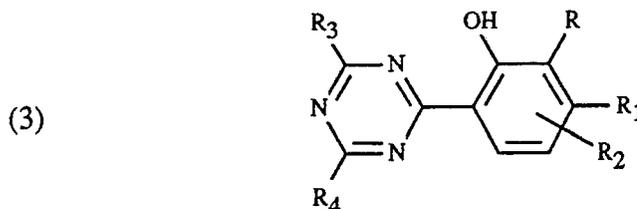
R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxyethyl, sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Arylalkyl oder Sulfo,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Chlor

bedeuten und mindestens einer der Reste R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> Sulfo sein muss.

c) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel (3)



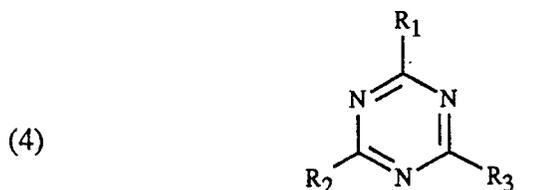
worin R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,

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

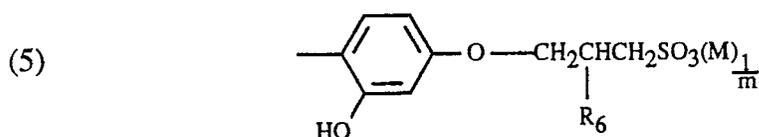
R<sub>2</sub> Sulfo und

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, unabhängig voneinander, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten, wobei die Sulfogruppen in freier Form oder in Salzform, z.B. als Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminalsalze vorliegen können.

d) s-Triazinverbindungen der Formel



worin mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein Rest der Formel



ist, worin

R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Hydroxy,

M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylammonium und

m 1 oder 2 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl sind, wie z.B. das Kaliumsalz der Verbindung der Formel (4), worin

R<sub>1</sub> Phenyl und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je den Rest der Formel (5) bedeuten oder das Natriumsalz der Verbindung der Formel (4), worin R<sub>1</sub> p-Chlorphenyl und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je den Rest der Formel (5) bedeuten. Weitere Verbindungen sind in der EP-A-165608 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (1) und (2) können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie z.B. in der US-A-3 468 938, US-A-3,696,077 bzw. US-A-4,698,064 beschrieben sind, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (3) können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. nach den in US-A-4,698,064 beschriebenen Verfahren.

Den UV-Absorber gibt man zweckmäßigerweise dem Färbebad zu. Er kann dabei vor, während oder

nach der Färbestufe zugefügt werden. Es ist also auch möglich, den UV-Absorber beim oxidativen Bleichprozess zu applizieren.

Es ist aber auch möglich, den UV-Absorber dem reduktiven Bleichbad zuzugeben.

Die UV-Absorber werden in einer Menge von 0,01 bis 7,5, vorzugsweise 0,25 bis 4,0 und besonders 0,5 bis 2,0 Gewichts-Prozent, bezogen auf das Gewicht des Wollmaterials, eingesetzt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren werden zum Färben der Wolle ausgewählte anionische Farbstoffe verwendet, die zum Beispiel aus dem Colour Index bekannt sind.

Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze metallhaltiger oder metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit dem zu färbenden Material eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen. Bevorzugt sind saure, metallfreie, eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisende Farbstoffe oder auch Reaktivfarbstoffe, welche vorzugsweise mindestens zwei Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise können Farbstoffmischungen von mindestens 2 oder 3 Komponenten verwendet werden.

Der oxidative Bleichprozess wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt und ist beispielsweise in Textilindustrie 67, 723f (1963) beschrieben. Bei dem erfindungsgemässen bevorzugten einbadigen Bleich- und Färbverfahren werden als Bleichmittel aktiven Sauerstoff freisetzende Verbindungen wie Perameisensäure, Peressigsäure oder insbesondere Wasserstoffperoxid eingesetzt. Vorzugsweise wird 35%-iges Wasserstoffperoxid verwendet. Die dabei eingesetzte Menge liegt bei 1 bis 75 ml/l, vorzugsweise 5 bis 30 ml/l, bezogen auf das zu bleichende Wollmaterial. Der optimale pH-Wert dieser Bleiche liegt bei einem pH-Wert von 5 bis 5,5.

