

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 200 131 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.05.92** 51 Int. Cl.⁵: **D06P 3/66**, D06P 1/00,
D06P 3/82
- 21 Anmeldenummer: **86105469.0**
- 22 Anmeldetag: **21.04.86**

54 **Verfahren zum egalen Färben von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen.**

30 Priorität: **29.04.85 DE 3515407**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.11.86 Patentblatt 86/45

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 126 042
FR-A- 2 552 789
US-A- 4 372 744

73 Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELL-
SCHAFT**

Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Hähnke, Manfred, Dr.**
Behringstrasse 13
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

Erfinder: **Canora, Pablo**
Bornstrasse 2
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

EP 0 200 131 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

Das Färben von Textilmaterial aus Cellulosefasern durch Ausziehen von alkalisch fixierenden Reaktivfarbstoffen aus wäßrigem Medium ist das mit Abstand größte und wichtigste Einsatzgebiet für diese Farbstoffklasse und geschieht entsprechend den bisherigen Arbeitsweisen gewöhnlich im "All-in-Verfahren" oder in einem "Vorlauf-Verfahren" oder in einem "Stufen-Verfahren", welche sich hinsichtlich der Art der Verfahrensführung voneinander unterscheiden. Dabei wird der Tatsache Rechnung getragen, daß ein sehr hohes Unegalitätsrisiko dann gegeben ist, wenn bei einer Reaktivfärbung der Farbstoff und Elektrolyt enthaltenden Flotte bei Färbetemperatur das gesamte zur Fixierung benötigte Alkali auf einmal zur Verfügung steht, wodurch ein rapider Fixieranstieg des Farbstoffes resultiert.

Um einer unerwünscht schnellen Fixierung des Farbstoffes in der Anfangsphase der Färbung entgegenzuwirken, wird deshalb beim praxisüblichen "All-in-Verfahren" die gesamte Menge an Farbstoff, Salz, Alkali sowie ggf. ein Textilhilfsmittel bei niedriger Temperatur (Raumtemperatur) in die mit dem Ausziehbad samt Textilgut beschickte Färbemaschine eingespeist; daraufhin wird der so vorbereitete Ansatz auf die vorgesehene Färbetemperatur erhitzt und die eingeleiteten Maßnahmen zur Colorierung der Ware werden nun eine gewisse Zeit lang unter den eingestellten Temperaturbedingungen zu Ende gebracht, wobei die Fixierung erfolgt. Nach diesem Verfahren erzielt man mit schnell fixierenden Farbstoffen im Falle des Vorhandenseins von sonst schwierigen Material- und/oder Maschinenverhältnissen oft nur eine ungenügende Egalität der Färbung.

Aufgrund dieses unbefriedigenden färberischen Ergebnisses hat es daher nicht an Versuchen gefehlt, anstelle einer besonderen Temperaturführung der Behandlungsoperation nunmehr für die Steuerung des Fixierverlaufes (d.h. der Reaktionsgeschwindigkeit) die Bemessung der Alkalizugaben heranzuziehen und - in Abwandlung der zuvor erwähnten Färbetechnik - für die gestellte Aufgabe ein "Vorlauf-Verfahren" (Einbringen von Farbstoff und Salz in die das Textilmaterial aufweisende Flotte bei Raumtemperatur und sodann, nach dem Aufheizen auf Färbetemperatur, des Fixieralkalis in mehreren Portionen sowie nach bestimmten Zeitabständen) oder ein "Stufen-Verfahren" (der unter Fixierbedingungen stehenden heißen Flotte enthaltend Ware und Farbstoff werden zunächst das Salz und ein relativ schwaches Alkali und erst später, portionsweise in 1-3 Stufen, das stärkere Alkali zur Endfixierung beigelegt) zu entwickeln, um eine egalere Färbung zu bewerkstelligen. Dieses Vorhaben wurde jedoch hiermit nur graduell erreicht, meistens unter Inkaufnahme verlängerter Gesamtfärbezeiten, gleichbedeutend mit verringerter Produktionsleistung.

Darüber hinaus wird mit dem Bestreben zur Erlangung guter Egalität in der US-A-4,372,744 ein weiteres Färbeverfahren beschrieben, bei dem - anders als im zuvor besprochenen Stand der Technik - der Farbstoff bei Fixiertemperatur in das neben dem cellulosischen Textilgut noch das Alkali, Elektrolyt und ggf. ein Textilhilfsmittel enthaltende Färbebad in solchen Mengen eindosiert wird, daß jeweils, d.h. während der gesamten Färbedauer, weniger als 10 % des am Ende der Färbung auf der Faser fixierten Farbstoffes in reaktiver Form aber unfixiert im Färbebad vorliegen. Dieses Verfahren ist indessen für eine Anwendung in der Praxis nicht gut geeignet, weil eine laufende Messung/Kontrolle der Konzentration von reaktivem Farbstoff im Färbebad mit einem außerordentlich hohen Aufwand (HPLC oder coloristische Ausprüfung durch separate Reihenversuche) verbunden werden müßte.

Des weiteren ist aus der ZA-A-84/1967 ein isothermes Färbeverfahren bekannt und in der Praxis im Gebrauch, gemäß welchem bei Färbetemperatur einem den Farbstoff, Elektrolyt, ggf. ein Textilhilfsmittel und das cellulosische Textilgut enthaltenden, wäßrigen Färbebad kontinuierlich das zur Fixierung des Reaktivfarbstoffes benötigte Alkali zudosiert wird. Die Dosierung des Alkalis erfolgt hierbei automatisch; es wird mit einer kleinen Alkalimenge pro Zeiteinheit begonnen und diese Alkalizugabe wird im Verlauf des Dosiervorganges entsprechend einem bestimmten Programm zunehmend gesteigert. Die Progression des Zudosierens kann zwischen 0 % (linear) und 100 % (exponentiell bzw. logarithmisch) in 10 %-Schritten gesteuert werden. Die Dosierzeit kann 30, 60 oder 90 Minuten betragen. (vgl. dazu: "textil praxis international", Band 39 (Mai 1984), Seiten 493-496). Diesem Verfahren haften allerdings immer noch einige Mängel an: Entscheidend für das Einsetzen der Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulosefasern ist das Vorliegen eines bestimmten Mindest-pH-Wertes. Arbeitet man nach dem in der ZA-A-84/1967 beanspruchten Färbeverfahren, so vergeht je nach Zusammensetzung des Färbebades und je nach Programmierung der Alkalidosierung eine nicht bestimmbare (nicht steuerbare) Zeit bis zum Erreichen des "kritischen" pH-Wertes, bei dem die Fixierung der Hauptmenge des Farbstoffes in Gang kommt. Diese Wartezeit führt zu einem verlängerten Färbezyklus bzw. zu einer verringerten Produktionsleistung.

