(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 699 797 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.04.2003 Patentblatt 2003/15

(51) Int Cl.[7]: **D06P 1/30**, D06P 3/60

(21) Anmeldenummer: **95810536.3**

(22) Anmeldetag: **30.08.1995**

(54) **Ausziehfärbeverfahren für Schwefelfarbstoffe**

Process for dyeing by the exhaust method, with sulphur dyes

Procédé de teinture par épuisement pour des colorants au soufre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI PT

(30) Priorität: **01.09.1994 US 299763**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.1996 Patentblatt 1996/10

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Road Town, Tortola (VG)

(72) Erfinder: **Carlough, Mark Stuart**
Concord, NC 28025 (US)

(74) Vertreter: **D'haemer, Jan Constant et al**
Clariant International Ltd.,
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz 1 (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 215 678
US-A- 4 801 303
US-A- 4 917 706
US-A- 5 234 465

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E24, AN 85-059887 XP002055427 & JP 60 017 185 A (USA T) , 29.Januar 1985**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8611 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F06, AN 86-071444 XP002055428 & JP 60 119 285 A (KIMURA K) , 26.Juni 1985**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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).

EP 0 699 797 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Ausziehfärbeverfahren zur Färbung von cellulosehaltigem Fasermaterial.

[0002] Wie seit vielen Jahren bekannt, werden Schwefelfarbstoffe vorteilhaft zum Färben und/oder Bedrucken von Cellulosefasermaterial und/oder cellulosehaltigen Textilfasergemischen verwendet. In üblichen Färbeverfahren werden die Schwefelfarbstoffe in wasserlöslicher (vor)reduzierter Form, d.h. in Leukoform appliziert und werden in einer Vielfalt von Methoden auf die Cellulosefaser aufgetragen und dann oxydiert um eine Farbentwicklung und/oder ein Echtheitsniveau des gefärbten Cellulosesubstrates zu erzielen.

[0003] In der DE-A-4215678 ist eine Ausziehfärbung in einer Flotte beschrieben, die einen reduzierenden Zucker (Glukose, Dextrose) als Reduktionsmittel enthält, und worin der Farbstoff in Leukoform zugegeben wird. In der US-A-4917706 werden flüssige, konzentrierte, salzarme Leukoschwefelfarbstoffpräparate beschrieben, die mit einem reduzierenden Zucker (meistens Glukose) reduziert worden sind. In der US-A-5234465 sind mehrere Reduktionsmittel beschrieben, die beim Färben mit Schwefelfarbstoffen bekanntlich eingesetzt werden. Reduktionsmittel, die üblicherweise zur Applikation von Schwefelfarbstoffen eingesetzt werden, sind insbesondere: Natriumhydrogensulfid, Natriumsulfid und Natriumpolysulfide. So sind z.B. in den Japanischen Kokais 60-17185 und 60-119285 und im US-Patent 4082502 solche Färbeverfahren beschrieben, in welchen Schwefelfarbstoffe mit Sulfid reduziert werden, wobei die Färbungen in geschlossenen Apparaturen durchgeführt werden, und zwar in den Japanischen Kokais 60-17185 und 60-119285 mit Zufuhr von Stickstoff oder einem Edelgas und im US-Patent 4082502 unter HT-Bedingungen mit Dampfzufuhr. Weitere chemische Reduktionsmittel die keine Sulfidionen enthalten (d.h. "sulfidfreie" Reduktionsmittel), die zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen bekannt sind, umfassen: Natriumborhydrid, Formamidinsulfinsäure, Glyceraldehyd, Hydroxyaceton, Hydroxylaminsulfat, Ligninsulfonate, Natriumformaldehydsulfoxylat, Natriumhydrosulfit, Thioglycolsäure und verschiedene reduzierende Zuckerarten. Obzwar sie wirksam sind, weisen diese Reduktionsmittel bekanntlich bestimmte Nachteile auf. Z.B. obwohl Sulfide bekanntlich wirksame Reduktionsmittel sind, die auf Luftoxydation ziemlich unempfindlich sind, können sie in bezug auf Sicherheit, üblen Geruch und Abfallentsorgung bedenklich sein. Die Verwendung von sulfidfreien Reduktionsmitteln bietet anderseits den Vorteil, daß sie nicht die gleichen umweltbezogenen Bedenken und geeignete Abfallentsorgung wie sulfidhaltige Reduktionsmittel verursachen, aber sie sind in ihrer Einsetzbarkeit weitgehend beschränkt wegen der Unbeständigkeit ihrer entsprechender Reduktionsflotten gegen Oxydation in Gegenwart von Luftsauerstoff. Dies ist besonders der Fall für andere Schwefelfarbstoffe als schwarze Schwefelfarbstoffe. Außerdem, bei der Verwendung von besonderen Färbeapparaten insbesondere Haspelkufen und Düsenfärbeapparaten, in welchen wegen der Art der Beförderung des zu färbenden Textilmaterials darin, welches anhaftende Luft (und folglich Sauerstoff) mitreißt, ist die Verwendung solcher sulfidfreier Reduktionsmittel meistens erfolglos außer in einem bestimmten Ausmaß, wenn der verwendete Farbstoff ein schwarzer Schwefelfarbstoff ist.