Das oxidative Bleichmittel kann vor, während oder nach dem Färben eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Bleichmittel unmittelbar nach der Färbestufe dem Färbbad zugefügt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass auf die Faser zu applizierende Produkte wie Farbstoffe, UV-Absorber usw. auf ungebleichter, nicht in ihrer Affinität veränderter, oder vorgebleichter Wolle aufgebracht werden können.

Das bevorzugte einbadige Färben und Bleichen erfolgt vorzugsweise nach dem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:250, vorzugsweise 1:10 bis 1:50 Gew.%. Das Färben und Bleichen kann aber auch kontinuierlich mittels Niedrigflottenauftragungssystemen oder Heissapplikationssystemen erfolgen.

Das reduktive Bleichverfahren erfolgt im Anschluss an das einbadige oxidative Bleich-Färbverfahren in einem neuen Bad. Als reduktives Bleichmittel wird dabei vorzugsweise Natriumbisulfit verwendet. Die Mengen des Natriumbisulfits liegen dabei zwischen 0,25 und 10 Gewichtsprozent, insbesondere zwischen 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Wollmaterial. Der reduktive Bleichprozess wird vorzugsweise in langer Flotte durchgeführt. Das reduktive Bleichmittel kann aber ebenso auch kontinuierlich mittels Niedrigflottenauftragungssystemen oder Heissapplikationssystemen appliziert werden.

Sowohl die oxidativen Färbe/Bleichbäder als auch die reduktiven Bleichbäder können Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, zweckmässig niedere, aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäuren und/oder Salze, wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumacetat enthalten. Diese Verbindungen dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der Flotten, der in der Regel zwischen 1,5 bis 7, vorzugsweise zwischen 3 bis 5, liegt. Die Bäder enthalten auch handelsübliche Stabilisatoren und Aktivatoren und können ausserdem noch weitere in der Färbereitechnik üblichen Hilfsmittel enthalten, z.B. Dispergiermittel, Egalisierungsmittel, Elektrolyte, Netzmittel, Entschäumer, Schaumverhütungsmittel, Verdicker oder Wollschutzmittel.

Das Wollmaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe, Garn oder Stückware.

Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung, bei der ein kombiniertes Färbe/Bleichverfahren in Anwesenheit eines UV-Absorbers vorgeschlagen wird, lassen sich ausgezeichnet lichtechte, reine Pastellnuancen herstellen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozent. Die Temperaturen sind in °C angegeben.

Beispiel 1: 4 Muster à 10 g eines Wollgewebes werden in einem offenen Färbeapparat, z.B. einem ©AHIBA, bei einem Flottenverhältnis von 1:30 zunächst bei 40° innerhalb 10 Minuten in 4 gleichen Flotten behandelt, die jeweils

1 g/l Ammoniumacetat  
 3 % Essigsäure 80 % und  
 1 % eines Egalisiermittels

} pH-Wert = 4,5

5

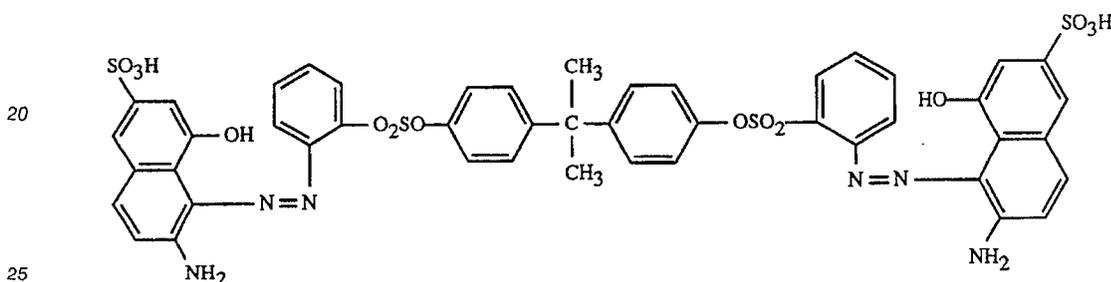
enthalten. Man behandelt 10 Minuten bei dieser Temperatur und korrigiert nochmals den pH-Wert mit Essigsäure.