Aus diesem Grund bestand ein Bedarf an einer Verbesserung sowie Weiterentwicklung der Maßnahmen zur Optimierung der Verfahrensbedingungen bei der Ausziehfärbung von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen, was zugleich die Aufgabe für die vorliegende Erfindung darstellt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die zuvor genannten Mängel beim herkömmlichen Ausziehfärben von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen beheben lassen, wenn man die Steuerung der Alkalimengendosierung zum Färbebad nicht ausschließlich mit variabler Progression vornimmt, sondern indem dieser Vorgang mengenmäßig entsprechend einem parabolisch verlaufenden Programm abgewickelt
 5 wird. Dadurch ist man vorteilhaft in der Lage, einerseits die Anfangsphase (Wartezeit) der Farbstoff-Fixierung abzukürzen und zum anderen die Farbstoff-Fixierung während ihres steilsten Verlaufs zu verlang-

samen (Fixieranstieg in Abhängigkeit von Progression und Zeit, illustriert durch graphische Darstellung der Fixierkurve), was sich außerordentlich positiv auf das Warenbild auswirkt.
 Verfahren zum egalten Färben von Textilmaterial aus Cellulosefasern im wäßrigen Medium mit alkalisch
 10 fixierbaren Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehtechnik, bei dem das zur Farbstoff-Fixierung erforderliche Alkali über eine vorausbestimmte Zeitdauer der Ausziehphase hinweg entsprechend einem mengenmäßig pro Zeiteinheit vorgegebenen Zugabemodus dem das Färbebad, wenigstens einen solchen Farbstoff sowie gegebenenfalls alle sonstigen Zutaten, aber noch kein Fixieralkali enthaltenden Ausziehbad bei Fixiertempe-
 15 ratur nach und nach zudosiert wird, Welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Alkalidosierung in der Art einer Parabelfunktion erfolgt, wobei man zunächst kontinuierlich oder stufenweise mit der Zugabe von mindestens 1/400 der Alkaligesamtmenge beginnt, worauf die Zugaberate für diese Alkalimengen allmählich verringert wird und einem Minimalwert gegen oder gleich Null zustrebt, um schließlich durch kontinuierliches oder stufenweises Eintragen von weiteren, sich pro Zeiteinheit erhöhenden Mengen in die Flotte wieder anzusteigen, bis die für die Fixierung der jeweiligen Reaktivfarbstoffe insgesamt benötigte Alkali-
 20 menge während der Ausziehphase zugesetzt ist.

Zweckmäßig erfolgt die Durchführung des zuvor erläuterten Verfahrens automatisch mit Hilfe eines computergesteuerten Dosiergerätes (z.B. vom in der ZA-A-84/1967 abgebildeten Prototyp), welches aufgrund seiner konstruktiven Merkmale befähigt ist, die Alkalidosierung in die unmittelbar unter Fixierbedin-
 25 gungen stehende Flotte entsprechend dem vorgeschriebenen Zugabeschema zu steuern.

Nach der vorliegenden Erfindung kann der Zusatz des Fixieralkalis zum alkalifreien Färbebad bei konstanter Temperatur im Bereich von 30-100 °C vorgenommen werden; es besteht aber auch die Möglichkeit, daß man die Temperatur während des eigentlichen Dosiervorgangs erhöht oder senkt. Bevorzugt ist die isotherme Verfahrensweise, wobei je nach Farbstofftyp oder Substratart eine relativ niedrige Temperatur (Bereich um 30-50 °C) oder eine relativ hohe Temperatur (Bereich um 60-100 °C)
 30 gewählt wird.

Die erfindungsgemäßen Vorkehrungen zur kontinuierlichen oder angenähert kontinuierlichen Steuerung des auf der Bemessungsgrundlage einer Parabelfunktion beruhenden Zugabemodus lassen sich auch so verstehen, daß man im Rahmen des Dosierungsvorgangs mit der Zugabe einer ersten Rate entsprechend 1/15 bis 1/400, vorzugsweise 1/15 bis 1/73, der Gesamtmenge des für die Farbstoff-Fixierung benötigten
 35 Alkalis beginnt, daß danach die Zugaberate mengenmäßig abnehmend nach spätestens 20 Minuten den Minimalwert erreicht und von da an fortfahrend wieder mengenmäßig zunehmend sowie in Übereinstimmung mit dem Ablauf des für die Alkalizugabe vorgesehenen Zeitbedarfs der Ausziehphase schließlich zum Maximalwert gelangt. Die für den besonderen Fall einzuschlagenden Richtlinien für die Programmierung der zuzudosierenden Alkalimenge pro Zeiteinheit hängen vom Typ des Reaktivfarbstoffes bzw. dessen Reaktiv-
 40 ankers, von der Art des Textilmaterials sowie von der Art der benutzten Färbeapparatur (für ruhende oder für bewegte Ware) ab. Die Charakteristik der anhand eines Diagramms (in Abhängigkeit von Progression und Zeit) versinnbildlichten Dosierkurve kann einen relativ flachen oder relativ steilen Verlauf aufweisen. Der Gesamtdosiervorgang kann im allgemeinen in einer Zeit zwischen 10 und 120 min, bevorzugt zwischen 15 und 60 min abgeschlossen sein, was einen wesentlichen Teil der Gesamtfärbzeit ausmacht.

Für die Erfassung des Verlaufs der Alkalimengendosierung kann man sich rationaler mathematischer Funktionen bedienen, z.B. einer ganzen rationalen Funktion n-ten Grades:

$$y = a_n \cdot x^n + a_{n-1} \cdot x^{n-1} + \dots + a_1 \cdot x + a_0$$

50 wie z.B. der folgenden allgemeinen quadratischen Gleichung:

$$y = ax^2 + bx + c$$

oder einer trigonometrischen Funktion:

$$55 \quad y = b \cdot \sin a \cdot x + c \cdot x$$

Hierbei bedeuten

y = zu dosierende Alkalimenge pro Zeiteinheit
 x = Zeit
 n, a, b, c, = ungleiche oder gleiche reale Zahlen.

Erfindungsgemäß ist unter einer stufenweisen Alkalizudosierung eine Arbeitsweise zu verstehen, bei welcher der Zugabemodus für die Alkalimengen über den ganzen Dosierzeitraum gesehen dem Verlauf einer Parabel folgt, bei der jedoch die Maßnahmen zur Dosierung in einzelnen Schüben (z.B. analog dem Rhythmus einer Kolbenpumpe) stattfinden oder bei der die Zugaberate jeweils für eine bestimmte Zeit (Sekunden- oder Minutenbereich) konstant bleibt und dann stufenweise auf verringerte oder erhöhte Werte übergeht. Die erfindungsgemäße Alkalidosierung kann also auch so vor sich gehen, daß bestimmte konstante Mengeneinheiten des Alkalis in einem solchen Zeittakt zudosiert werden, daß sich über die gesamte Dosierdauer betrachtet der Verlauf einer Parabel ergibt.

Das zur Farbstoff-Fixierung verfahrensgemäß zu verwendende Alkali kann ein Alkali-hydroxid, -carbonat, -hydrogencarbonat, -phosphat, -metaphosphat, pyrophosphat, -polyphosphat oder eine andere alkalische Substanz oder auch eine Mischung verschiedener dieser Alkalien sein, insbesondere die entsprechenden Natriumverbindungen. Die benötigte Menge und Auswahl solcher Alkalien richtet sich nach dem Typ des eingesetzten Reaktivfarbstoffes bzw. dessen Reaktivankers und entspricht den in der Färbereipraxis dafür üblichen Rezepturen.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem überraschend günstigen, d.h. gleichmäßigem Verlauf der Farbstoff-Fixierung. Dies bedeutet, daß man den Färbeprozess in einer wesentlich kürzeren Zeit abschließen kann, als dies nach dem bisherigen Stand der Technik möglich war und daß man trotzdem oder zudem noch eine hervorragende Egalität der Färbung erzielt.

