

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: D 06 B 23/28
G 05 D 27/00

(12)

AUSLEGESCHRIFT A3

(11)

609 822 G

- (21) Gesuchsnummer: 5773/76
(61) Zusatz von:
(62) Teilgesuch von:
(22) Anmeldungsdatum: 07. 05. 1976
(30) Priorität:

(42) Gesuch bekanntgemacht: }
(44) Auslegeschrift veröffentlicht: } 30. 03. 1979

(71) Patentbewerber: Sandoz AG, Basel

(74) Vertreter:
(72) Erfinder: Dr. Oskar Annen, Allschwil

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

(54) Steuerung von Ausziehfärbeverfahren

(57) Färbeverfahren, welches durch Vergleich von Zeitparametern, vor allem Relaxationszeiten, für den Homogenisierungsprozess der Färbeflotte einerseits und den Ausziehvorgang des Farbstoffes andererseits zu jener kritischen Färbegeschwindigkeit führt, die gerade noch eine akzeptable Färbung ergibt.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

5773/76

I.I.B. Nr.:

HO 12 160

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<u>FR - A - 2 270 368 (SANDOZ)</u> - Ansprüche 1 bis 11 TEXTILE CHEMIST AND COLORIST, Februar 1975, Seite 36 bis 39, der Artikel "Optimizing Package, Beck and Jet Dyeing" von R. HASLER (Herausgeber: American Association of Textile Chemists and Colorists, P.O. Box 12215 Research Triangle Park NC 27709, U.S.A.).	I, 1, 2 I
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

25. Januar 1977

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Steuerung des Ablaufs von Färbungen von Textilien nach der Ausziehmethode, in welchem man ein Steuerungsprogramm unter Zugrundelegung des Aufziehverhaltens eines gegebenen Farbstoffes gemäss der Gleichung:

$$A = A_{\infty} \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

erstellt, worin

A die Menge ausgezogenen Farbstoffes zur Zeit t,

A_{∞} die Menge ausgezogenen Farbstoffes zur Zeit $t = \infty$ und

k_1 die Geschwindigkeitskonstante $\frac{0,459}{\tau_A}$, ausgedrückt in

(min)⁻¹, ist,

dadurch gekennzeichnet, dass man gemäss der Gleichung

$$I = I_0 \cdot e^{-k_2 t}$$

worin

I die Inhomogenität der Flotte zur Zeit t

I_0 die Inhomogenität der Flotte zur Zeit $t = 0$ und

k_2 die Geschwindigkeitskonstante $\frac{1}{\tau_M}$, ausgedrückt in

(min)⁻¹, ist,

die Färbecharakteristik der Apparatur (τ_M) festgelegt, wobei

$\tau_M = \frac{1}{k_2}$, das heisst jene Zeit ist, bei welcher $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{e}$ ist und

weiter die Färbekinetik der Flotte (τ_A) festlegt, wobei $\tau_A =$

$\frac{0,459}{k_1}$ jene Zeit ist, bei welcher $\frac{A}{A_{\infty}} = \frac{1}{e}$ ist, dass man schliess-

lich die Färbung so durchführt, dass das Verhältnis $\frac{\tau_A}{\tau_M} \geq 15$

ist und bei feststehendem τ_M die Steuerung durch die physikalischen und/oder chemischen Parameter des Färbvorgangs vornimmt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei feststehendem τ_M die Färbung unter Temperaturregelung erfolgt.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei feststehendem τ_M die Färbung unter Regelung der Durchflussgeschwindigkeit erfolgt.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei feststehendem τ_M die Färbung unter Auswahl bestimmter Farbstoffe erfolgt.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei feststehendem τ_M die Färbung unter Kontrolle der Chemikalienzugabe erfolgt.

6. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung durch Chemikalienzugabe unter Kontrolle des pH-Wertes erfolgt.

7. Das nach dem Verfahren des Patentanspruches 1 gefärbte Textilmaterial.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Steuerung von Ausziehfärbverfahren durch Vergleich von Zeitparametern, wodurch die optimale Färbegeschwindigkeit ermittelt werden kann.

Die Probleme der Ausziehfärberei wurden in letzter Zeit von verschiedensten Seiten eingehend studiert. Es wurden schon Systeme entwickelt, die erlaubten, durch Kombinieren von Maschinen- und Färbeparametern jene kritische Färbegeschwindigkeit anzugeben, die zu einer Färbung mit einem gerade noch tolerierbaren Unegalitätsgrad führt. Dabei wird die Ausziehkurve als Summenkurve einer statistischen Normal-

verteilung mit den Parametern m und s dargestellt. Ein solches Verfahren ist z. B. beschrieben in Melliand 54 (1973), 68–77. Zum anderen wurde auch schon für ein gegebenes System die sogenannte kritische Färbegeschwindigkeit, welche gerade noch eine egale Färbung ergibt, durch eine Summations- bzw. Integrationsmethode aus der Ausziehkurve ermittelt. Diese Methode ist z. B. beschrieben in Textil-Praxis International 27 (1972), 10, 609–616.

