

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 243 939 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **01.07.92** 51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/52, D06P 1/00, //D06P3/60**
- 21 Anmeldenummer: **87106162.8**
- 22 Anmeldetag: **28.04.87**

54 **Verfahren zum Färben nach dem Ausziehverfahren.**

30 Priorität: **02.05.86 DE 3614905**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 019 188
EP-A- 0 107 403
GB-A- 871 193

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Vescia, Michele, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 62
W-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Heimann, Sigismund, Dr.**
Am Weidenschlag 46
W-6700 Ludwigshafen(DE)

EP 0 243 939 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben nach dem Ausziehverfahren, bei dem ein Copolymerisat aus Acrylamid und Acrylsäure als Egalisierhilfsmittel bei möglichst hohen Flottenverhältnissen verwendet wird.

Es ist bekannt, daß man beim Färben von Geweben oder Gewirken aus Cellulosefasern oder cellulosehaltigen Materialien nach dem Ausziehverfahren mit Küpen-, Direkt- oder Reaktivfarbstoffen nur dann egale Färbungen erhält, wenn ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem zu färbenden Material und dem Volumen der Farbflotte nicht überschritten wird. Je kleiner dieses Flottenverhältnis um so gleichmäßigere Färbungen werden erreicht. In der Praxis hängen die Flottenverhältnisse von den verwendeten Färbeapparaten ab und schwanken beispielsweise etwa zwischen 1:30 bei Haspelkufen und 1:8 bei Jet-Färbeapparaten.

Es besteht ein Bedürfnis, mit weniger Flotte auszukommen, ein heraufgesetztes Flottenverhältnis wäre erwünscht, weil damit Wasser, Energie und Chemikalien gespart und die Produktivität der Färbeapparate erhöht werden können.

In Gegenwart der üblicherweise verwendeten Egalisierhilfsmittel gelingt es nicht, egale Färbungen zu erhalten, wenn das für einen bestimmten Färbeapparat vorgeschriebene Flottenverhältnis stark unterschritten wird.

Copolymerisate des Acrylamids und der Acrylsäure, die in Färbeverfahren verwendet werden können, sind bekannt. Beispielsweise geht aus dem EP-A-19 188 hervor, Mischpolymerisate des Acrylamids als Hilfsmittel in einem Verfahren zum Klotzfärben mit Reaktivfarbstoffen zu verwenden, um eine Migration der Farbstoffe vor der Trocknung zu verhindern und um gleichzeitig die Flottenaufnahme auf dem Gewebe zu erhöhen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbeverfahren nach dem Ausziehverfahren zu ermöglichen, daß in optimaler Weise mit möglichst wenig Flotte auskommt.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zum Färben nach dem Ausziehverfahren in wäßriger Flotte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Flotte ein Copolymerisat aus 10 bis 70 Gew.-% Acrylamid und 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, in einer Menge von 0,05 bis 0,2 g/l, bevorzugt 0,075 bis 0,1 g pro Liter Flotte zusetzt und die Färbung bei einem Flottenverhältnis von 1:15 bis 1:5 durchführt.

Der besonders hervorzuhebende Effekt liege darin, daß durch das erfindungsgemäß zu verwendende Copolymerisat, das in verhältnismäßig geringen Mengen zugesetzt wird, die bisherigen Flottenlängen um 50 bis 60 % erniedrigt werden können.

Es war nicht zu erwarten, daß man, selbstverständlich in Abhängigkeit von den verwendeten Apparaten, mit Flottenverhältnissen von 1:5 als obere Grenze egale Färbungen erhält, die mit bisherigen Hilfsmitteln für Färbungen nach dem Ausziehverfahren nicht erreicht werden konnten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate weisen bevorzugt Molekulargewichte von 1,5 bis 3,0 Millionen auf. Als besonders vorteilhaft haben sich solche mit Molekulargewichten um 2 Millionen bewährt.

Besonders bevorzugte Copolymerisate bestehen aus 60 bis 65 Gew.-% Acrylamid und 40 bis 35 Gew.-% Acrylsäure.