10 Anschliessend entnimmt man die Muster den Flotten.

Die einzelnen Muster werden in den Flotten 1-4 wie folgt weiterbehandelt:

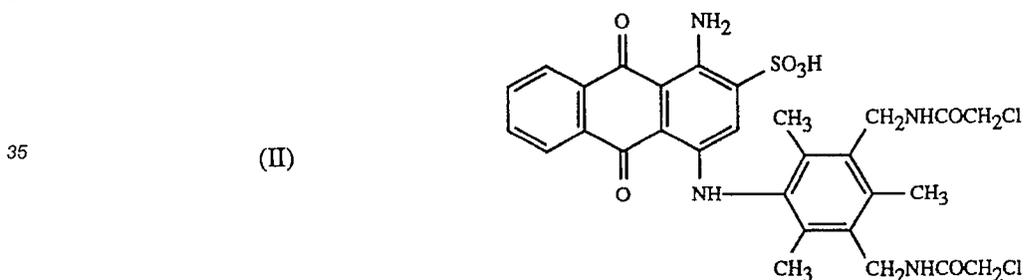
Muster 1 (Flotte 1): Man setzt der Flotte folgende Farbstoffe in gelöster Form zu:

15 0,005 % des Farbstoffes der Formel (I)



und 0,01 % des Farbstoffes der Formel

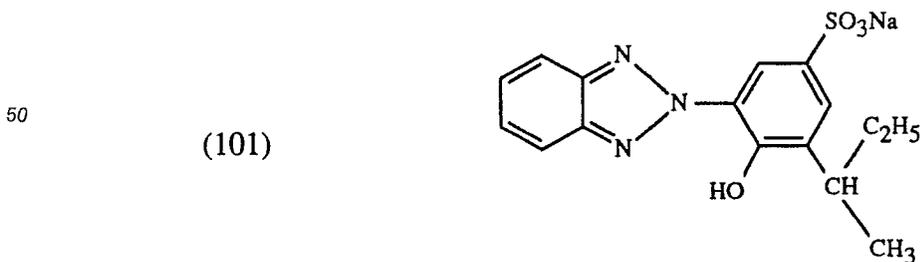
30



40

Zusätzlich gibt man 1 % des UV-Absorbers der Formel

45



55

in gelöster Form zu.

Man behandelt das Muster 10 Minuten bei 40°, erhitzt dann mit 1,5°/Minute auf 85° und färbt 45

Minuten. Anschliessend kühlt man auf 80° ab und führt unter Zusatz der folgenden Verbindungen eine Oxidationsbleiche durch:

- 2 g/l eines Stabilisators, bestehend aus
- 43 Teilen kristalliner Citronensäure
- 5 46 Teilen sekundärem Natriumphosphat und
- 11 Teile Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz und
- 15 ml/l 35%-iges Wasserstoffperoxid.

Man bleicht 60 Minuten bei absinkender Temperatur. Danach wird kalt gespült und in einem neuen Bad bei einem Flottenverhältnis von 1:30 bei 60° 45 Minuten reduktiv gebleicht. Das Bleichbad enthält folgende

- 10 Zusätze:
- 1,5 g/l Natriumbisulfit
- 2% 96%-ige Schwefelsäure.

Die Muster werden nach der Behandlung kalt gespült, zentrifugiert und bei 70° in einem Umluftofen getrocknet.

15 Muster 2 (Flotte 2): Man verfährt wie bei Muster 1 mit dem Unterschied, dass in dieser Flotte ohne Zusatz des UV-Absorbers der Formel (101) gefärbt wird.

Muster 3 (Flotte 3): Man verfährt wie mit Muster 1 mit dem Unterschied, dass die Behandlung nach dem Färben abgebrochen wird. Das Muster wird nach dem Färben kalt gespült, zentrifugiert und bei 70° im Umluftofen getrocknet.

20 Muster 4 (Flotte 4): Man verfährt wie mit Muster 3 mit dem Unterschied, dass ohne Zusatz des UV-Absorbers der Formel (101) gefärbt wird.

Alle Muster werden anschliessend auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-BO2(=XENON) und DIN 75.202 (=FAKRA) geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt:

25 Tabelle 1:

Muster von	*Lichtechtheiten		Bemerkung
	XENON	FAKRA	
Muster 1	6	4	} Farbton: brillantes Violett
Muster 2	4-5	2-3GH	
Muster 3	6	3-4GH	} Farbton: stumpfes Grauviolett
Muster 4	5-6	3GH	