Für das Färben von Cellulosefasern bzw. des Cellulosefaseranteils von Fasermischungen nach der vorliegenden Erfindung werden als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Gattungsbegriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer faserreaktiven Gruppe - in Betracht gezogen. Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 als "C.I. Reactive Dyes" bezeichnet und umfaßt chemische Verbindungen mit Farbstoffcharakter, die mit OH-gruppenhaltigen Fasern eine kovalente Bindung einzugehen in der Lage sind. Es handelt sich hierbei vorwiegend um solche Farbstoffe, die mindestens eine mit Polyhydroxyfasern reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit der Polyhydroxyfaser reaktionsfähigen Substituenten enthalten. Als Grundkörper des chromophoren Systems dieser organischen Farbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninverbindungen, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können.

Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung im Vinylsulfon- oder im Acrylsäurerest, ferner die β -Sulfatoethylsulfongruppe, die β -Chlorethylsulfongruppe oder die β -Dialkylamino-ethylsulfongruppe genannt. Außerdem kommen für dieses Verfahren Derivate der Tetrafluorocyclobutyl-Reihe, z.B. der Tetrafluorocyclobutylacrylsäure, in Frage. Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche, die leicht abspaltbar sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen. Als Substituenten sind in dieser Hinsicht beispielsweise 1 bis 3 Halogenatome an folgenden Ringsystemen von Interesse: Chinoxalin, Triazin, Pyrimidin, Phthalazin, Pyridazin und Pyridazon. Es können auch Farbstoffe mit mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden, ebenso Kombinationen von Farbstoffen gleichen oder ungleichen Typs. Solche Reaktivfarbstoffe der zuvor definierten Art weisen häufig mehr als eine Sulfonsäuregruppe (außer der in der reaktiven Gruppierung des Farbstoffes) im Molekül auf, welche beliebig über den Chromophor verteilt sein können, bevorzugt aber an dessen aromatische Reste gebunden sind.

Vorzugsweise werden für die Durchführung des beanspruchten Verfahrens Farbstoffe vom Vinylsulfon-Typ eingesetzt, mit denen die Faser nach einem Additionsmechanismus über die Vinylsulfon-Form des Farbstoffes reagiert und die als Reaktivanker entweder den Vinylsulfon-Rest selbst oder die β -Sulfatoethylsulfon-Gruppe besitzen. Ebenso wertvoll als färbende Substanzen sind solche Farbstoffe, welche neben einem Reaktivrest vom Vinylsulfon-Typ oder Vorläufer davon zusätzlich noch mindestens eine mit der Cellulose nach dem Substitutionsmechanismus reagierende Gruppierung aufweisen, z.B. eine Monochlortriazinyl- oder Monofluortriazinyl-Gruppe.

Unter den nach der Erfindung zu färbenden Cellulosefasern sind Baumwolle, mercerisierte oder laugierte Baumwolle, konventionelle Regeneratcellulosefasern, ^(R)Modal-Fasern und andere pflanzliche Fasern, wie z.B. Flache zu verstehen. Desgleichen ist das erfindungsgemäße Verfahren für Mischungen der o.g. Fasern untereinander sowie mit anderen Fasern, wie z.B. Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-Fasern oder Seide, geeignet.

Die Färbung selbst läßt sich in den verschiedenen Verarbeitungsstadien bzw. Aufmachungsformen des Textilmaterials, wie z.B. als Flocke, als Kammzug, als Garn, als Gewebe, als Gewirke oder als Vlies bewerkstelligen. Alle für solche Färbungen im Ausziehverfahren in der Praxis üblichen Maschinen bzw. Apparate sind für die Durchführung des neuen Verfahrens einsetzbar.

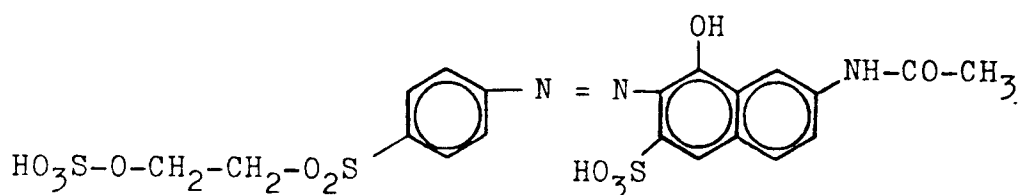
Die nachfolgend aufgeführten Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sollen das beanspruchte Verfahren in keiner Weise einschränken. Die darin enthaltenen Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der so bezeichneten Gegenstände. Die genannten Reaktivfarbstoffe werden in handelsüblicher Form und Beschaffenheit eingesetzt.

10 Beispiel 1

Zur Durchführung einer Ausziehfärbung beim Flottenverhältnis von 1:10 wird eine Jet-Färbemaschine mit 25 kg Baumwoll-Webware sowie mit 250 l Wasser von 40 °C beschickt. Der so bereitgestellten Flotte werden nun 0,5 kg eines Reaktivfarbstoffes der Formel

15

20



gelöst in etwas heißem Wasser, sowie 12,5 kg Glaubersalz zugegeben und man läßt den Warenstrang anschließend 5 min bis zur gleichmäßigen Verteilung dieser Zusätze unter gleichzeitiger Zirkulation der Behandlungsflüssigkeit laufen. Sodann wird bei weiterer Flottenumwälzung mit der Zudosierung von insgesamt 527 cm³ konz. Natronlauge (38° Bé) begonnen, wobei man den Dosiervorgang des Fixieralkalis portionsweise nach gleichen Zeitabständen folgendermaßen gestaltet:

30

Dosierzeit	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	min*
Dosierungsrate	31	21	13	7	3	1	1	3	7	13	21	31	43	57	73	91	111	cm ³ /min

* = Dosierzeit ab Beginn der Dosierung

35

Während dieser Maßnahme wird die Temperatur des Ausziehbades konstant bei 40 °C gehalten.

Nach beendigtem Eintragen der Natronlauge wird das Textilgut während weiterer 20 min bei der eingestellten Temperatur zu Ende gefärbt und diese Färbung wird daraufhin durch Spülen, Absäuern, Seifen sowie erneutes Spülen wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine Graufärbung mit sehr guter Egalität.