[0004] Deshalb ist es u.A. Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zum Färben von Cellulosefasermaterialien und Cellulosemischfasermaterialien zu beschaffen, in welchem ein oder mehrere Schwefelfarbstoffe verwendet werden und ein oder mehrere sulfidfreie Reduktionsmittel eingesetzt werden, besonders bei Verwendung von nicht-schwarzen Schwefelfarbstoffen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Fasermaterial mit einem Schwefelfarbstoff nach dem Ausziehverfahren gemäß Anspruch 1.

[0006] Als Atmosphäre mit verringertem Sauerstoffgehalt ist hier eine solche Atmosphäre gemeint, worin der Sauerstoffgehalt nicht mehr als 12 Volumen-% Sauerstoff, vorzugsweise nicht mehr als 10 Volumen-% beträgt.

[0007] Als cellulosehaltiges Fasermaterial ist ein Substrat gemeint, das Cellulosefasern enthält und gegebenenfalls andere Fasern als Cellulosefasern enthalten kann, welche mit den Cellulosefasern gemischt sein können, und ist vorzugsweise Textilmaterial. Als andere Fasern als Cellulosefasern kommen halbsynthetische und vollsynthetische polymere Fasermaterialien in Betracht, insbesondere Celluloseacetate, Polyamide (auch Aramide), Polyester, Polyolefine, Polyacrylnitrile sowie auch andere die im Fachgebiet als geeignet zur Bildung von Fasergemischen mit Cellulosefasern bekannt sind. Die Fasern können in einer beliebigen üblichen Bearbeitungsform vorliegen, insbesondere als lose Fasern, Fäden, Garne oder Halbfertigprodukte, vornehmlich in Form von gezwirnten Garn- oder Fasersträngen oder -docken, Garnspulen, Gewirke oder Gewebe, oder auch Fertigprodukte wie Kleidungsstücke. Das Fasermaterial, insbesondere das Textilmaterial, enthält vorteilhaft mindestens 15 Gew.-% Cellulosefasern, vornehmlich mindestens 40 Gew.-%, d.h. 40-100 Gew.-% Cellulosefasern.

[0008] Als Schwefelfarbstoffe (S) die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, kommen solche in Betracht, die entweder in nicht-reduzierter Form (S_1) zur nachträglichen Reduktion durch sulfidfreie Reduktionsmittel für Schwefelfarbstoffe im Färbebad eingesetzt werden, oder (vor)reduzierte Schwefelfarbstoffe (S_2) insbesondere als flüssige konzentrierte Präparate, welche meistens wäßrige alkalische Lösungen sind, die alkalilösliche Leukoschwefelfarbstoffthiolate enthalten, oder als trockene Farbstoffpräparate. Als (vor)reduzierte Schwefelfarbstoffe (S_2) sind insbesondere (vor)redu-

zierte Schwefelfarbstoffe (S_2') gemeint, welche in teilweise reduzierter Form vorliegen, die ausreichend ist, damit sie in alkalischer Lösung leicht löslich seien und die gewünschtenfalls zur Applikation weiterreduziert werden können, sowie weiter oder voll reduzierte Schwefelfarbstoffe (S_2"), welche in alkalischen Lösungen leicht löslich sind und unmittelbar zur Applikation eingesetzt werden können. Sowohl (S_2') als auch (S_2") sind im Begriff "Leukoschwefelfarbstoffe" enthalten. Thiosulfonatschwefelfarbstoffe (Bunte Salze) (S_3) können auch erfindungsgemäß eingesetzt werden. Die Farbstoffe (S_A), welche mindestens teilweise in der alkalischen Färbeflotte gelöst sind, sind alkalilösliche Formen von Schwefelfarbstoffen, wie Bunte Salze (S_3), vorresduzierte Schwefelfarbstoffe (S_2'), weiterreduzierte Schwefelfarbstoffe (S_2") oder alkalilösliche Thionierungsprodukte (S_1"). Wenn der Farbstoff sich in nichtlöslicher Form (S_1') befindet, entsteht eine lösliche Form davon im (R)-haltigen Färbebad; im Färbebad werden die gelösten Farbstoffe (S_A) erforderlichenfalls oder gewünschtenfalls zu einer reduzierten Form (S_A') reduziert, die zum Färben geeignet ist und welche insbesondere (S_2) und mindestens teilweise reduzierte Formen von (S_3), d.h. (S_3'), umfaßt.