30  
35  
40 \*Bewertung: Xenon gegen Blaumassstab  
Fakra gegen Graumassstab

45 Beispiel 2: Man bereitet drei 10 g Muster eines ungebleichten und drei 10 g Muster eines mit einer sauren Vorbleiche in Kombination mit einer reduktiven Bleiche mittels Natrium-dithionit vorgebleichten Woll-Sèrgegewebes. Diese werden in einem offenen Färbeapparat, z.B. einem AHIBA, bei einem Flottenverhältnis von 1:30 vorgeetzt. Man bereitet dazu 6 gleiche Flotten mit folgenden Zusätzen:

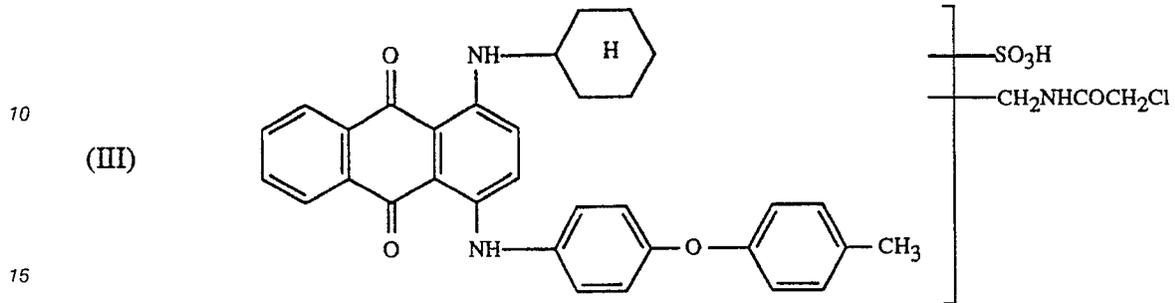
- 50 1,5 g/l kristallines Natriumacetat
  - 3,0 % Essigsäure 80 %
  - 5 % kalziniertes Glaubersalz
  - 1 % eines Egalisierungsmittels
- } pH-Wert = 4,5

55 Die Muster der ungebleichten Wolle werden in den Flotten 1-3, die der vorgebleichten Wolle in den Flotten 4-6 10 Minuten bei 50° behandelt. Danach wird der pH-Wert mit Essigsäure korrigiert. Die einzelnen Muster werden wie folgt weiterbehandelt:

Muster 1 (Flotte 1): Nach Entnahme des Musters aus der Flotte setzt man folgende Farbstoffe in

gelöster Form zu:

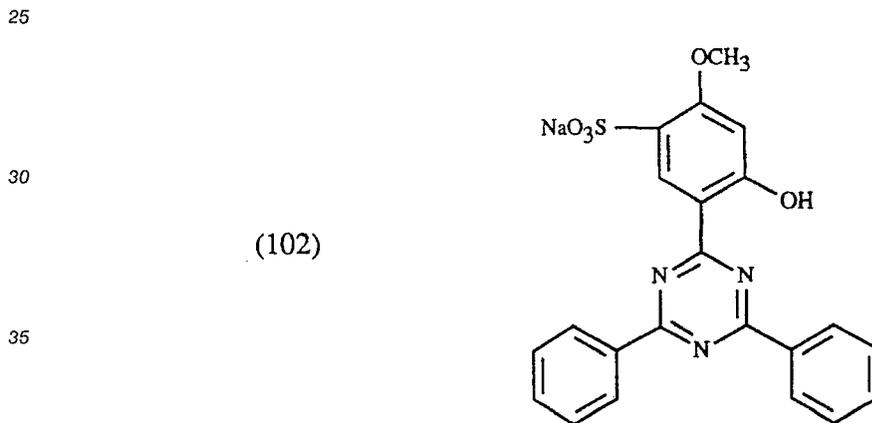
5 0,005 % des Farbstoffes der Formel



20 0,010 % des Farbstoffes der Formel



25 Weiterhin gibt man noch 1 % der Verbindung der Formel



40 in gelöster Form zu.

Das Muster wird weitere 10 Minuten bei 50° behandelt, danach erwärmt man mit 1,5°/Minute auf 95°. Bei dieser Temperatur behandelt man 30 Minuten.

45 Anschliessend wird das Muster, wie in Beispiel 1 beschrieben, oxidativ und reaktiv gebleicht.

Muster 2 (Flotte 2): Man verfährt wie mit Muster 1 mit dem Unterschied, dass ohne Zusatz des UV-Absorbers der Formel (102) gefärbt wird.

Muster 3 (Flotte 3): Man verfährt wie mit Muster 1 mit dem Unterschied, dass der Flotte kein Farbstoff zugesetzt wird. Die Behandlung in dieser Flotte entspricht einer Blindfärbung.

