

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

631 591 G

⑳ Gesuchsnummer: 15578/77

㉑ Patentbewerber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

㉒ Anmeldungsdatum: 19.12.1977

㉓ Erfinder:
Harpal Singh, Frankfurt a.M. (DE)
Joachim Walter Lehmann, Kelkheim (DE)

㉔ Priorität(en): 22.12.1976 DE 2658062

㉕ Gesuch
bekanntgemacht: 31.08.1982

㉖ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

㉗ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.08.1982

㉘ Recherchenbericht siehe Rückseite

㉙ **Verfahren zum einbadigen Färben von Mischgeweben aus modifizierten Polyesterfasern und Wolle.**

㉚ Zum Färben von Mischgeweben aus carrierfrei färbaren Polyesterfasern und Wolle mit Dispersions- und Leukoküpenesterfarbstoffen wird das Textilgut mit einer die beiden Farbstoffklassen enthaltenden, wässrigen Färbeflotte geklotzt und nach einer Zwischentrocknung zur Fixierung des Dispersionsfarbstoffes bei Temperaturen von 160° bis 180°C thermosoliert. Zur Nassentwicklung des Küpenfarbstoffes aus dem Leukoester wird das so behandelte Textilgut anschliessend einer kurzzeitigen Passage durch ein wässriges Bad von 30° bis 40°C, enthaltend 5 bis 10 ml/l Schwefelsäure konz. und 0,2 bis 0,5 g/l Natriumchlorit, unterzogen und sodann einem Luftgang bei Raumtemperatur bis zur Dauer von 1 Minute ausgesetzt. Das Verfahren kann sowohl in halbkontinuierlicher oder auch in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt werden.

**RAPPORT DE RECHERCHE
RECHERCHENBERICHT**

CH 15578/77

I.I.B. Nr.:
HO 12946

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.
A	TEXTILVEREDLUNG, Vol.7, no.10, 1972 BASEL H.U. von der ELTZ: "Küpenleukoester- farbstoffe, ein ewig junges Farbstoff- sortiment " Seiten 692 bis 697 Seite 696, Absatz 4.5 *	I
A	WELLIAND TEXTILBERICHTE, Vol.57, no. 10, 1976 HEIDELBERG H. ZIMMERMANN: "Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten carrierfrei färbbarer Polyester-Fasern" Seiten 828 bis 832 * Seite 831, rechte Spalte, Absätze 4 und 5; Seite 832, linke Spalte, Absatz 2; Seite 831, Abbildung 10 *	I
A	DE - A - 14 69 700 (HOECHST) Seite 5, Beispiel 3 *	I
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.64, 1966, Spalte 17 770 und 17 771 NABAR et al.: "Sodium chlorite VIII, Use of sodium chlorite in indigosol printing" * abstracts 17 770h und 17 771a * * INDIAN J.TECHNOL., 4 (2) 1966, Seiten 55 bis 58.	I
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) D 06 P 3/87 D 06 P 1/28 D 06 P 3/54		
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: einzigster Patentanspruch		
Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 26. Oktober 1978		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum einbadigen, kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Färben von Mischgeweben aus Polyesterfasern und Wolle mit Dispersions- und Leukoküpenesterfarbstoffen nach einem Thermosol-Nassentwicklungs-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilgut mit einer die beiden Farbstoffklassen enthaltenden, wässrigen Färbeflotte klotzt, nach einer Zwischentrocknung bei Temperaturen von 160 bis 180 °C thermosoliert, anschliessend einer Passage von 30 bis 40 Sekunden Dauer durch ein wässriges Bad von 30 bis 40 °C, enthaltend 5 bis 10 ml/l Schwefelsäure konz. und 0,2 bis 0,5 g/l Natriumchlorit, unterzieht und sodann einem Luftgang bei Raumtemperatur bis zur Dauer von 1 Minute aussetzt, und dass man als Polyesterfasern carrierfrei färbbare Fasern aus mit Hydroxycarbonsäuren oder aliphatischen Dicarbonsäuren modifiziertem Polyäthylenterephthalat oder aus einem mit Polyäthylenoxid in Form eines Blockcopolymeren modifiziertem Polyäthylenterephthalat verwendet.