[0009] Als Schwefelfarbstoffe (S), welche im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, kommen beispielsweise diejenigen der folgenden "Colour Index"-Bezeichnungen in Betracht ("C.I." steht für "Colour Index"):

C.I. Sulphur Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 20 und 23, C.I. Leuco Sulphur Yellow 2, 4, 7, 9, 12, 15, 17, 18, 21, 22 und 23 und C.I. Solubilized Sulphur Yellow 2, 4, 5, 19, 20 und 23;

C.I. Sulphur Orange 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8, C.I. Leuco Sulphur Orange 1, 3, 5 und 9 und C.I. Solubilized Sulphur Orange 1, 3, 5, 6, 7 und 8;

C.I. Sulphur Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 13, C.I. Leuco Sulphur Red 1, 4, 5, 6, 11 und 14 und C.I. Solubilized Sulphur Red 3, 6, 7, 11 und 13;

C.I. Sulphur Violet 1, 2, 3, 4 und 5, C.I. Leuco Sulphur Violet 1 und 3 und C.I. Solubilized Sulphur Violet 1;

C.I. Sulphur Blue 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 und 19, C.I. Leuco Sulphur Blue 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 13, 15 und 20 und C.I. Solubilized Sulphur Blue 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 13 und 15 ;

C.I. Sulphur Green 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8:1, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32 und 33, C.I. Leuco Sulphur Green 1, 2, 3, 4, 7, 11, 16, 30, 34, 35, 36 und 37 und C.I. Solubilized Sulphur Green 1, 2, 3, 6, 7, 9, 19, 26 und 27;

C.I. Sulphur Brown 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 14:1, 15, 15:1, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 50, 53:1, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 93 und 94, C.L Leuco Sulphur Brown 1, 3, 4, 5, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 21, 23, 26, 31, 37, 43, 44, 81, 82, 86, 87, 90, 91, 92, 93, 94, 95 und 96 und C.L Solubilized Sulphur Brown 1, 4, 5, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 21, 26, 28, 31, 51, 52, 56, 60, 75, 80 und 83;

C.I. Sulphur Black 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 und 17, C.I. Leuco Sulphur Black 1, 2, 6, 9, 10, 11 und 18 und C.I. Solubilized Sulphur Black 1, 2, 5, 7 und 11.

[0010] Eine vollständigere und ausführlichere Aufstellung der obengenannten Farbstoffe ist im Colour Index, 3. Ausgabe (Society of Dyers and Colourists, London, GB) und in den Ergänzungswerken dazu enthalten.

[0011] Besondere Schwefelfarbstoffnuancen, für die das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist, umfassen gelbe, orange, rote, violette, blaue, grüne und braune Nuancen und Kombinationen davon, wobei blaue (auch marineblaue) Farbstoffe besonders bevorzugt sind.

[0012] Erfindungsgemäß wird ein schwefelfreies Reduktionsmittel (R) in der Färbeflotte eingesetzt; es kann verwendet werden um einen in der Färbeflotte vorhandenen Schwefelfarbstoff (S_1) oder (S_3) oder einen vorreduzierten Farbstoff (S_2') zu reduzieren oder um den reduzierten Zustand (Leukoform) eines (vor)reduzierten Farbstoffes (S_2) zu erhalten.

[0013] Die Farbstoffe (S) können in handelsüblicher Form eingesetzt werden: die löslichen reduzierten oder vorreduzierten Farbstoffe, d.h. Leukoschwefelfarbstoffe (S_2), können insbesondere in handelsüblichen Formen eingesetzt werden, welche gegebenenfalls übriges Reduktionsmittel aus deren Herstellung enthalten können und, besonders in flüssiger Form, erforderlichenfalls oder gewünschtenfalls zusätzliches Reduktionsmittel enthalten können, um die reduzierte Form gegen den oxydierenden Einfluß der Umgebungsluft zu stabilisieren.

[0014] Es ist von Vorteil, insbesondere aus ökologischen Gründen, daß der Sulfidgehalt von (S) so niedrig wie möglich sei, vorzugsweise < 3 %, besonders bevorzugt < 0,1 %, bezogen auf das Trockengewicht des Farbstoffes.

[0015] Als geeignete sulfidfreie Reduktionsmittel (R) kommen erfindungsgemäß reduzierende Zucker, Hydroxyaceton oder Glyceraklehyd in Betracht Besonders bevorzugt sind reduzierende Zucker.

[0016] Besondere Vorteile, die mit der Verwendung der sulfidfreien Reduktionsmittel (R) erfindungsgemäß einhergehen, und besonders der bevorzugten, vor allem der reduzierenden Zucker, zur Reduktion der Schwefelfarbstoffe, umfassen: ein sichereres Chemikaliensystem wegen der herabgesetzten Wahrscheinlichkeit der Entstehung von gefährlichem Schwefelwasserstoffgas, wenn die Färbeflotte sauergestellt wird, im Ver-

gleich zu Sulfidreduktionsmittel; verminderte Umweltbedenken in bezug auf Abfallentsorgung, da die sulfidfreien Reduktionsmittel (R), und vornehmlich die bevorzugten, vor allem die reduzierenden Zucker, biologisch leicht abbaubar sind, sowie das Wegfallen der Bildung von üblen Gerüchen aus der wäßrigen Schwefelfarbstoff-Flotte.