50 Muster 4 (Flotte 4): Man verfährt wie mit Muster 1, mit dem Unterschied, dass die Behandlung nach dem Färben abgebrochen wird. Die Flotte wird nach dem Färben auf 70° gekühlt, mit kaltem Wasser gespült und bei 70° im Umluftofen getrocknet.

Muster 5 (Flotte 5): Man verfährt wie mit Muster 4 mit dem Unterschied, dass kein UV-Absorber der Formel (102) verwendet wird.

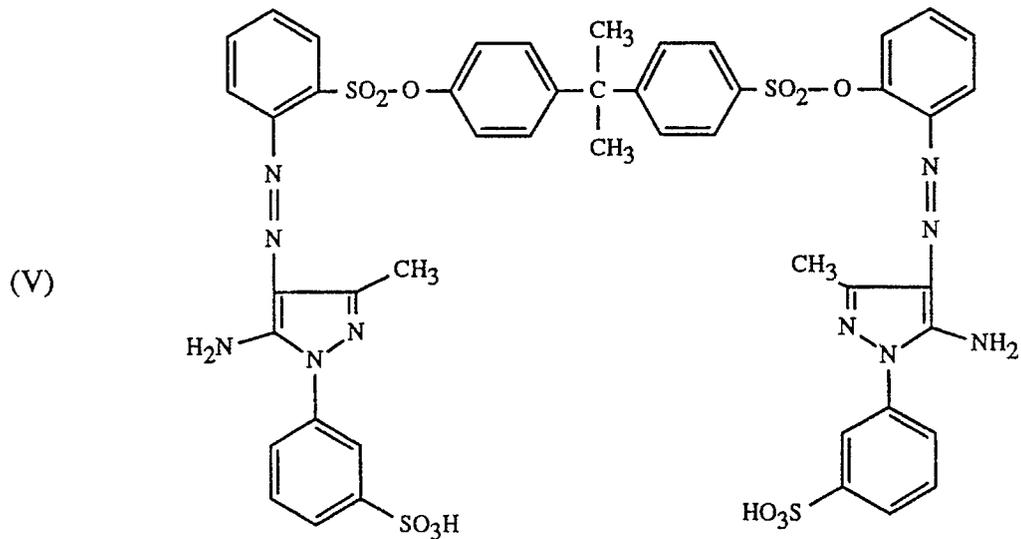
55 Muster 6 (Flotte 6): Man verfährt wie mit Muster 4 mit dem Unterschied, dass kein Farbstoff und kein UV-Absorber verwendet wird. Der Prozess in dieser Flotte entspricht einer Blindfärbung.

Tabelle 2:

	Gelbwert (nach DIN 6167)	*Lichtechtheit nach		Bemerkung
		XENON	FAKRA	
Muster 1	—	5-6	3-4GH	} Farbton: Spur reiner als Muster 4 und 5
Muster 2	—	-5	3GH	
Muster 3	15,9	—	—	
Muster 4	—	5	-4	} Farbton: Spur stumpfer als Muster 1 und 2
Muster 5	—	4-5	2-3GH	
Muster 6	19,7	—	—	

\*Bewertung: Xenon gegen Blaumassstab  
Fakra gegen Graumassstab

Beispiel 3: Man verfährt wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass man folgende Farbstoffkombination einsetzt:  
0,0025 % des Farbstoffes der Formel



0,0100 % des Farbstoffes der Formel I und

0,0025 % des Farbstoffes der Formel II.

Die Ergebnisse der Lichtechtheitsbestimmung sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3:

Tabelle 3:

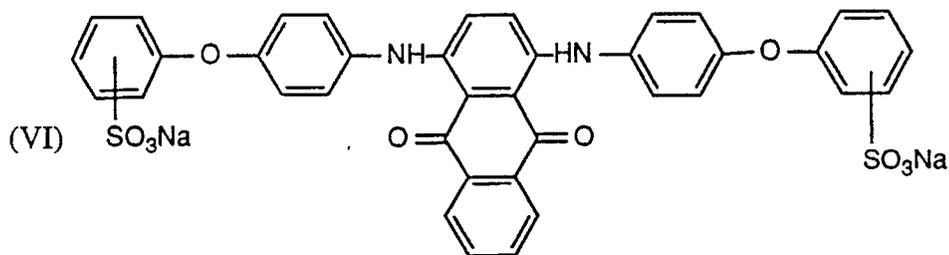
	Lichtechtheiten*		Bemerkung
	XENON	FAKRA	
Muster 1	6	4	Farbton: brillantes Hellrosé
Muster 2	4-5	2-3GH	
Muster 3	6+	4	Farbton: stumpfes blasses Rosé
Muster 4	5-6	3GH	