40

Beispiele 2 bis 15

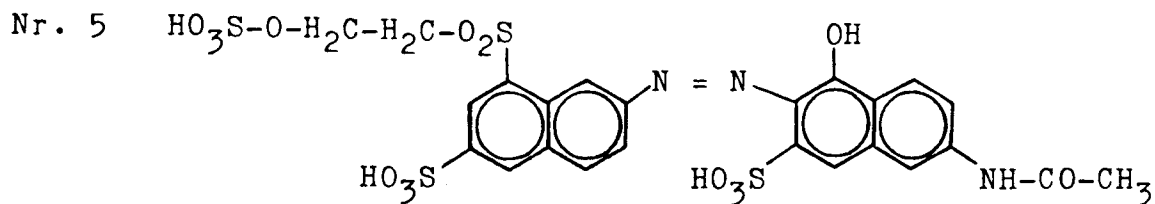
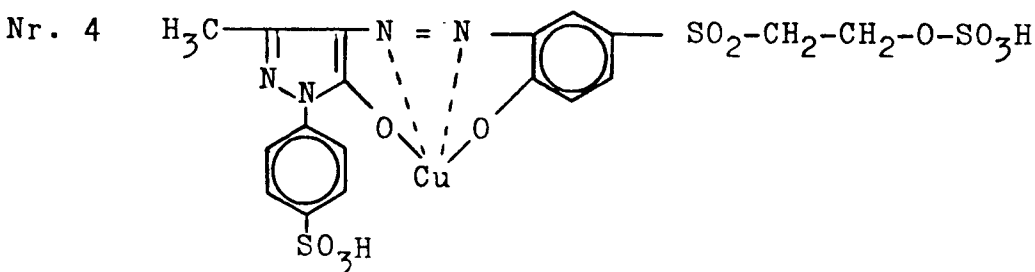
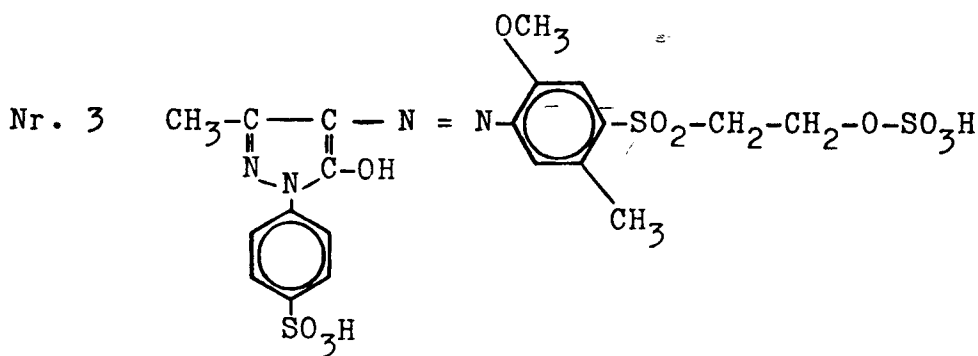
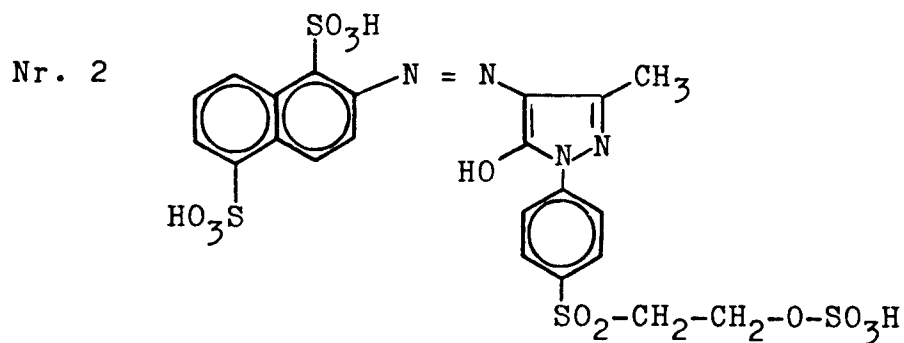
Verwendet man im Zuge des Färbeprozesses nach Beispiel 1 anstelle des dort durch seine Struktur definierten Reaktivfarbstoffes hier jeweils einen der nachstehend genannten Reaktivfarbstoffe und beläßt die sonstigen Färbebedingungen unverändert, dann werden ebenfalls völlig egale Färbungen erzielt:

50

55

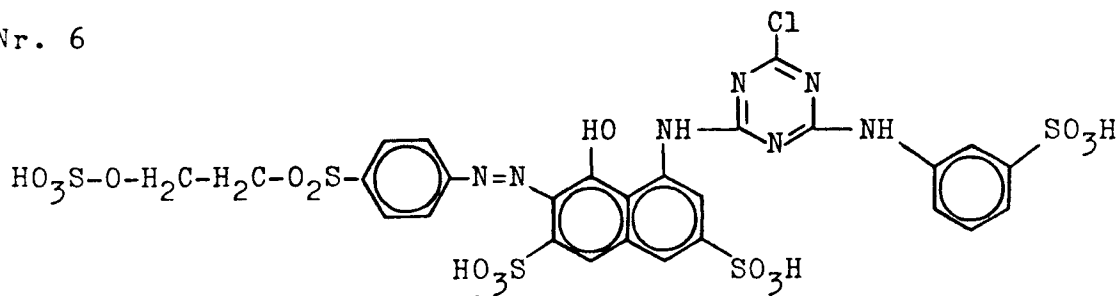
Bsp. Reaktivfarbstoff der Formel

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

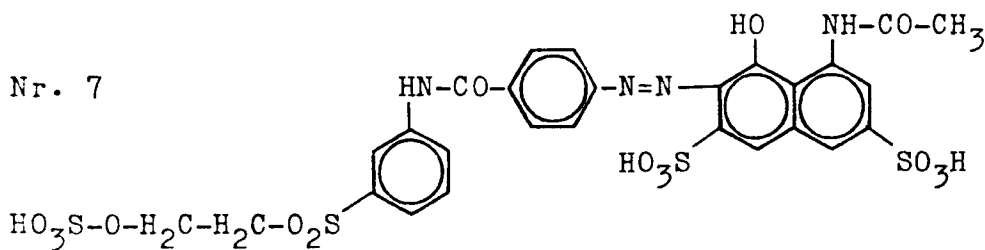


Bsp. Reaktivfarbstoff der Formel

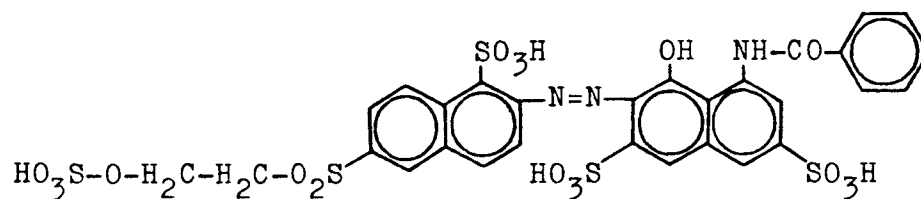
5
Nr. 6



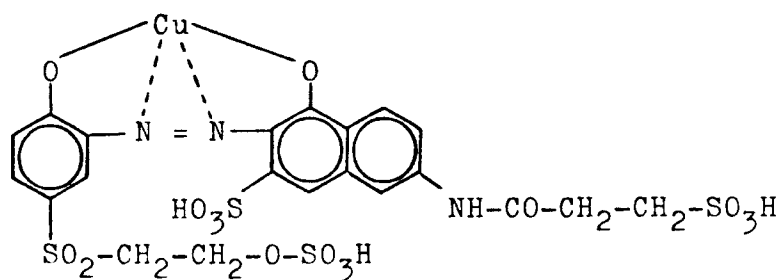
20
Nr. 7



30
Nr. 8



40
Nr. 9



50
Nr. 10 Reactive Violet 5 mit der C.I.-Nr. 18097

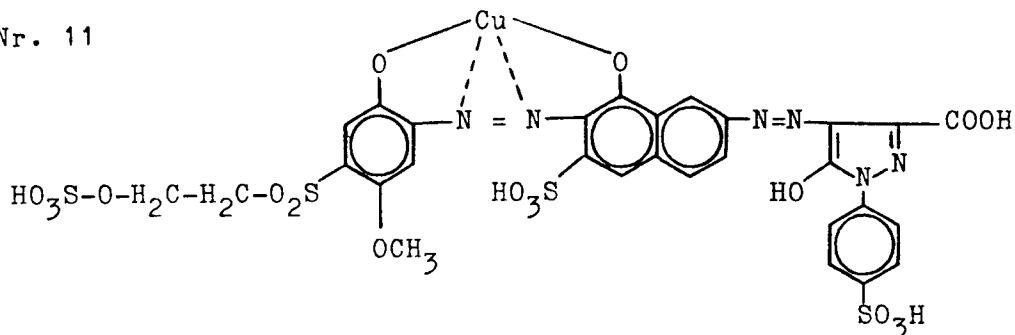
55

Bsp. Reaktivfarbstoff der Formel

5

Nr. 11

10



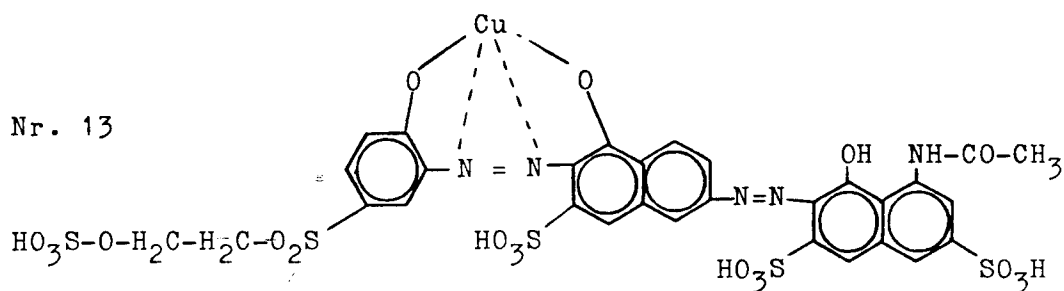
15

Nr. 12 Reactive Blue 19 mit der C.I.-Nr. 61200

20

Nr. 13

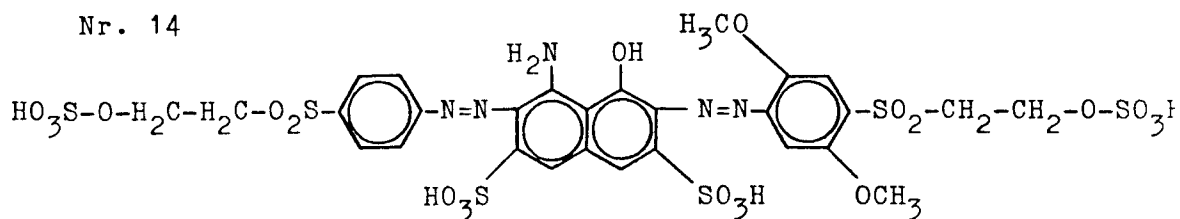
25



30

Nr. 14

35



40

45

Nr. 15 Reactive Black 5 - C.I.-Nr. 20505

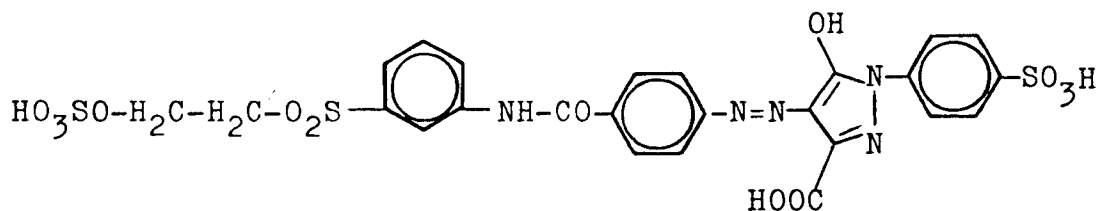
50 Beispiel 16

Setzt man zum Ausziehen nach dem Behandlungsrezept von Beispiel 1 anstelle der dort verwendeten Baumwollware hier ein Mischgewebe aus 30 % Polyesterfasern und 70 % Baumwolle ein, so erhält man auf der Baumwollkomponente eine völlig egale graue Färbung, bei welcher der Polyesterfaseranteil des Farbguts anschließend noch mit handelsüblichen Dispersionsfarbstoffen bis zur Einstellung einer Uni-Nuance überfärbt werden kann.

55

Beispiel 17

In eine Garnfärbemaschine werden 75 kg Baumwollgarn in Form von Wickelkörpern eingebracht und der Färbebehälter wird sodann mit 750 l Wasser von 50 ° C gefüllt. Man gibt dieser Flotte nun bei laufender Umwälzpumpe 22,5 kg Glaubersalz sowie eine auf pH 7 gestellte Zubereitung von 500 g eines in Wasser gelösten Reaktivfarbstoffes der Formel



hinzu. Darauf beginnt man bei Aufrechterhaltung der Temperatur von 50 ° C im zirkulierenden Bad mit der Zudosierung von insgesamt 8800 cm³ einer mit Wasser im Verhältnis von 1:10 verdünnten, konz. Natronlauge (38 ° Bé), wobei die nachfolgend beschriebene Dosierungsstaffelung eingehalten wird:

Dosierzeit	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	min
Dosierungsrate	125	80	45	20	5	0	5	20	45	80	cm ³ /min

Dosierzeit	40	44	48	52	56	60	min
Dosierungsrate	125	180	245	320	405	500	cm ³ /min

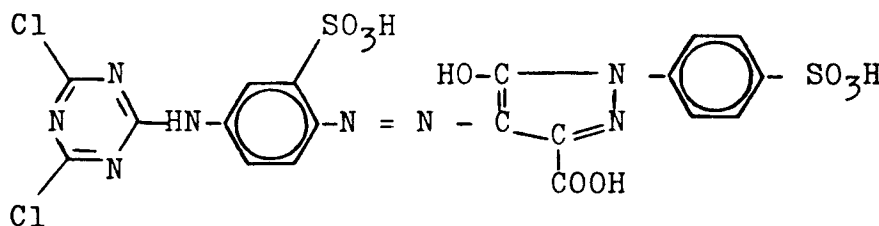
Hernach wird das Textilgut noch 15 min bei fortgesetztem Flottenkreislauf unter den gleichen Temperaturbedingungen weitergefärbt und dann wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine rosafarbene Garnfärbung, welche nach dem Verstricken zu völlig egaler Stückware führt.