[0017] Eine bevorzugte Gruppe von sulfidfreien Reduktionsmitteln beinhaltet also reduzierende Zucker, welche im erfindungsgemäßen Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen (S_1) und auch (S_3) oder (S_2') zu ihren reduzierten Formen besonders wirksam sind, und folglich zum Färben von Cellulosefasermaterial oder Cellulosefasergemischen besonders geeignet sind. Als wirksame reduzierende Zucker sind solche gemeint, die fähig sind die Fehling'sche Lösung zu reduzieren und umfassen eine Vielfalt an Kohlehydraten, insbesondere Mono- und Oligosaccharide, wovon einige in der Fachwelt bereits bekannt sind. Als brauchbare reduzierende Zucker kommen insbesondere diejenigen in Betracht, die als Aldo- und/oder Keto-triose, -tetrose, -pentose und -hexose bezeichnet werden, sind aber nicht darauf beschränkt. Beispiele solcher reduzierender Zucker sind Fructose, Galactose, Glukose, Mannose, Maltose und Lactose; weitere reduzierende Zucker, die fähig sind, die Fehling'sche Lösung und folglich auch einen Schwefelfarbstoff zu seiner (vor)reduzierten Form zu reduzieren, können auch eingesetzt werden.

[0018] Natriumhydrosulfit, auch bekannt als Natriumdithionit ist im Fachgebiet bekannt als Reduktionsmittel für Küpenfarbstoffe (Vat Dyes, wie im Colour Index definiert), aber die Verwendung davon in üblichen Schwefelfarbstoff-Flotten führt zu den beobachteten Schwierigkeiten in der Kontrolle des Reduktionsgrades des Schwefelfarbstoffes, so daß diese Methode keine allgemeine Aufnahme in der Fachwelt findet. Eine Überreduktion mancher Schwefelfarbstoffe führt zur Vernichtung des Farbstoffchromophoren, während eine Unterreduktion das reduzierte Färbebad gegen Luftoxydation unbeständig macht, was zu "bronzierten" Färbungen führen kann; beide dieser Nachteile führen zu Nuancenvariationen und Abweichungen, die im schlußendlich gefärbten Produkt gegenüber dem erwarteten Muster beobachtet werden. Diese Nachteile werden erfindungsgemäß behoben.

[0019] Thioharnstoffdioxyd, auch Formamidinsulfinsäure genannt, ist auch ein in der Fachwelt bekanntes brauchbares Reduktionsmittel für Küpenfarbstoffe, findet aber ebenfalls keine allgemeine Abnahme in der Verwendung für die Applikation von Schwefelfarbstoffen, wegen der gleichen Schwierigkeiten, die oben für Natriumhydrosulfit genannt sind u.zw. die ungleichmäßige Reduktion von Schwefelfarbstoffen. Diese Nachteile werden erfindungsgemäß behoben.

[0020] Die Färbung wird zweckmäßig unter alkalischen Bedingungen durchgeführt, vorteilhaft bei pH-Werten $\geq$ 10, insbesondere im Bereich von 10 bis 14, vorzugsweise 10,5 bis 13, besonders bevorzugt 11 bis 12,5. Die Flottenlänge kann in einem beliebigen Bereich schwanken, wie er geeignet ist für Färbeverfahren in geschlossenen Gefäßen, insbesondere in Haspelkufen oder Düsenfärbemaschinen, und liegt vorteilhaft im Bereich von 1:4 bis 1:20, vorzugsweise 1:6 bis 1:12, besonders bevorzugt 1:8 bis 1:10. Die Konzentration an (R) kann in Abhängigkeit der verwendeten Art, Menge und Konzentration des Farbstoffes und der Art von (R) gewählt werden und kann außerdem in Abhängigkeit der Art des Substrates und der besonderen Färbemethode variieren. Das Reduktionsmittel (R) wird zweckmäßig in einer solchen Menge eingesetzt, die geeignet ist, einen Schwefelfarbstoff, insbesondere (S_1) und auch (S_3) oder (S_2'), auf geeignete Weise zu seiner reduzierten Form unter den verwendeten Färbebedingungen zu reduzieren und/oder den reduzierten Zustand eines (vor)reduzierten Schwefelfarbstoffes, insbesondere (S_2), zu erhalten. Vorteilhaft liegt die Konzentration des Reduktionsmittels (R) im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Substrates. Auch die Färbetemperatur kann in Abhängigkeit der Färbemethode und des Färbeapparates variieren und liegt vorteilhaft im Bereich von 35 bis 130°C, vornehmlich 45 bis 105°C, vorzugsweise 60 bis 100°C.