Für das Färben von Mischgeweben aus Polyesterfasern und Cellulosefasern bewähren sich seit langem sowohl einbadige als auch zweibadige Färbeverfahren, bei denen der Polyesterfaseranteil dieser Gewebe mit Dispersionsfarbstoffen nach dem sogenannten Thermosol-Verfahren gefärbt wird. Bei dieser sogenannten Thermosolbehandlung diffundieren die Dispersionsfarbstoffe unter dem Einfluss von Hitze in die Polyesterfasern ein und werden dort echt fixiert. Das ursprüngliche Thermosol-Färbeverfahren ist in den US-Patentschriften 2 663 612 und 2 663 613 niedergelegt.

Die Färbung des Cellulosefaseranteils dieser Mischungen erfolgt entweder gleichzeitig mit dem Polyesterfaseranteil oder in einer der Thermosolfärbung vorausgehenden oder nachfolgenden separaten Färbeoperation. Eine besondere Behandlung haben aber infolge des sehr einfachen Verfahrensablaufes und der nur einmal anfallenden Maschinenbelastung die einbadigen Färbeverfahren erlangt, bei denen Dispersionsfarbstoffe und die Farbstoffe für die Cellulosefasern (oder noch andere Faserbeimischungen) gemeinsam auf die Gewebe aufgebracht und sodann durch Heisslufteinwirkung auf dem Fasermaterial fixiert werden. Hinweise über solche Verfahren finden sich in den schweizerischen Patentschriften 509 452 und 503 836.

Besonders interessant ist unter den vom Stand der Technik her bekannten Verfahren auch ein Einbad-Thermosol-Färbeprozess mit Leukoküpenesterfarbstoffen, bei welchem beide Faseranteile gleichzeitig und in einem Arbeitsgang, nämlich während der Hitzebehandlung gleich tief gefärbt werden. Dieses Verfahren ist in Fachkreisen unter der Bezeichnung ATE-Verfahren bekannt und in Fischer-Bobsien, Internationales Lexikon Textilveredlung und Grenzgebiete, 4. Auflage (1975), Spalte 104, beschrieben.

Mit dem Thermosol-Verfahren für Mischgewebe aus Polyesterfasern und Wolle oder für Wolle allein befassen sich Artikel in Chemiefasern 13/6 (1963), Seiten 434–438 und SVF-Fachorgan 16/9 (1961), Seiten 562–572. Aus der letztgenannten Veröffentlichung geht in diesem Zusammenhang hervor, dass Einbad-Thermosol-Verfahren für Polyesterfaser-Wolle-Mischgewebe nicht bekannt sind. Vermutlich haben sich solche Färbemethoden wegen des im Vergleich zu Polyesterfasern vollständig anderen Verhaltens der Wolle beim Färben und vor allem während der Thermosolbehandlung nicht einführen lassen. Das Vorurteil der Fachwelt ge-

gen ein derartiges Verfahren kommt schon bei einer Gegenüberstellung der Anzahl der wenigen hierüber zur Verfügung stehenden Literaturstellen über Polyesterfaser-/Wolle-Mischungen mit der reichhaltigen Literatur über das Thermosolfärben von Polyester-/Cellulose-Fasermischungen zum Ausdruck.

Als Grund für die vermeintliche Unmöglichkeit eines gemeinsamen Thermosol-Färbeverfahrens für Polyesterfasern und Wolle kann angesehen werden, dass die bisher bekannten, «normal» färbbaren Polyesterfasern aus Diäthylenglykol und Terephthalsäure bei Temperaturen über 190 °C thermosoliert werden müssen, um volle Farbausbeuten zu garantieren. Diese hohe Thermosoltemperatur ist aber der Wolle sehr abträglich. Es treten dabei Faserversprödung, Vergilbung u. a. Mängel auf.