Beispiel 18

Verfährt man nach den Anweisungen zum Färben wie in Beispiel 17 beschrieben, jedoch unter Einsatz von Garn bestehend aus einer Fasermischung von 70 % Baumwolle und 30 % einer mit Dispersionsfarbstoffen vorgefärbten Polyesterfaser, so erhält man nach Abschluß der Färbeoperation auf dem Baumwollanteil der Ware ebenfalls eine völlig egale Rosafärbung.

Beispiel 19

Eine Jet-Färbemaschine wird zum Färben nach dem Ausziehprozeß mit 300 kg Baumwoll-Trikot und mit einer Flotte von 2700 l Wasser beschickt. Nach dem Erwärmen auf 30 ° C werden diesem Bad zunächst 110 kg eines Reaktivfarbstoffes der Formel



EP 0 200 131 B1

welche vorher in 100 l heißem Wasser vorgelöst wurden, zugegeben sowie unter Rotation des strangförmig geführten Textilguts in dem Färbemedium verteilt. Nach weiterem 10-minütigen Lauf der Zirkulationsflotte bei derselben Temperatur werden dem Behandlungsbad dann noch 24375 cm³ einer durch Auflösen von 15 kg Soda in Wasser angesetzten Lösung des Fixieralkalis entsprechend dem folgenden Schema zudosiert:

5

Dosierzeit	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	min
Dosierungsrate	1200	675	300	75	0	75	300	675	1200	1875	cm ³ /min

10

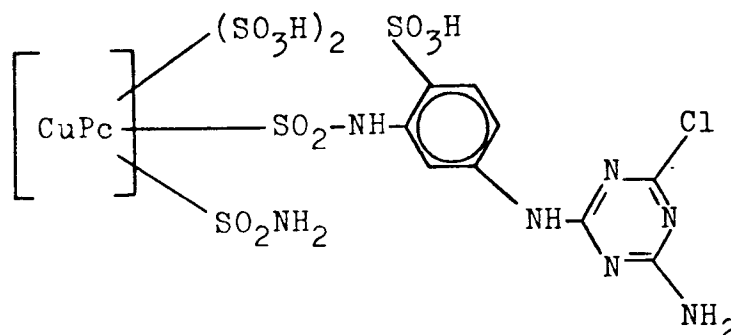
Im Anschluß an 30 Minuten Nachlauf des Textilstranges bei den eingestellten Bedingungen wird der behandelte Trikotstoff wie üblich fertiggestellt. Das Warenbild der auf diese Weise erhaltenen Orangefärbung ist einwandfrei und egal.

Beispiel 20

15

Eine Haspelkufe mit Flottenumwälzung wird mit 100 kg Baumwoll-Futterstoff beladen und mit 2000 l Wasser gefüllt. Der vorgelegten Flotte werden nunmehr bei Raumtemperatur 3 kg eines Reaktivfarbstoffes der Formel

20



25

30

und nach 10 Minuten zwischenzeitlicher Zirkulation fernerhin noch 140 kg Kochsalz im Verlauf von 30 Minuten sowie in Form von 3 Portionen zugesetzt. Durch Heizen wird dann die Badtemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 80°C getrieben. Während dieser Periode werden in den Färbeansatz 52896 cm³ einer wäßrigen Lösung, hergestellt aus 10000 g Soda und 10000 cm³ konz. Natronlauge (38° Bé), ratenweise entsprechend dem unten angegebenen Zeittakt eingebracht:

35

Dosierzeit	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	min
Dosierungsrate	133	37	5	37	133	293	517	805	1157	1573	cm ³ /min

40

45

Dosierzeit	20	22	24	26	28	30	min
Dosierungsrate	2053	2597	3205	3877	4613	5413	cm ³ /min

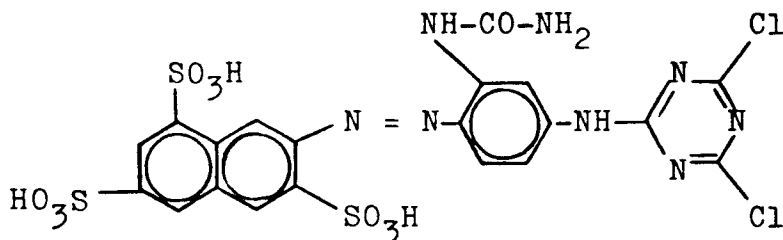
50

Auf der in dieser Weise durch Ausziehen gefärbten Ware erhält man im Anschluß an die übliche Nachbehandlung eine völlig egale Blaufärbung.

55

Beispiel 21

In einen Kreuzspulfärbeapparat werden 25 kg von im Aufstecksystem angeordneten Kreuzspulen aus Baumwollgarn sowie 188 l Wasser gegeben. Nach Einschalten der Einweg-Zirkulationspumpe trägt man 375 g eines Reaktivfarbstoffes der Formel



welcher zuvor in 1 l heißem Wasser vorgelöst wurde, in diese Ausziehflotte ein, worauf letztere innerhalb von 30 min auf 80 °C aufgeheizt wird und während dieser Zeit 11,2 kg Kochsalz portionsweise zugegeben werden. Separat davon hat man unterdessen als Fixieralkali 14,69 l einer wäßrigen Lösung angesetzt, welche 2820 g Soda enthält und die dann im Verlauf von 65 min im nachfolgend gezeigten Zeitrhythmus dem unter Fixierbedingungen befindlichen Färbebad zudosiert werden:

Dosierzeit	0	5	10	15	20	25	30	35	min
Dosierungsrate	201	113,5	51	13,5	1	13,5	51	113,5	cm ³ /min

Dosierzeit	40	45	50	55	60	min
Dosierungsrate	201	313,5	451	613,5	801	cm ³ /min

Nach beendeter Alkalidosierung wird das Textilgut noch 30 Minuten bei gleicher Temperatur weitergefärbt und anschließend wie üblich fertiggestellt.

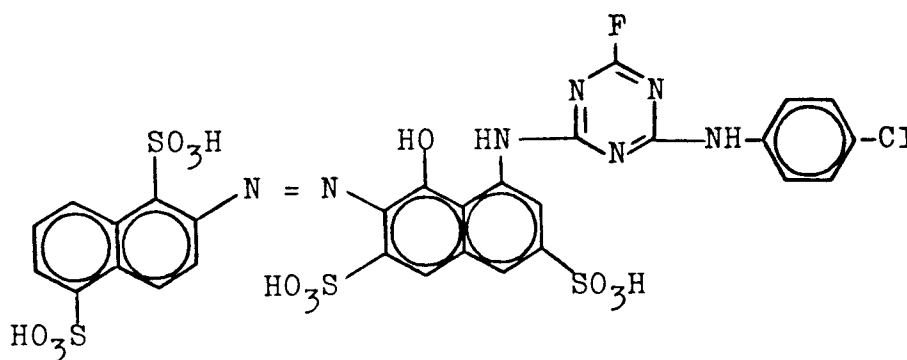
Zur Beurteilung des Färbeergebnisses wurde das Garn von zwei gefärbten Spulen auf eine frische Spule so aufgewickelt, daß die inneren Garnlagen der ersten Spule neben den äußeren Garnlagen der zweiten Spule zu liegen kamen. Bei diesem Vergleich ließen sich keine Nuancenabweichungen feststellen, was eine einwandfreie egale Färbung bewies.