[0021] Konzentrationen von 1 bis 10 g/l reduzierenden Zucker, z.B. Glukose, sind bevorzugt, um eine Reduktion bei Färbetemperaturen im Bereich von 70 bis 130°C zu erzielen, wobei der Schwefelfarbstoff in einer solchen Konzentration vorliegt, wie sie durch die Färbebedingungen und die gewünschte Färbungstiefe und -nuance erforderlich ist.

[0022] Die geeignete oder bevorzugte Menge an (R) ist im wesentlichen von der Art und Menge an (S) abhängig und lieget beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l, bezogen auf das Volumen der Färbeflotte. Auch wenn der Farbstoff (S) in (vor)reduzierter Form (S_2) eingesetzt wird, muß eine gewisse Menge an (R) in der Flotte anwesend sein, vorzugsweise 0,5 bis 5 g/l, auch je nach Art des Substrates und Menge an eingefangener Luft, die durch und im Substrat mitbefördert wird, und um nicht-oxydierte Bedingungen während des Färbens aufrecht zu erhalten. Die Menge an Reduktionsmittel (R), welche gegebenenfalls in einer Handelsform von (S_2) vorhanden sein kann, kann dabei auch mitberechnet werden. Das Verfahren kann für beliebige Färbeverfahren verwendet werden, in welchen mit Schwefelfarbstoffen unter Verwendung von sulfidfreien Reduktionsmitteln oder, wenn der Farbstoff bereits ein Reduktionsmittel (R) enthält, auch in Abwesenheit von zugesetztem Reduktionsmittel gefärbt wird. So wird z.B. im Falle einer nicht-reduzierten Form eines Schwefelfarbstoffes (S_1) oder (S_3) ein sulfidfreies Reduktionsmittel (R) eingesetzt, während im Falle einer (vor)reduzierten Form eines Schwefelfarbstoffes (S_2), wie oben angegeben, die Anwesenheit eines zugesetzten Reduktionsmittels (R) nicht unbedingt erforderlich ist. Diese Verfah-

ren werden zweckmäßig in wäßrigen alkalischen Färbeflotten durchgeführt.

[0023] Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Reduktionsmittel (R) in Gegenwart eines chelatbildenden Mittels (C), insbesondere eines erschöpfend carboxymethylierten Abkömmlings einer niedrigen Aminoverbindung eingesetzt, wie Äthylendiamintetraessigsäure oder Diäthylentriaminpentaessigsäure oder Nitrilotriessigsäure, vorzugsweise in Alkalimetallsalzform, z.B. in einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% (C) bezogen auf das Trockengewicht des Substrates, z.B. im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% (C) bezogen auf das Gewicht von (R). Wenn ein Leukoschwefelfarbstoff (S_2) in der Form eines konzentrierten (R)-haltigen Präparates eingesetzt wird, kann ein . chelierendes Mittel (C) auch bereits in solch einem Präparat enthalten sein, welches vorzugsweise alkalisch ist, z.B. in einer Konzentration von 3 bis 40 Gewichtsteilen (C) pro 100 Gewichtsteile (S_2). In diesen konzentrierten Präparaten ist der Gehalt an (S_2) vorzugsweise ≥ 8,5 Gew.%, vornehmlich ≥ 12 Gew.-%; sie können wäßrig oder trocken sein und sind vorzugsweise alkalisch

[0024] Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulosefaser mit einer Schwefelfarbstoff-Färbeflotte in Gegenwart eines sulfidfreien Reduktionsmittels (R) und in Gegenwart eines Inertgases in Berührung bringt, wobei das Inertgas zur Bildung einer Inertgasatmosphäre oder/und zum Ausspülen der Atmosphäre, die mit der Färbeflotte in Berührung ist, eingesetzt werden kann. Während der Ausziehphase wird das Inertgas zur Erhaltung der Inertgasatmosphäre oberhalb oder in Berührung mit der Färbeflotte verwendet, so daß innerhalb des Färbeapparates eine inerte Atmosphäre erhalten wird. Nach einer anderen Ausführungsform wird in der ersten Stufe unter Vakuum oder reduziertem Druck verfahren. Nach einer weiteren Verfahrensvariante wird die erste Stufe des Färbeverfahrens nach oder anschließend an ein Ausspülen der Atmosphäre mit Dampf und Einleiten eines anderen Inertgases durchgeführt, welches dann zur Erhaltung der Inertgasatmosphäre innerhalb des Färbeapparates verwendet wird. Das hier beschriebene Verfahren ist besonders in Haspelkufen und Düsenfärbeapparaten von Vorteil.