Es ist bekannt, dass Unegalitäten von Färbungen daher kommen, dass die Ausziehggeschwindigkeit der Farbstoffe an verschiedenen Stellen des Fasermaterials unterschiedlich gross ist. Bei hochmigrierfähigen Farbstoffen werden solche Unegalitäten während der Migrierphase im Anschluss an den Ausziehvorgang ausgeglichen. Diese Migrierphase kann wesentlich verkürzt oder sogar ganz weggelassen werden, wenn der Farbstoff schon während der Ausziehphase mit genügender Egalität auf die Faser aufgezogen ist.

Da der Markt heute immer mehr nassechte Farbstoffe verlangt, deren Migrierfähigkeit zwangsläufig gering ist, ist für diese Farbstoffe ein gleichmässiger Ausziehvorgang Voraussetzung für eine egale Färbung. Zwei wichtige Grössen, die ein ungleichmässiges Ausziehen des Farbstoffes hervorrufen, sind die Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen in der Flotte.

Um eine egale Färbung zu erhalten, dürfen diese Temperatur- und Konzentrationsunterschiede einen gewissen Wert nicht überschreiten. Das ist dann der Fall, wenn die Färbemaschine die Flotteninhomogenitäten entsprechend schneller ausgleicht als der Farbstoff auf das Textilgut aufzieht. Unter Flotteninhomogenitäten werden dabei sämtliche örtlichen Unterschiede des Färbebades, insbesondere pH-Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen verstanden.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren, das durch Vergleich von Zeitparametern (vor allem Relaxationszeiten) für den Homogenisierungsprozess der Färbeflotte einerseits und den Ausziehvorgang des Farbstoffes andererseits zu jener kritischen Färbegeschwindigkeit führt, die gerade noch eine akzeptable Färbung ergibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Steuerung des Ablaufs von Färbungen von Textilien nach der Ausziehmethode, in welchem man ein Steuerungsprogramm unter Zugrundelegung des Aufziehverhaltens eines gegebenen Farbstoffes gemäss der Gleichung:

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-k_1 t})$$

erstellt, worin

A die Menge ausgezogenen Farbstoffes zur Zeit t,

A_{∞} die Menge ausgezogenen Farbstoffes zur Zeit $t = \infty$ und

k_1 die Geschwindigkeitskonstante $\frac{0,459}{\tau_A}$, ausgedrückt in

(min)⁻¹, ist,

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man gemäss der Gleichung,

$$I = I_0 \cdot e^{-k_2 t}$$

worin

I die Inhomogenität der Flotte zur Zeit t

I_0 die Inhomogenität der Flotte zur Zeit $t = 0$ und

k_2 die Geschwindigkeitskonstante $\frac{1}{\tau_M}$, ausgedrückt in

(min)⁻¹, ist,

die Färbecharakteristik der Apparatur (τ_M) festlegt, wobei

$\tau_M = \frac{1}{k_2}$, das heisst jene Zeit ist, bei welcher $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{e}$ ist und

weiter die Färbekinetik der Flotte (τ_A) festlegt, wobei $\tau_A =$

$\frac{0,459}{k_1}$ jene Zeit ist, bei welcher $\frac{A}{A_{\infty}} = \frac{1}{e}$ ist, dass man schliess-

lich die Färbung so durchführt, dass das Verhältnis $\frac{\tau_A}{\tau_M} \cong 15$

ist und bei feststehendem τ_M die Steuerung durch die physikalischen und/oder chemischen Parameter des Färbvorgangs vornimmt.

Unter den gewählten Färbebedingungen wird erfindungsgemäss zunächst die Homogenisierungsgeschwindigkeit der Färbeflotte gemessen. Hierzu eignen sich Messsysteme, die Temperatur-, Konzentrations- oder pH-Differenzen an mindestens zwei Stellen des Färbeapparates über einen bestimmten Zeitbereich ermitteln können.

Aus den Messergebnissen kann der charakteristische Zeitparameter τ_M für den Homogenisierungsvorgang ermittelt werden. Mit Hilfe dieses Parameters lässt sich dann die kürzeste Färbezeit τ_A angeben, die gerade noch zu einer genügend egalten Färbung führt.

Die Zeitparameter sind für alle Färbemaschinen anwendbar und haben bei allen Systemen eine einheitliche physikalische Bedeutung. Sie lassen sich auch in der Praxis durch einfache Experimente bestimmen.