\*Bewertung: XENON gegen Blaumasstab  
FAKRA gegen Graumasstab

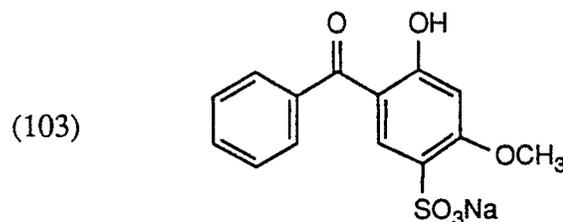
Die Bewertung der Lichtechtheiten, dargestellt in den Tabellen 1-3 zeigt deutlich, dass in den Beispielen 1-3 das jeweils erfindungsgemäss behandelte Muster 1 die besten Lichtechtheiten aufweist bei gleichzeitiger Erzielung von reinen Farbtönen.

Beispiel 4: 4 Muster von je 10 g eines Wollgewebes werden in einem offenen Färbeapparat, z.B. einem ©AHIBA, bei einem Flottenverhältnis von 1:30 und 40° innerhalb von 10 Minuten in Färbeflotten behandelt, die jeweils 10 % 80 %ige Essigsäure, 5 % Glaubersalz und 1 % eines Egalisierungsmittels enthalten. Danach korrigiert man den pH-Wert, falls erforderlich, auf den Wert 5,5. Anschliessend entnimmt man die Muster den Flotten und behandelt wie folgt weiter:

Jedes Bad versetzt man mit 0,03 % des grünen Farbstoffes der Formel (VI) in gelöster Form:



Die Färbeflotte 1 enthält keine weiteren Zusätze. Der Färbeflotte 2 wird 1 % der Verbindung der Formel

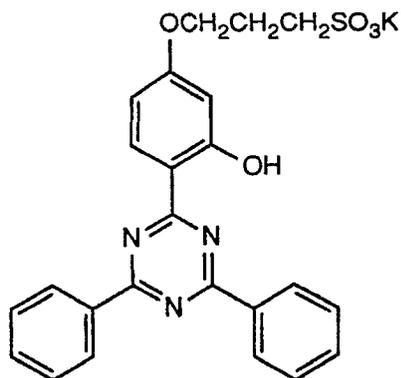


in gelöster Form zugesetzt, der Färbeflotte 3 0,75 % der Verbindung der Formel

5

(104)

10



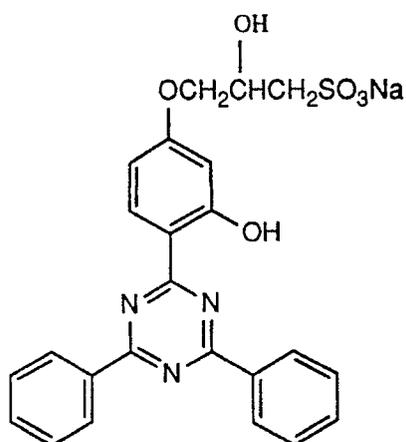
15 und der Färbeflotte 4 0,75 % der Verbindung der Formel

20

(105)

25

30



35 Man färbt wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Beendigung des Färbeprozesses kühlt man auf 70° ab und versetzt die Flotte mit 5 ml/l eines Bleichstabilisators, z.B. ©Prestogen W flüssig (BASF) und 20 ml/l Wasserstoffperoxid 35 % und bleicht eine Stunde. Nach dem Spülen der Muster wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, noch mit Natriumbisulfit reaktiv gebleicht und fertiggestellt.