Gemäss einem Aufsatz in Textilveredlung 7/10 (1972), Seite 696 können Gewebe aus Polyesterfaser-/Wolle-Mischungen ähnlich dem bereits beschriebenen ATE-Verfahren mit Leukoküpenesterfarbstoffen gefärbt werden. Diese bekannte Färbetechnik, welche Thermosoltemperaturen bei 185 °C erforderlich macht, erlaubt indessen nur die Erzeugung von hellen bis mittleren Tönen und setzt in einigen Fällen, vor allem bei zunehmender Farbtiefe, eine reduktive Nachbehandlung der Färbungen voraus. Färbungen von Mischgeweben aus Polyesterfasern und Wolle mit den Ester-salzen von Leukoküpenfarbstoffen werden auch in der DE-PS 1 469 700 erläutert. Die für dieses Verfahren erforderlichen Bedingungen ergeben durch die Verwendung von verhältnismässig viel Ameisensäure bei hoher Thermosoltemperatur (180 bis 210 °C) eine starke Verhärtung der Wollfasern. Durch die mangelnde Elastizität der Wolle wird diese schnell brüchig.

Bekannt ist ferner ein Ausziehfärbeprozess, bei welchem Wolle mit Leukoküpenesterfarbstoffen gefärbt wird. Nach dem Aufziehen dieses Farbstoffes auf die Wolle wird derselbe durch Behandlung mit Schwefelsäure/Bichromat gespalten und oxydiert. Das bekannte Verfahren hat jedoch kaum Beachtung in der Praxis gefunden, weil die Oxydation der Leukoverbindung mit Bichromat den Farbton des erzeugten Farbstoffes unkontrollierbar verändert und ausserdem die Wolle einen harten, brüchigen Griff annimmt. Das gleiche gilt für die Verwendbarkeit von Natriumchlorit, welches anstelle von Chlorat als Oxydationsmittel im sauren Milieu beim Entwickeln von Drucken mit Leukoküpenfarbstoffen durch Dämpfen laut Chemical Abstracts, Vol. 64 (1966), Spalten 17 770–17 771 sowie Indian J. Technol. 4/2 (1966), Seiten 55–58 vorgeschlagen wird. Für das Färben von Wollfasern ist diese Farbstoffklasse daher seit langem nicht mehr eingesetzt worden, da die nachteilige Beeinflussung der Wollfaser und die schwierige Spaltung bzw. Verseifung des Farbstoffes einer allgemeinen Verwendung entgegengestanden hat.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nunmehr darin, ein Verfahren zu konzipieren, gemäss dem Polyesterfaser-/Wolle-Mischgewebe einbadig gefärbt werden können, ohne dass eine Schädigung der Wolle durch die Hitzeinwirkung und/oder das Oxydationsmittel befürchtet werden muss.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass anstelle von «normal» färbbaren Polyesterfasern in diesen Fasergemischen solche modifizierte Polyesterfasern eingesetzt werden, die ohne Anwendung von Carriern bei Kochtemperatur gefärbt werden können. Wohl werden in Melliand Textilberichte 57/10 (1976), Seiten 831–832 die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten solcher carrierfrei färbbarer Polyesterfasern diskutiert, detaillierte Hinweise auf färberische Möglichkeiten fehlen jedoch.