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt in an sich üblicher Weise beispielsweise unter den Bedingungen einer Lösungspolymerisation in Gegenwart von Radikalbildnern. Sie ist bekannt und braucht nicht näher erläutert werden. Gegebenenfalls werden nach der Polymerisation die erhaltenen Polymerisate in ihren Lösungen neutralisiert. Die monomere Acrylsäure kann aber auch in Form eines Salzes eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze. Freie carboxylgruppenhaltige Copolymerisate können gegebenenfalls vor der Zugabe zur Flotte oder in der Flotte vollständig neutralisiert werden.

Die Färbungen mit dem erfindungsgemäß zuzusetzenden Copolymerisaten nach einem Ausziehverfahren erfolgen in an sich üblicher und in dem Fachmann bekannter Weise.

Besonders geeignete Gewebe bestehen aus Cellulosefasern oder sind Mischfasergewebe mit einem Celluloseanteil von 10 bis 90 % mit beispielsweise Polyesteranteilen, Polyacrylnitril- oder Polyamidanteilen.

Als Farbstoffe kommen die in der Cellulosefärberei üblichen angewandten Küpen- Schwefel- und insbesondere Direkt- und Reaktivfarbstoffe in den üblichen Mengen in Betracht.

Die Färbeverfahren werden bei Raumtemperaturen oder höheren Temperaturen in Abhängigkeit vom verwendeten Farbstoff durchgeführt. Zweckmäßige Temperaturen bei der Verwendung von Küpenfarbstoffen liegen in dem Bereich von 50 bis 110 °C, bei Direktfarbstoffen bei Kochtemperaturen und bei Reaktivfarbstoffen bei 20 bis 90 °C.

Die Flotten enthalten zweckmäßigerweise die üblichen Zusätze und Chemikalien, beispielsweise Netzmittel, Dispergiermittel, Elektrolyten, Alkalien, Oxidationsmittel und Reduktionsmittel u.a.

Der überraschende Effekt der Erfindung liegt darin, daß man bei Haspelkufen, die beispielsweise konstruiert sind für Flottenverhältnisse von 1:30 bis 1:20 mit Verhältnissen von 1:15 bis 1:10 hervorragende egale Färbungen erzielt. In nicht voll gefluteten Jet-Apparaten, wie z.B. Overflow-Farbapparate, die z.B. konstruiert sind für Flottenverhältnisse von

1:15 bis 1:10 kann in vorteilhafter Weise mit Flottenverhältnissen von 1:7 bis 1:5 gearbeitet werden.

Beispiele

1. Overflow-Färbeapparat geeignet zum Färben im Flottenverhältnis 1:15

100 kg Baumwollwirkware abgekocht

600 l Wasser (Flottenverhältnis 1:6)

1 % Indanthren Blau BC (C.J. Vat blue 6)

0,05 g/l Copolymerisat aus 64 Gew.-% Acrylamid und 36 Gew.-%

Acrylsäure vom Molekulargewicht 2 Millionen, gelöst in der 20-fachen Menge Wasser

22 ml/l NaOH 38° Bé

6 g/l Hydrosulfit

Vorlaufen 10 Minuten bei Raumtemperatur, 20 Minuten lang aufheizen auf 60° C und 60 Minuten lang bei 60° C färben. Im Überlauf spülen.

Mit 2 ml/l H₂O₂ bei 50° C 15 Minuten Oxidieren und mit 1 ml/l eines Alkylarylsulfonats bei 99° C 20 Minuten seifen. Die so durchgeführte Färbung ist egal ausgefallen, eine Kontrollfärbung ohne Acrylamid-Acrylsäure-Copolymerisat ist dagegen unegal ausgefallen.

2. Färbeapparat wie in Beispiel 1

90 kg Baumwollwirkware abgekocht

600 l Wasser (Flottenverhältnis 1:6)

2 % Basilen Rot EB (Reactiv Red 120)

0,1 g/l Copolymerisat aus 64 Gew.-% Acrylamid und 36 Gew.-% Acrylsäure vom Molekulargewicht 2 Millionen, gelöst in der 20-fachen Menge Wasser

5 g/l Soda kalz.