Die Muster 1 bis 4 werden auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-B02 (= XENON) geprüft mit folgenden Ergebnissen:

40

Tabelle 4:

45

Färbung Nr.	Lichtechtheit "XENON"
1	4
2	5
3	5-6 +
4	5-6

50

Beispiel 5: Es werden 6 Muster (Nr. 1 bis 6) von je 10 g eines Wollgewebes bereitet. Während die Muster 1 bis 4 noch weiss sind, werden Musters 5 und 6 nach dem Kombinationsbleichverfahren vorbehandelt, die sich wie folgt zusammensetzt:

55

a. Alkalische oxidative Bleiche:

15 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%  
 2 g/l Tetra-Natriumpyrophosphat  
 0.5 g/l eines Wasch-und Netzmittels

Man beginnt die Bleiche bei einem pH-Wert von 8,5 bei 45 ° mit absinkender Temperatur und lässt  
 5 über Nacht stehen. Anschliessend wird gespült.

b. Reduktive Bleiche:

10 3 g/l stabilisiertes Natriumdithionit  
 0.5 g/l eines Wasch-und Netzmittels.

Man bleicht bei 60 ° während 90 Minuten. Anschliessend wird gespült, zentrifugiert und getrocknet.  
 Die einzelnen Muster werden wie folgt weiterbehandelt, indem man wie in Beispiel 1 vorgeht.

15 Muster 1: man behandelt mit 1 % des UV-Absorbers der Formel (102) ohne Farbstoffzusatz  
 ("Blindfärbeprozess").

Muster 2: man behandelt wie Muster 1 nach dem Blindfärbeprozess und führt anschliessend, wie in  
 Beispiel 1 beschrieben, eine saure Oxidationsbleiche durch.

Muster 3: man behandelt wie Muster 2 und führt zusätzlich im Anschluss an die Oxidationsbleiche wie in  
 Beispiel 1 beschrieben, eine Reduktionsbleiche durch.

20 Muster 4: man behandelt wie Muster 3, jedoch ohne den Zusatz der Verbindung der Formel (102).

Muster 5: man behandelt wie Muster 1, jedoch ohne den Zusatz der Verbindung der Formel (102)

Muster 6: man behandelt wie Muster 1 und setzt dabei 0,75 % der Verbindung der Formel (102) ein.

Alle Muster werden anschliessend kalt gespült, zentrifugiert und bei Raumtemperatur getrocknet.

25 Die Muster werden sodann farbmetrisch ausgewertet. Einerseits wird der Bleichgrad als Gelbzahl nach  
 DIN 6167 ermittelt, andererseits die auf der Faser befindliche Menge der Verbindung der Formel (102)  
 mittels der sogenannten K/S-Werte. (K/S = Kubelka-Munk-Funktion). Die Werte werden mittels eines  
 Perkin-Elmer Lambda 9 mit 6 cm Ulbrichtscher Kugel von 698 und 280 nm bestimmt. Die Ergebnisse sind  
 in Tabelle 5 aufgeführt:

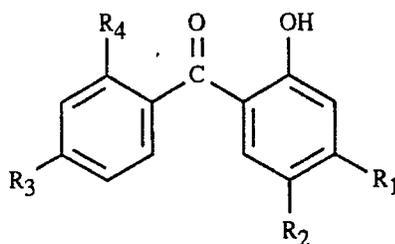
30 Tabelle 5:

Behandlung	Gelbzahl	K/S-Wert
Muster 1	28,80	20,8
Muster 2	21,00	21,5
Muster 3	16,9	22,0
Muster 4	16,1	3,9
Muster 5	13,8	3,2
Muster 6	14,9	16,6
Wolle, ungebleicht	27,9	3,0
Wolle, vorgebleicht	11,3	-

35 Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Kombination der sauren Peroxid-Bleiche mit einer schwachen  
 Reduktionsbleiche entsprechend dem erfindungsgemässen Verfahren (Muster 3) ein deutlich besserer  
 Bleichgrad erzielt wird. Der Zusatz des UV-Absorbers der Formel (102) bewirkt dabei eine nur unwesentli-  
 che Verschlechterung des Bleichgrades (Vergleich Muster 3 mit Muster 4), während der Blindfärbeprozess  
 40 der mittels einer Kombinationsbleiche vorgebleichten Wolle den Bleichgrad der Wolle sowohl bei Verwen-  
 dung mit als auch ohne UV-Absorber der Formel (102) deutlich verschlechtert (Vergleich Wolle vorgebleicht  
 mit Muster 5, bzw. Muster 6). Beim Vergleich der WS-Werte der Muster 1-3 und Muster 6 wird  
 45 offensichtlich, dass die Verbindung (102) bei vergleichbaren Bedingungen besser durch ungebleichte als  
 durch gebleichte Wolle aufgenommen wird, d.h. durch die alkalische Vorbleiche erleidet die Wolle einen  
 Affinitätsverlust.

## Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von Wolle mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wolle in Anwesenheit eines UV-Absorbers färbt und oxidativ bleicht und anschliessend in einem neuen Bad reaktiv bleicht.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die Wolle in demselben Bad färbt und oxidativ bleicht.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber ein 2-Hydroxybenzophenon der Formel



verwendet, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,

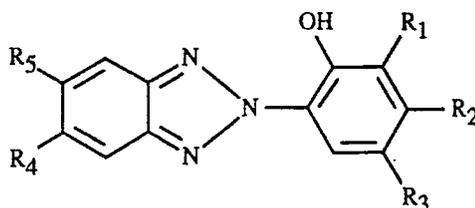
R<sub>2</sub> Sulfo,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy

bedeuten.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazol der Formel



verwendet, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Arylalkyl oder Sulfo,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy oder Sulfo,

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl,

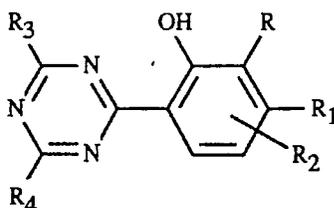
C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxyethyl, sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Arylalkyl oder Sulfo,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Chlor

bedeuten und mindestens einer der Reste R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> Sulfo sein muss.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazin der Formel



verwendet, worin

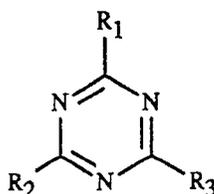
R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,

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

R<sub>2</sub> Sulfo und

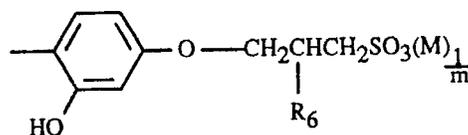
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten.

- 5 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber eine s-Triazinverbindung der Formel



verwendet, worin mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein Rest der Formel

(5)



ist, worin

- 25 R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Hydroxy,

M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylammonium und m 1 oder 2 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten, unabhängig voneinander, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl ist.

- 30 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den UV-Absorber dem Färbebad zugibt.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den UV-Absorber dem reduktiven Bleichbad zugibt.

- 35 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den UV-Absorber in einer Menge von 0,01 bis 7,5 Gew.%, bezogen auf das Wollmaterial einsetzt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Farbstoffe Säurefarbstoffe einsetzt.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zum oxidativen Bleichen eine sauerstoff freisetzende Verbindung verwendet.

- 40 12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man zum oxidativen Bleichen Wasserstoffperoxid verwendet.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das oxidative Bleichmittel nach dem Färben zugibt.

- 45 14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidative Bleichen und Färben nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der reduktive Bleichprozess mit Natrium-Bisulfit durchgeführt wird.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Natrium-Bisulfit in einer Menge von 0,25 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Wollmaterial, eingesetzt wird.

- 50 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der reduktive Bleichprozess in langer Flotte durchgeführt wird.

18. Das gemäss der Ansprüche 1 bis 17 behandelte Wollmaterial.

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. vol. 33, no. 6, 5 Mai 1987, NEW YORK US Seiten 2087 - 2095; CARR, LEAVER: "Photoprotective Agents for Wool. Synergism Between UV Absorbers and Antioxidants" * Seiten 2087 - 2089 *	1-7	D06M13/256 D06M13/358 D06M13/355 D06M13/352 D06M13/127
A	* Seite 2094 **Abs "Reductive Bleaching"* ---	8	
X	EP-A-245204 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 9, Zeile 10 - Seite 10, Zeile 21 * * Seite 17, Zeile 31 - Seite 19, Zeile 3 *	3, 4 5, 6	
A	EP-A-112120 (C.S.I.R.O. (AU)) * Seite 4, Zeile 17 - Seite 6, Zeile 7 ** Absatz Anspruch 1 *	1, 4	
D,A	WD-A-8603528 (C.S.I.R.O. (AU)) * Seite 5, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 31 ** Absatz Anspruch 1 *	1, 3, 5, 6	
A	EP-A-310083 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 3, Zeilen 42 - 45 *	4, 5, 7, 9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. vol. 88, no. 8, August 1972, BRADFORD GB Seiten 293 - 296; "Use of 2,4 DAS to Prevent the Yellowing of Wool by UV Radiations" * das ganze Dokument *	1, 2, 10, 13, 14	D06M13/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 OKTOBER 1990	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	