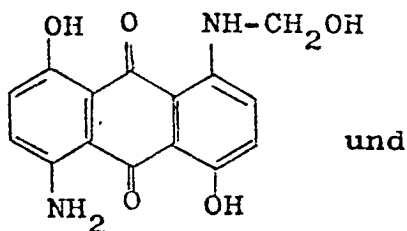
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren

zum einbadigen, kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Färben von Mischgeweben aus Polyesterfasern und Wolle mit Dispersions- und Leukoküpenesterfarbstoffen nach einem Thermosol-Nassentwicklungs-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Textilgut mit einer die beiden Farbstoffklassen enthaltenden, wässrigen Färbeflotte klotzt, nach einer Zwischentrocknung bei Temperaturen von 160 bis 180 °C thermosoliert, anschliessend einer Passage von 30 bis 40 Sekunden Dauer durch ein wässriges Bad von 30 bis 40 °C, enthaltend 5 bis 10 ml/l Schwefelsäure konz. und 0,2 bis 0,5 g/l Natriumchlorit, unterzieht und sodann einem Luftgang bei Raumtemperatur bis zur Dauer von 1 Minute aussetzt, und dass man als Polyesterfasern carrierfrei färbbare Fasern aus mit Hydroxycarbonsäuren oder aliphatischen Dicarbonsäuren modifiziertem Polyäthylenterephthalat oder aus einem mit Polyäthylenoxid in Form eines Blockcopolymeren modifiziertem Polyäthylenterephthalat verwendet.

Nach der vorliegenden Erfindung werden durch die Kombination eines Thermosol-Verfahrens mit Dispersionsfarbstoffen bei niedriger Thermosoltemperatur (maximal 180 °C) und eines Nassentwicklungs-Verfahrens für die Leukoküpenesterfarbstoffe die für die Wolle schädlichen Einflüsse praktisch ausgeschaltet. Man erhält echte, vor allem unerwartet reibechte Färbungen.

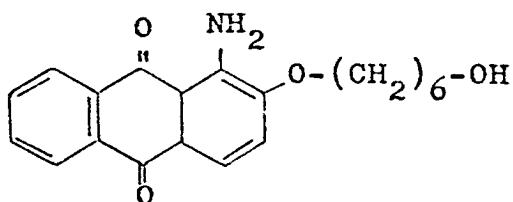
Zum Färben nach dem erfindungsgemässen Verfahren wird der Dispersionsfarbstoff in einem Teil der zum Klotzen verwendeten Flotte von 40 bis 60 °C dispergiert. Der Leukoküpenesterfarbstoff wird in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und diese Lösung wird sodann mit der Dispersion des Dispersionsfarbstoffes zur Klotzflotte vereint. Sofern nötig, kann der Klotzflotte noch ein Klotzhilfsmittel, Netzmittel usw. zugesetzt werden, um eventuelle Netz- oder Durchfärbeschwierigkeiten oder Farbstoffmigration zu vermeiden.

Mit dieser Klotzflotte klotzt man nun bei 40 bis 60 °C und mit Flottenaufnahmen von 60 bis 100% (vom Gewicht der trockenen Ware) die Polyesterfaser-/Wolle-Textilien. Dann wird das Textilgut bei 100 bis 120 °C getrocknet und anschliessend zur Fixierung des Dispersionsfarbstoffes 30 bis 60 Sekunden bei 160 bis 180 °C thermosoliert. Um den Leukoküpenesterfarbstoff zu entwickeln und zu fixieren, wird mit der so behandelten Ware eine Passage durch 30 bis 40 °C warmes Wasser, welches Schwefelsäure konz. und Natriumchlorit in den obengenannten Konzentrationen enthält, vorgenommen. Die Dauer dieser Passage beträgt 30 bis 40 Sekunden und wird durch einen Luftgang von 1 Minute Dauer ergänzt, so dass die Gesamteinwirkungszeit der Entwicklungsflotte um 1 ½ Minuten liegt. Danach wird das Mischgewebe mit Wasser gespült, soweit erforderlich neutralisiert und einer üblichen, nicht-reduktiven Nachbehandlung unterworfen.