Das Aushomogenisieren einer Flotten-Instabilität in einem Färbeapparat verläuft im allgemeinen nach einer Kinetik erster Ordnung, die durch oben angeführte Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

In der Gleichung besitzen I , I_0 und k die oben angegebenen Bedeutungen.

Der Zeitparameter kann nun wie folgt definiert werden:

$$\tau_M = \frac{1}{k_2}$$

das ist jene Zeit, bei der $\frac{I}{I_0}$ gleich $\frac{1}{e}$ ist.

Die Relaxationszeit τ_M des Homogenisierungsvorgangs der Färbeflotte lässt sich in der Praxis mit Tracer-Methoden bestimmen. Dabei wird eine künstlich erzeugte Temperatur- bzw. Konzentrationsdifferenz zwischen zwei möglichst weit voneinander entfernten Messstellen in der Färbeapparatur über ein gewisses Zeitintervall verfolgt. Eine gute Färbeapparatur ist in der Lage, eine derartige Differenz in kurzer Zeit auszugleichen.

Die empirische Gleichung, die das Aufziehverhalten von Farbstoffen beschreibt, ist die oben genannte

$$A = A_\infty (1 - e^{-k_1 t}),$$

worin A , A_∞ und k die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die entsprechende Relaxationszeit τ_A ist nun jene Zeit, bei der A/A_∞ gleich $1/e$ ist, wobei $\tau_A = 0,459/k_1$ ist.

In der Praxis kann τ_A aus der Ausziehkurve abgelesen werden, indem ermittelt wird, bei welcher Zeit A/A_∞ gleich $1/e$ ist, d. h. nach welcher Zeit 63,2 % des Farbstoffes ausgezogen sind.

Wenn das Verhältnis

$$\tau_A/\tau_M = 30$$

ist, so werden auch beim Färben von nicht migrierenden Farbstoffen immer egale Färbungen erhalten.

Ist das Verhältnis

$$\tau_A/\tau_M = 10,$$

so werden bei nicht migrierenden Farbstoffen in der Regel unegale Färbungen erhalten.

Es wurde nun gefunden, dass, wenn

$$\tau_A/\tau_M = 15$$

ist, im allgemeinen die Voraussetzungen für das Egalitätskriterium gegeben sind.

Nach einer vereinfachten Methode können unter Ausnutzung des oben genannten Verfahrens aus Melliand 54 (1973), 68–77 auch die Parameter m und s für das erfindungsgemässe

Verfahren zur Steuerung von Ausziehfarbungen herangezogen werden.

Werden Ausziehkurven mittels m und s in Zeiteinheiten definiert, so liefert das Färbesystem unter der Bedingung

$$3 s_A/t_{80\%M} \cong 15$$

im allgemeinen egale Färbungen.

In der obigen Gleichung bedeuten

$3 s_A$ das kritische Zeitintervall des Ausziehprozesses und $t_{80\%M}$ ist diejenige Zeit, die eine Färbeapparatur braucht, um eine Flottenhomogenität zu 80 % auszugleichen.

Nach Ermittlung der Charakteristik der gegebenen Färbeapparatur kann durch die Steuerung der Temperatur, Durchflussgeschwindigkeit oder durch die Steuerung von Chemikalien- zugabe bzw. deren Konzentration (z. B. zur Einhaltung bestimmter pH-Werte) oder durch Wahl geeigneter Farbstoffe der Verlauf des Färbeverfahrens so gehalten werden, dass die erfindungsgemässen Bedingungen erfüllt sind.

Weiter kann erfindungsgemäss festgestellt werden, ob die Färbecharakteristik einer gegebenen Apparatur den in dieser Apparatur eingesetzten Farbstoffen entspricht, d. h. gegebenenfalls muss diese geändert werden, um eine zufriedenstellende Ausziehfarbung zu erhalten.

Schliesslich kann festgestellt werden, ob eine gegebene Apparatur, für welche die Charakteristik geändert werden kann, überhaupt für bestimmte Farbstoffe oder Färbeprozesse geeignet ist, d. h. es ist eine Aussage damit möglich, ob unter den gegebenen Umständen der Wechsel auf andere Färbeapparaturen vorgenommen werden muss.