[0025] Als inerte Gase, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, kommen insbesondere eines oder mehrere der folgenden in Betracht: Edelgase (vorzugsweise Argon), Stickstoff oder Wasserdampf und gegebenenfalls Kohlenstoffdioxyd. Als inerte Gase werden insbesondere solche verstanden, die nicht dazu neigen, in der Färbeflotte, die im Färbeapparat enthalten ist, mit dem reduzierten Schwefelfarbstoff zu reagieren, insbesondere ihn zu oxydieren, und die dazu fähig sind, die Menge an Sauerstoff, die in der im Gefäß eingefangenen Atmosphäre enthalten ist, zu den oben-angegebenen Werten wirksam herabzusetzen. Vorteilhaft ist das Inertgas Stickstoff, ein Edelgas oder Kohlenstoffdioxyd, vorzugsweise Stickstoff oder ein Edelgas, besonders bevorzugt Stickstoff.

[0026] Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zu färbende Substrat in einem üblichen Färbeapparat geladen, worin das innere Volumen, das nicht durch Flüssigkeit gefüllt ist, d.h. die "eingefangene Atmosphäre" oder einfach "Atmosphäre", erst mit einem inerten Gas ausgespült wird, um die Menge an Sauerstoff, die in der eingefangenen Atmosphäre enthalten ist, auf nicht mehr als 12 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Vol.-%, insbesondere nicht mehr als 7 Vol.-% herabzusetzen. Eine Herabsetzung bis zu einer totalen Abwesenheit von Sauerstoff liegt innerhalb des Erfindungsbereiches, ist aber unnötig und teuer zu erzielen. Vorzugsweise liegt der Sauerstoffgehalt im Bereich von 0,5 bis 7,0 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 5,0 Vol.-%. Die angegebenen herabgesetzten Sauerstoffgehalte werden während der gesamten ersten Stufe des Färbevorganges, d.h. während des Auszugs des mindestens teilweise reduzierten und löslichen Farbstoffes (S_A') erhalten.

[0027] Zwei Kategorien von Färbeapparaten, in welchen das hier dargelegte Verfahren mit Vorteil eingesetzt wird, sind Düsenfärbeapparate und Haspelkufen-Färbeapparate. Der Grund, weshalb diese Apparate mit Vorteil verwendet werden, liegt in der Art in welcher das zu färbende Substrat gehandhabt wird: in beiden Apparaten wird das Substrat maschinell durch die Färbeflotte befördert und dann durch die eingefangene Atmosphäre innerhalb des Apparates befördert und dann wieder in und durch die Färbeflotte; und dieser Vorgang wird fortgeführt, bis eine genügende Färbung erzielt wird. Diese wiederholte maschinelle Beförderung durch die eingefangene Atmosphäre und dann durch die Färbeflotte usw. ist eine Ursache, weshalb der Gasgehalt der eingefangenen Atmosphäre durch das Mitbefördern von im Substrat eingefangenem Gas in die Flotte eingeführt wird. Diese Erscheinung ist dem Fachmann verständlich und ist ein hauptsächliches Mittel, durch welches mitgeführter atmosphärischer Sauerstoff in die wäßrige Schwefelfarbstoff-Färbeflottenzusammensetzung eingeführt werden kann. Während dies nicht unbedingt von Nachteil ist, wenn die Schwefelfarbstoff-Färbeflotte eine solche ist, in welcher Sulfid als Reduktionsmittel verwendet wird, hat sich herausgestellt, daß das Gegenteil der Fall ist, wenn ein sulfidfreies Reduktionsmittel in Gegenwart von Luft mit nichtherabgesetztem Sauerstoffgehalt verwendet wird.

[0028] Nach einer weiteren Ausführungsform kann auch Wasserdampf als Ausspülmittel verwendet werden. Der Dampf kann ungesättigt, gesättigt oder übersättigt sein, ist aber vorzugsweise ungesättigter oder gesättigter Dampf, und der Dampfdruck sollte ausreichend sein, um die eingefangene Atmosphäre aus dem Färbeapparat auszuführen und sie auszuspülen. Nachdem der Dampf die Atmosphäre innerhalb des Färbe-

apparates bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes ausgespült hat, kühlt er im allgemeinen ab und kondensiert, so daß Vakuumbedingungen oder Bedingungen eines reduzierten Druckes (d.h. weniger als eine Atmosphäre, d.h. < 0,98 bar) innerhalb des Färbeapparates entstehen, welche Bedingungen erwünscht oder unerwünscht sein können.

[0029] Nach der Wasserdampfkondensierung innerhalb des Färbeapparates kann eine Menge an Inertgas in den Färbeapparat eingeleitet werden, um eine Inertgasatmosphäre darin zu bilden.