Beispiel 22

In einer Jet-Färbemaschine werden 500 kg einer rundgewirkten Schlauchware, bestehend aus einer Mischung von 35 % Polyesterfaser und 65 % Baumwolle, geladen und man läßt 3100 l Wasser in den so beschickten Färbebehälter ein. Bei laufender Umwälzpumpe werden sodann 65 kg Kochsalz der vorgeleg-

EP 0 200 131 B1

ten Flotte zugegeben und diese wird nun auf 50 ° C aufgeheizt, wonach 1620 g eines Reaktivfarbstoffes der Formel



die man zuvor in 50 l heißem Wasser gelöst hat, über das Ansatzgefäß dem Behandlungsbad zugespeist werden. In diese Ausziehflotte läßt man daraufhin unter fortdauernder Zirkulation sowie bei gleichbleibenden Temperaturverhältnissen einen wäßrigen Alkaliensatz von 119,4 l Volumen, bestehend aus 9750 g Soda, 165 cm³ konz. Natronlauge (38 ° Bé) und Wasser, innerhalb von 65 Minuten nach dem in folgender Tabelle vorgeschriebenen Zugabemodus einfließen:

25

Dosierzeit	0	5	10	15	20	25	30	min
Dosierungsrate	723,5	326	87,5	8	87,5	326	723,5	cm ³ /min

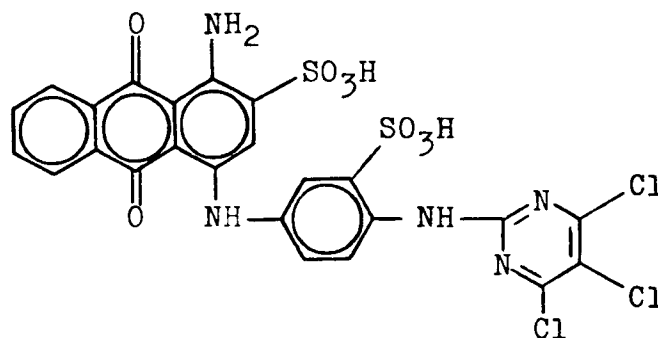
30

Dosierzeit	35	40	45	50	55	60	min
Dosierungsrate	1280	1995,5	2870	3904	5096	6448	cm ³ /min

Nach weiteren 30 Minuten Färbezeit im Anschluß an die Dosierung des Fixieralkalis wird die Färbung wie üblich fertiggestellt und dann mit handelsüblichen Dispersionsfarbstoffen überfärbt. Die so erzielte Nuance der Ware auf der Baumwollkomponente ist einwandfrei egal.

Beispiel 23

92 kg eines als Garn mercerisierten Baumwoll-Trikots werden in einer Haspelkufe ohne Flottenumwälzung geladen, letztere wird mit 1230 l Wasser gefüllt sowie mit 69 kg Glaubersalz beschickt und die Flottentemperatur wird bei laufenden Haspeln auf 90 ° C gebracht. Unterdessen hat man unabhängig vom Behandlungsgefäß 1840 g eines Reaktivfarbstoffes der Formel



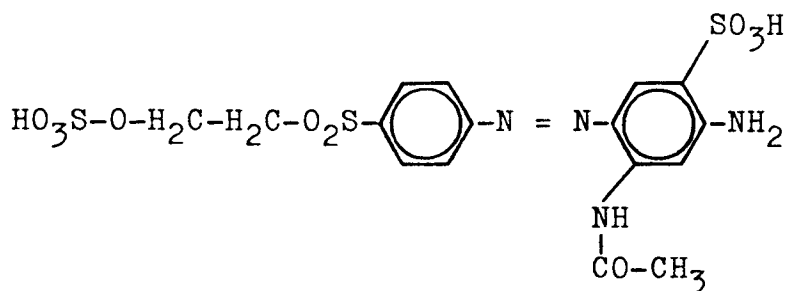
in 50 l heißem Wasser gelöst, welche dann in diesem Stadium des Behandlungsganges innerhalb von 10 Minuten der Flotte über die Kochwand zugegeben werden. Separat davon sind zwischenzeitlich 13,8 kg Soda mit Wasser gelöst und auf ein Volumen von 119 l aufgefüllt worden. Diese Lösung wird anschließend über ein Verteilerrohr in das unter Fixierbedingungen befindliche Färbebad entsprechend dem unten angegebenen Schema eingetragen:

Dosierzeit	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	min
Dosierungsrate	500	150	0	150	300	600	1200	2000	3000	4000	cm ³ /min

Die Färbung ist nach Abschluß der Dosierung des Fixieralkalis beendet und wird wie üblich der Nachbehandlung unterzogen. Die hierbei resultierende blaugefärbte Ware weist eine perfekte Egalität auf.

Beispiel 24

Eine Jet-Färbemaschine wird mit 50 kg Baumwoll-Trikot beschickt. Daraufhin werden in den Färbebehälter noch 430 l Wasser eingefüllt und 40 g Kochsalz zugesetzt; die Temperatur des Bades beträgt 40 °C. Hernach wird eine Mischung aus 900 g eines Reaktivfarbstoffes der Formel



600 g des Farbstoffes Reactive Orange 16 mit der C.I.-Nr. 17757 und 900 g des Farbstoffes Reactive Blue 19 mit der C.I.-Nr. 61200, die man zuvor in 50 l Wasser gelöst hat, bei laufender Umwälzung der vorgelegten Flotte zugegeben. Zur Farbstoff-Fixierung setzt man außerhalb des Färbegefäßes eine alkalische Fixierflüssigkeit an. Dazu werden 2 l konz. Natronlauge (38° Bé) mit Wasser auf ein Volumen von 24,6 l verdünnt, in einen Ansatzbehälter gegeben und der auf Färbetemperatur erwärmten Zirkulationsflotte nach folgendem Schema zudosiert:

Dosierzeit	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	min
Dosierungsrate	720	320	80	0	80	320	720	1280	2000	2880	3920	cm ³ /min

Die Dosierung geschieht mittels einer elektropneumatisch gesteuerten Luftdruckpumpe. Der angeschlossene Prozessor steuert den Dosierungsvorgang entsprechend der gewählten Kurve. Die Druckseite der Dosierpumpe ist an der Saugseite der Flottenzirkulationspumpe angeschlossen.

Nach 30 Minuten restlicher Färbezeit unter den eingestellten Bedingungen ist die Färbung beendet, die gefärbte Ware wird wie üblich gespült und heiß gewaschen. Die Egalität der so erzielten braunen Färbung ist hervorragend.