1 ml/l NaOH 38° Bé

40 g/l Na₂SO₄

1 g/l Oxidationsmittel auf Basis Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz

Aufheizen in 30 Minuten auf 80° C und 60 Minuten lang bei 80° C färben.

Anschließend Bad ablassen

1 x kalt

in F.V. 1:15 15 Minuten spülen

1 x bei 70° C

in F.V. 1:15 15 Minuten spülen

2 x bei 98° C

in F.V. 1:15 mit 1 g/l EDTA seifen und

1 x bei 50° C

in F.V. 1:15 spülen

Die Färbung ist egal ausgefallen, eine Kontrollfärbung ohne erfindungsgemäßes Copolymerisat ist dagegen unegal.

3. Färbeapparat: Haspelkufe geeignet zum Färben im Flottenverhältnis 1:30

50 kg Baumwollkalico, abgekocht, gebleicht 1:30

750 l Wasser (Flottenverhältnis 1:15)

3 % Sirius Lichttürkisblau GL (C.I. Direkt Blue

86)

0,06 g/l Copolymerisat aus 64 Gew.-% Acrylamid und 36 Gew.-% Acrylsäure vom Molekulargewicht 2 Millionen, gelöst in der 20-fachen Menge Wasser

30 g/l Na₂SO₄

Aufheizen innerhalb von 30 Minuten auf Kochtemperatur und 45 Minuten lang bei Kochtemperatur färben. Abkühlen auf 70° C, Flotte ablassen und einmal mit kaltem Wasser in F.V. 1:30 15 Minuten spülen.

Die Ware ist im Gegensatz zu einer ohne erfindungsgemäßes Egalisierhilfsmittel gefärbten, egal ausgefallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben nach dem Ausziehverfahren in wäßriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte ein Copolymerisat aus 10 bis 70 Gew.-% Acrylamid und 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, in einer Menge von 0,05 bis 0,2 g pro Liter Flotte zusetzt und die Färbung bei einem Flottenverhältnis von 1:15 bis 1:5 durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Copolymerisat aus 40 bis 65 Gew.-% Acrylamid und 60 bis 35 Gew.-% Acrylsäure zusetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copolymerisat in einer Menge von 0,075 bis 0,1 g pro Liter Flotte zusetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Copolymerisat ein Molekulargewicht von 1,5 bis 3 Millionen aufweist.

Claims

1. A process for dyeing by the exhaust method from an aqueous liquor, which comprises adding to the liquor a copolymer of from 10 to 70% by weight of acrylamide and from 90 to 30% by weight of acrylic acid, based on the weight of the monomers, in an amount of from 0.05 to 0.2 g per liter of liquor and carrying out the dyeing at a liquor ratio of from 15:1 to 5:1.

2. A process as claimed in claim 1, wherein a copolymer of from 40 to 65% by weight of acrylamide and from 60 to 35% by weight of acrylic acid is added.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the copolymer is added in an amount of from 0.075 to 0.1 g per liter of liquor.
4. A process as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the copolymer used has a molecular weight of from 1.5 to 3 million.

Revendications

1. Procédé de teinture selon le procédé d'épuisement en bain aqueux, caractérisé en ce que l'on ajoute au bain un copolymère constitué de 10 à 70 %, en poids d'acrylamide et de 90 à 30 % en poids d'acide acrylique, par rapport au poids des monomères, en une quantité de 0,05 à 0,2 g par litre de bain et en ce que l'on effectue la teinture avec un rapport de bain de 1:15 à 1:5.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute un copolymère constitué de 40 à 65 % en poids d'acrylamide et de 60 à 35 % en poids d'acide acrylique.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on ajoute le copolymère en une quantité de 0,075 à 0,1 g par litre de bain.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le copolymère utilisé présente un poids moléculaire de 1,5 à 3 millions.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55