und

und
1,5 g des roten Dispersionsfarbstoffes der Formel



Im Gegensatz zu dem bekannten ATE-Verfahren zum Färben von Polyester-/Cellulosefaser-Mischgeweben werden bei dem neuen Prozess die Leukoküpenesterfarbstoffe aufgrund der niedrigeren Temperaturen während des Thermosolierens nicht gespalten und demzufolge auch nicht oxydiert, d.h. sie können unter diesen Bedingungen den Polyesterfaseranteil des Gewebes nicht färben, wie das bei dem vergleichsweise erwähnten Verfahren der Fall ist. Die Leukoküpenester müssen daher in einem, der Wolle nicht schädlichen, separaten Entwicklungsgang entwickelt werden. Dabei wurde die Entwicklung mit Schwefelsäure und Natriumchlorit als günstig ermittelt. Die dagegen ursprünglich bestehenden Bedenken konnten durch Versuche beseitigt werden. Schwefelsäure in Kombination mit dem Oxydationsmittel greift in den angegebenen Mengen und in der geschilderten Ausführungsweise weder die Wolle an, noch beeinträchtigt sie den Farbton des Farbstoffes. Die übliche Entwicklung der Leukoküpenesterfarbstoffe mit Schwefelsäure und Natriumnitrit führt zu einer raschen, irreparablen Vergilbung der Wollfasern und ist für die Durchführung der erfindungsgemässen Färbungen nicht geeignet.

Durch die Herabsetzung der Thermosoltemperatur auf 160 bis 180 °C wird die Wolle weitgehend geschont, eine Schädigung tritt auch von dieser Seite her nicht auf.

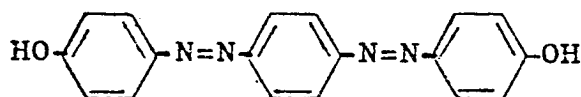
Erstaunlich ist in diesem kontinuierlichen Prozess die überaus gute Fixierung des Leukoküpenesterfarbstoffes auf der Wolle. Es konnte nicht erwartet werden, dass der Farbstoff in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit zwischen Klotzvorgang und Trocknen fast vollständig auf die Wolle aufzieht. Dagegen war erwartet worden, dass der Farbstoff, der nach der Spaltung und Oxydation als Farbpigment vorliegt, von der Faser abfällt und bei der Nachbehandlung abgespült wird. Zumindest lassen sich Säurefarbstoffe, und als solche sind nicht entwickelte wasserlösliche Leukoküpenesterfarbstoffe zunächst anzusehen, in so kurzer Zeit nicht auf Wolle fixieren.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Demonstration des beanspruchten Verfahrens, ohne es in irgendeiner Hinsicht darauf einzuschränken.

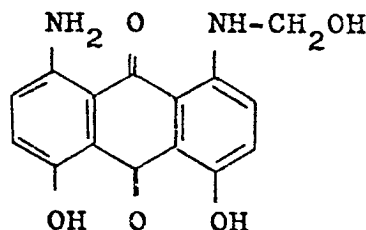
Beispiel 1

Zur Herstellung der Färbung wird mit Wasser von 60 °C eine Klotzflotte bereitet, welche im Liter enthält:

17 g des gelben Dispersionsfarbstoffes der Formel



50 5 g eines blauen Dispersionsfarbstoffes bestehend aus einem Gemisch (zu gleichen Anteilen) der Farbstoffe der Formeln



20 g des Leukoküpenesterfarbstoffes Solubilised Vat Green 3 mit der C.I.-Nr. 69 501

(die Farbstoffe in handelsüblicher Form und Beschaffenheit)

65 sowie

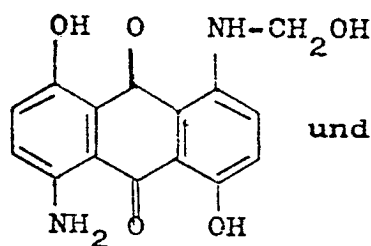
5 g des Natriumsalzes einer Alkansulfonsäure mit 12-17 C-Atomen im Alkylrest,

3 g des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylal-

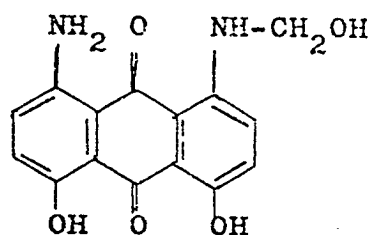
kohol mit 8 Mol Äthylenoxid, und
2,5 g Triisobutylphosphat.