Patentansprüche

- Verfahren zum egalanten Färben von Textilmaterial aus Cellulosefasern im wäßrigen Medium mit alkalisch fixierbaren Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehtechnik, bei dem das zur Farbstoff-Fixierung erforderliche Alkali über eine vorausbestimmte Zeitdauer der Ausziehphase hinweg entsprechend einem mengenmäßig pro Zeiteinheit vorgegebenen Zugabemodus dem das Färbegut, wenigstens einen solchen Farbstoff sowie gegebenenfalls alle sonstigen Zutaten, aber noch kein Fixieralkali enthaltenden Ausziehbad bei Fixiertemperatur nach und nach zudosiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalidosierung in der Art einer Parabelfunktion erfolgt, wobei man zunächst kontinuierlich oder stufenweise mit

der Zugabe von mindestens 1/400 der Alkaligesamtmenge beginnt, worauf die Zugaberate für diese Alkalimengen allmählich verringert wird und einem Minimalwert gegen oder gleich Null zustrebt, um schließlich durch kontinuierliches oder stufenweises Eintragen von weiteren, sich pro Zeiteinheit erhöhenden Mengen in die Flotte wieder anzusteigen, bis die für die Fixierung der jeweiligen Reaktivfarbstoffe insgesamt benötigte Alkalimenge während der Ausziehphase zugesetzt ist.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Rahmen der Alkalidosierung mit der Zugabe einer ersten Rate entsprechend 1/15 bis 1/400, vorzugsweise 1/15 bis 1/73, der Gesamtmenge des für die Farbstoff-Fixierung benötigten Alkalis beginnt, daß danach die Zugaberate mengenmäßig abnehmend nach spätestens 20 Minuten den Minimalwert erreicht und von da an fortfahrend wieder mengenmäßig zunehmend sowie in Übereinstimmung mit dem Ablauf des für die Alkalizugabe vorgesehenen Zeitbedarfs der Ausziehphase schließlich zum Maximalwert gelangt.

10

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugaberate für die Alkalimengen einen gewissen Abschnitt der für die Alkalidosierung vorgesehenen Zeitdauer der Ausziehphase konstant bleibt und dann stufenweise auf mengenmäßig verringerte oder erhöhte Werte pro Zeiteinheit übergeht.

15

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalidosierung automatisch programmgesteuert erfolgt.

20

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalidosierung bei konstanter Temperatur erfolgt.

25

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den eingesetzten Reaktivfarbstoffen um solche mit Reaktivanker vom β -Sulfatoethylsulfon- oder Vinylsulfon-Typ handelt.

30

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulosefasern aufweisende Textilmaterial als Mischung mit Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyamid-Fasern oder Seide vorliegt.

Claims

35

1. A process for the level dyeing of textile material made of cellulose fibers in an aqueous medium by the exhaust method with reactive dyes which are fixable under alkaline conditions, in which the alkali required for dye fixation is added a little at a time to the dyebath, which contains the material to be dyed, at least one such dye and, if appropriate, all other ingredients but no fixing alkali, at the fixation temperature over a predetermined period of the exhaustion phase in a predetermined amount per unit time, wherein the addition of alkali is effected in the manner of a parabolic function by starting initially continuously or portionwise with the addition of at least 1/400 of the total amount of alkali, whereupon the rate of addition for these amounts of alkali is gradually reduced to a minimum approaching or equal to zero in order finally to increase again through continuous or portionwise addition to the liquor of further amounts which increase per unit time until the total amount of alkali required for the fixation of the particular reactive dyes has been added during the exhaustion phase.

40

45

2. The process as claimed in claim 1, wherein the addition of alkali is started at a first rate corresponding to 1/15 to 1/400, preferably 1/15 to 1/73, of the total amount of the alkali required for dye fixation, the rate of addition then decreases in an amount to reach the minimum value after not more than 20 minutes and from then on continuously increases again in amount and finally, in conformity with the time required during the exhaustion phase for the addition of alkali, reaches its maximum value.

50

3. The process as claimed in at least one of claims 1 to 2, wherein the rate of addition for the amounts of alkali remains constant for a certain portion of the period of the exhaustion phase envisaged for the addition of alkali and then incrementally changes to quantitatively reduced or increased values per unit time.

55

4. The process as claimed in at least one of claims 1 to 3, wherein the addition of alkali is automatically program-controlled.
- 5 5. The process as claimed in at least one of claims 1 to 4, wherein the addition of alkali takes place at constant temperature.
6. The process as claimed in at least one of claims 1 to 5, wherein the reactive dyes used are those which have a reactive attachment system of the β -sulfatoethylsulfonyl or vinylsulfonyl type.
- 10 7. The process as claimed in at least one of claims 1 to 6, wherein the textile material which contains cellulose fibers is present as a mixture with polyester, acrylic or polyamide fibers or with silk.

Revendications

- 15 1. Procédé pour teindre, de façon unie ou uniforme, de la matière textile en des fils cellulosiques dans un milieu aqueux, à l'aide de colorants réactifs pouvant être fixés avec une matière alcaline, selon la technique de teinture par extraction et épuisement, procédé dans lequel la quantité de matière alcaline nécessaire pour la fixation du colorant est introduite progressivement de façon dosée, en un intervalle prédéterminé de temps pendant la phase d'extraction et d'épuisement du bain selon un mode
20 d'addition de quantité prédéterminée par unité de temps que l'on ajoute au bain de teinture contenant la matière à teindre, au moins un tel colorant ainsi qu'éventuellement tous les autres additifs, mais ne contenant encore pas de substance alcaline de fixation, procédé caractérisé en ce que l'addition de la substance alcaline a lieu selon une fonction parabolique, et l'on commence l'addition en continu ou par étapes, d'au moins 1/400 ème de la quantité totale de la substance alcaline , puis l'on diminue
25 progressivement le débit d'addition de ces quantités de la matière alcaline et l'on tend vers une valeur minimale voisine de 0 ou égale à 0 puis finalement, par l'introduction en continu ou par étapes de quantités supplémentaires qui augmentent par unité de temps dans le liquide du bain, on augmente à nouveau le débit d'addition jusqu'à avoir ajouté ,pendant la phase d'extraction et d'épuisement du bain, la quantité de matière alcaline nécessaire au total pour la fixation des colorants réactifs en cause.
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cadre de l'addition dosée de la substance alcaline, on commence à effectuer l'addition à un premier débit représentant 1/15ème à 1/400ème, avantageusement 1/15ème à 1/73ème, de la quantité totale de la matière alcaline nécessaire pour fixer le colorant, puis le débit d'addition diminue et après 20 minutes au maximum, on atteint la
35 valeur minimale, et, à partir de là, on continue encore à ajouter des quantités croissantes et, en correspondance avec l'écoulement du temps prévu pour la phase d'extraction du bain, l'addition de la substance alcaline atteint finalement sa valeur maximale.
- 40 3. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le débit d'addition des quantités de la matière alcaline demeure constant pendant une certaine fraction de la durée de la phase d'extraction et d'épuisement prévue pour l'addition dosée de la matière alcaline, puis l'on passe par étapes à l'addition de quantité réduite ou de valeurs élevées par unité de temps.
- 45 4. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'addition dosée de la matière alcaline a lieu automatiquement avec une commande selon un programme.
5. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérise en ce que l'addition dosée de la matière alcaline a lieu à température constante.
- 50 6. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il s'agit pour les colorants réactifs que l'on utilise, de ceux comportant comme groupe réactif d'ancrage un groupe de type β -sulfatoéthylsulfone ou de type vinylsulfone.
- 55 7. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matière textile comportant des fibres cellulosiques est présente sous forme d'un mélange de ces fibres cellulosiques avec des fibres de polyester, de polyacrylonitrile, de polyamide ou de la soie.