In Textile Chemists and Colorists, Februar 1975, Seiten 36 bis 39, ist ein Verfahren zur Steuerung des Ablaufs von Färbungen von Textilien nach der Ausziehmethode bekannt, in welchem unter Zugrundelegung der Umwälzgeschwindigkeit der Flotte und/oder des Substrats gearbeitet wird. Dieses Verfahren ist näher beschrieben in der FR-PS 2 270 368. Das wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, dass man den Faktor Baderschöpfung/Umwälzgeschwindigkeit (E/U) konstant hält durch entsprechende Steuerung der Temperatur, des pH-Wertes oder sonstiger den Färbeablauf bestimmender physikalischer und/oder chemischer Parameter. Der erfindungsgemäss erzielte Fortschritt besteht darin, dass die optimalen Bedingungen für die Wahl der Färbeapparatur und/oder der Farbstoffe bestimmt werden, was nach der Lehre aus dem oben genannten Stand der Technik nicht möglich ist.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1

Färben von Baumwollgarn gebleicht, nicht mercerisiert mit Reaktiv-Farbstoffen auf einem Zirkulations-Laborfärbeapparat (Praxistest)

A. Bestimmung von τ_M

Die Relaxationszeit des Homogenisierungsvorgangs der Färbeflotte wird durch Messen der Temperaturdifferenz an zwei entgegengesetzten Stellen des Färbeapparates bestimmt. Der Färbeapparat wird mit 40 g BW-Garn sowie 590 ml Wasser von 18°C beladen und auf Betrieb gestellt. Durch Zufügen von 10 ml Wasser von 100°C in der Nähe einer Messstelle

wird eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermoelementen erzeugt, die durch die Flottenbewegung nach einer Kinetik 1. Ordnung ausgeglichen wird.

Umwälzgeschwindigkeit der Flotte	τ_M
5 (l/min kg)	0,56 (min)
10 (l/min kg)	0,365 (min)
20 (l/min kg)	0,245 (min)
40 (l/min kg)	0,165 (min)

B. Bestimmung von τ_A

Die Färbungen erfolgen nach einem All-In-Verfahren: 1 % Farbstoff (bezogen auf Warengewicht), 25 g/l Glaubersalz, 5 g/l Soda, Färbetemperatur = konstant = 40° C. Variiert wird die Zirkulationsgeschwindigkeit der Färbeflotte. Durch spektrophotometrische Analyse des Bades nach verschiedenen Färbezeiten werden die Ausziehkurven ermittelt. Aus den Ausziehkurven ergeben sich dann die Relaxationszeiten τ_A , indem jene Zeit gesucht wird, bei der 63,2 % des Endauszuges des Farbstoffes erreicht ist.

Farbstoff	Durchfluss (l/min kg)	τ_A (min)	τ_M (min)	τ_A/τ_M	Resultat
Drimaren- rot	8,5	5,5	0,41	13,4	unequal
	10	5,5	0,365	15,1	unequal
	15	5,5	0,28	19,6	mässig
	20	5,5	0,245	22,5	egal
Drimaren- marine- blau	7,5	4,7	0,45	10,4	unequal
	10	4,7	0,365	12,9	unequal
	15	4,7	0,28	16,8	egal
	20	4,7	0,245	19,2	egal

Beispiel 2

Färben von Nylon 66-Wirkware mit Säurefarbstoffen auf einer Haspelkufe

A. Bestimmung von $t_{80\%M}$

$t_{80\%M}$ ist die Zeit, die die Haspelkufe braucht, um eine Instabilität der Färbeflotte zu 80 % auszugleichen. Sie wird wie folgt bestimmt: Die Haspelkufe wird mit 66 Litern 10° C warmen Wassers sowie 1,7 kg Nylon-Wirkware beladen und in Betrieb gesetzt.

Die Umlaufgeschwindigkeit des 6 m langen Färbegutes beträgt 13 sec. Durch Zugabe von 2 l heissen Wassers (Temperatur 100° C) in eine Ecke der Färbemaschine wird zwischen zwei Thermoelementen eine Spannung erzeugt, deren Abnahme als Funktion der Zeit gemessen wird. Aus der Kurve $T = F(t)$ kann $t_{80\%M}$ abgelesen werden. $t_{80\%M} = 0,93$.

B. Bestimmung von $3 s_A$

Die Bestimmung von s_A wird nach der Methode von Carbonell et al. (Melliand 54 [1973], 68–77) durchgeführt. Die Färbvorschrift lautet: x % Farbstoff (bezogen auf Warengewicht), pH 6 Phosphatpuffer, Starttemperatur 40° C, Flottenverhältnis 1:40.

Farbstoff	Konz. (%)	s_t (min)	$t_{80\%M}$ (min)	$3 s_A / t_{80\%M}$	
Nylonsangrün	1,532	16,8	0,93	54	egal
	0,383	9,8	0,93	31,6	egal
	0,187	4,9	0,93	15,8	unequal
Nylonsanblau	2,54	10,3	0,93	33,2	egal
	0,635	3,6	0,93	11,6	unequal