Man klotzt mit dieser Flotte ein Gabardine-Mischge-
webe, bestehend aus 55% Fasern eines Polyäthylentereph-
thalat-Polyäthylenoxid-Blockcopolymerisats und 45% Wol-
le, bei einer Flottenaufnahme von 70% (vom Gewicht der
trockenen Ware).

Nach dem Klotzen wird das Textilgut bei 100 °C getrock-
net und sodann zur Fixierung der Dispersionsfarbstoffe 60
Sekunden bei 175 °C thermosoliert. Eine Passage von 30 Se-
kunden durch ein 30 °C warmes, wässriges Bad enthaltend
10 cm³/l Schwefelsäure konz. und
0,5 g/l Natriumchlorit techn. (50prozentig)
sowie ein anschliessender Luftgang von 1 Minute Dauer bei
Raumtemperatur bringt nunmehr den Leukoküpenester-



und



und

15 g/l des Leukoküpenesterfarbstoffes Solubilised Vat Blue
6 mit der C.I.-Nr. 69 826.

Nach dem Zwischentrocknen wird die Ware in diesem
Fall 60 Sekunden bei 160 °C thermosoliert, sonst wird bei
der Entwicklung des Leukoesters zum Küpenfarbstoff sowie
bei der Nachbehandlung der Färbung genau nach Beispiel 1
verfahren.

Man erhält eine klare, blaue Färbung des Polyester/
Wollgewebes mit guter Ton-in-Ton-Deckung beider Faser-
anteile sowie sehr gute Reibechtheit.

Beispiel 3

Zur Herstellung der Färbung verfährt man wie in Bei-
spiel 1, verwendet jedoch hier folgende Farbstoffe in unten
angegebenen Mengen:

farbstoff auf der Wolle zur Entwicklung. Danach wird die
Färbung mit Wasser gespült und 10 Minuten bei 70 °C nach-
behandelt in einem wässrigen Bad unter Zusatz von
Abschliessend wird das gefärbte Mischgewebe nochmals mit
5 Wasser warm (40 °C) und kalt gespült.

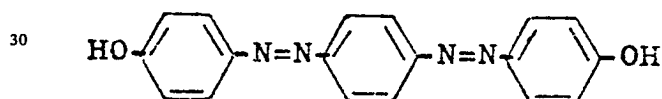
Man erhält ein gut Ton-in-Ton gedecktes, olivfarbenes
Gewebe aus der Polyester/Wolle-Mischung.

Beispiel 2

10 Man verfährt bei der Färbung wie in Beispiel 1, verwen-
det jedoch hier folgende Farbstoffe in den unten angegebe-
nen Mengen:

20 g/l eines blauen Dispersionsfarbstoffes bestehend aus ei-
nem Gemisch (zu gleichen Anteilen) der Farbstoffe
15 der Formeln

30 g/l des gelben Dispersionsfarbstoffes mit der Formel



und

35 20 g/l des Leukoküpenesterfarbstoffes Solubilised Vat
Orange 1 mit der C.I.-Nr. 59 106.

Sonst wird im Ablauf des Färbeverfahrens keine Änderung
vorgenommen.

Man erhält einen kräftig, goldgelb gefärbten Stoff aus
40 der Fasermischung mit sehr guter Ton-in-Ton-Deckung bei-
der Faseranteile und von guter Reibechtheit.