[0030] Nach einer anderen weiteren Ausführungsform der Erfindung kann der Färbeapparat mit einem Vakuumsaugapparat, wie z.B. eine Vakuumpumpe, verbunden werden, wodurch die eingefangene Atmosphäre des Färbegefäßes bei vermindertem Druck oder Vakuum geführt wird. Die Verwendung solch eines Vakuumapparates kann den Vorteil bieten, daß ein regelmäßiger Inertgasfluß von der Gaszuspeisung durch das nicht durch Flüssigkeit besetzte Innenvolumen des Gefäßes und hinaus durch den Vakuumsaugapparat eingehalten werden kann. Da diese Methode ein regelmäßiges Durchfegen von Inertgas durch die Färbemaschine erfordert, bietet sie den weiteren Vorteil, daß allfälliger atmosphärischer Sauerstoff, der in das innere der Apparatur eindringen kann, wenn die Apparatur nicht einwandfrei luftdicht geschlossen ist, auch ausgesogen wird und nicht zurückgehalten wird. Der Betriebsdruck einer solchen Vakuumapparatur kann bei einem beliebigen Druck liegen, welcher zur Erzielung der obigen Wirkungen geeignet ist, vorzugsweise bei einem Druck, der leicht unterhalb des Einlaßdruckes des Inertgases liegt, welcher in die Färbeapparatur eingespeist wird.

[0031] Nach einer noch weiteren Ausführungsform kann der Vakuumapparat alleine eingesetzt werden, ohne ein gleichzeitiges Zuspeisen von Inertgas, u.zw. so, daß das vorher in die Färbeapparatur gegebene Inertgas langsam ausgesogen wird, und ein herabgesetzter Druck im nicht durch Flüssigkeit besetzten Innenraum der Färbeapparatur entsteht.

[0032] Weitere Färbehilfsmittel können gewünschtenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, insbesondere Netzmittel, Entschäumer, Entlüftungsmittel, wasserlösliche Mineralsalze (vorzugsweise Natriumsulfat oder -chlorid) und - zur Einstellung des pH-Wertes auf den gewünschten Wert - Basen (z.B. Alkalimetallhydroxyde oder -carbonate) oder Säuren (insbesondere niedrigmolekulare aliphatische Carbonsäuren, z.B. mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Essigsäure), wie an sich in Färbungen üblich. Die Konzentration an zugesetzten löslichen Mineralsalzen (insbesondere als Ausziehhilfsmittel) können bei einem sehr niedrigen Niveau gehalten werden, Z.B. ≦30 g/l (0 bis 30 g/l) bezogen auf die Färbeflotte.

[0033] Vorzugsweise wird die erste Stufe (Ausziehphase) des Färbeverfahrens mit einer Ausspülung der Flotte abgeschlossen, welche vorteilhaft durchgeführt wird, solange die Atmosphäre herabgeseten Sauerstoffgehaltes noch erhalten ist. Besonders bevorzugt wird solange mit Wasser gespült, bis die Spülflotte klar ist.

[0034] Nach Beendigung der Ausziehphase werden die behandelten Substrate in einer zweiten Phase einer oxydativen Behandlung unterworfen, insbesondere mit einem Oxydationsmittel (B). In dieser zweiten Stufe, welche vorteilhaft unter sauren Bedingungen durchgeführt wird, wird der Farbstoff auf dem Substrat oxydiert, insbesondere um Farbentwicklung und ein Echtheitsniveau zu erzielen.

[0035] Als (B) können beliebige Oxydationsmittel eingesetzt werden, wie sie an sich üblicherweise für Schwefelfarbstoffe verwendbar sind, z.B. eine gasförmige Form von Sauerstoff (Sauerstoff, Ozon, Luft oder mit Sauerstoff und/oder Ozon angereicherte Luft oder ein Gemisch von inertem Gas und Sauerstoff und/oder Ozon), Wasserstoffperoxyd oder vorzugsweise ein oxydierendes Salz, z.B. Natrium- oder Kaliumperborat, -percarbonat, -bichromat, -chlorat, -iodat oder -bromat, letztere vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Aktivators, wie z.B. Alkalimetallmetavanadat; darunter ist das Bromat besonders bevorzugt, insbesondere in Gegenwart von Natrium- oder Kaliummetavanadat.

[0036] Für die zweite Stufe, d.h. für die oxydative Stufe, kann die Atmosphäre von herabgesetztem Sauerstoffniveau der ersten Stufe, entlastet oder auf ein höheres Sauerstoffniveau eingestellt werden, vorteilhaft > 12 Vol.-%, vorzugsweise > 15 Vol.-%, besonders bevorzugt > 18 Vol.-%, z.B. bis zu 21 Vol.-% oder auch höher. Dies wird vorteilhaft durch Einleiten einer gasförmigen Form von Sauerstoff, wie oben beschrieben, erreicht, z. B. durch Entlasten eines vorgängigen Vakuums oder vermindertem Druckes oder durch Ventilieren der hochinerten Atmosphäre der ersten Stufe oder durch Einleiten einer gasförmigen Form von Sauerstoff bei Überdruck, z.B. zwischen 0,1 und 2 bar, z.B. wenn das reduzierende Färbebad abgelassen wird und/oder gegebenenfalls nach der oben erwähnten Ausspülung der Flotte. Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Erhöhung des Sauerstoffniveaus vor der zweiten Stufe durch Einleiten von Luft, vorteilhaft bei einem Überdruck im Bereich von 0,2 bis 1,5 bar, vorzugsweise 0,4 bis 1 bar. Die Oxydation mit dem gelösten Oxydationsmittel in Gegenwart von diesem "Luftkissen" ist besonders vorteilhaft und führt zu Färbungen optimaler Ausbeute und Echtheiten.

[0037] Das Oxydationsbad enthält zweckmäßig eine wirksame Menge an Oxydationsmittel (B), welches vorzugsweise ein oxydierendes Salz (B,) ist, vorteilhaft im Bereich von 0,2 bis 12 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 5 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 2 g/l, bezogen auf das Flottenvolumen. Das Flottenverhältnis liegt vorteilhaft im gleichen Bereich wie in der ersten Stufe. Die Oxydation wird vorteilhaft unter milder Erwärmung durchgeführt, vorzugsweise im Temperaturbereich von 40 bis 75°C, besonders bevorzugt 49 bis 71°C, und bei einem pH im Bereich von 4 bis 6, vorzugsweise 4,5 bis 5,5.

[0038] Nach Beendigung der zweiten Stufe kann das oxydierte Färbegut gespült und neutralisiert werden, z. B. mit Natriumcarbonat, wie an sich üblich nach einer Schwefelfarbstoff-Färbung, und auf an sich übliche Weise fertiggestellt werden, z.B. durch Spülen, Trocknen und/oder gewünschtenfalls Ausrüsten in geeigneter Weise mit üblichen Ausrüstungsmitteln.

[0039] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sehr egale klare Färbungen hoher Ausbeute und Tiefe und hervorragender Echtheiten, z.B. Lichtechtheit, Naßechtheiten (insbesondere Waschechtheit und Abfärbeechtheit).

[0040] Zusätzlich zur Verwendung eines sulfidfreien Reduktionsmittels (R) führt das erfindungsgemäße Verfahren zu vielen Vorteilen, u.a.

a) das Wegfallen einer unerwünschten Oxydation des reduzierten Schwefelfarbstoffes im Färbebad welche auch als vorzeitige Farbstoffoxydation bezeichnet wird, was zu einer effizienteren und reproduzierbareren Führung des Färbeverfahrens führt, da das Reduktionsbad leichter zu kontrollieren ist, und weniger Bronzierung des Fabstoffes vorkommt;

b) unter den Färbebedingungen mit reduziertem Sauerstoffniveau gemäß vorliegender Vorschrift sind kleinere Flottenlängen möglich, welche einen erhöhten Farbstoffauszug ermöglichen und dadurch die allgemeine Leistung des Färbeverfahrens verbessern und die Menge an ausgezogener Flotte herabsetzten, die in den Ablauf zur Aufarbeitung oder Abwasserreinigung geleitet wird;

c) es sind niedrigere Konzentrationen an Salz bei kleineren Flottenlängen erforderlich, wodurch die Menge an Elektrolyten herabgesetzt wird, die in den Ablauf geleitet wird;

d) ein niedrigerer Verbrauch an Wasser und Energie, wegen der niedrigeren Flottenlängen die erfindungsgemäß möglich sind, setzt die allgemeinen Kosten des Färbeverfahrens herab und

e) wegen der Färbebedingungen unter herabgesetztem Sauerstoffniveau, die durch das Verfahren erreicht werden, werden niedrigere Mengen an chemischen Reduktionsmitteln erforderlich, um ein stabiles Reduktionsbad für die Applikation des Schwefelfarbstoffes zu erhalten [d.h. es wird ein stabiles Reduktionsbad unter Verwendung einer kleineren Menge an sulfidfreiem Reduktionsmittel (R) als unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne herabgesetztem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre erhalten], wodurch die Menge an chemischen Nebenprodukten, die in den Ablauf geleitet werden, auch herabgesetzt wird, und die Kosten der Farbstoffapplikation und weiter bis zur Abwasseraufarbeitung und -rückgewinnung herabgesetzt werden.

[0041] Zusätzlich zu den genannten Vorteilen, gestattet das erfindungsgemäße Verfahren die Applikation aller Schwefelfarbstoffnuancen auf Cellulosefasermaterial und/oder Cellulosemischfasermaterial in einem geschlossenen Gefäß, wie ein Düsenfärbeapparat oder eine Haspelkufe, besonders von anderen Schwefelfarbstoffen als schwarze Schwefelfarbstoffe. Weitere Vorteile, wenn auch nicht ausdrücklich beschrieben, werden dem Fachmann einleuchtend sein.

[0042] Beispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im folgenden beschrieben. Diese Beispiele sind zur Illustration der Erfindung gegeben und sind nicht als beschränkend für den Umfang der Erfindung gemeint.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0043] Eine Färbung eines textilen Substrates in einem Düsenfärbeapparat wird folgendermaßen durchgeführt: 500 g 100 %-iges Baumwolljersey werden in eine MATHIS Laboratory Jet Typ JFO Färbemaschine geladen. Die Färbemaschine wird dann mit 4500 g einer wäßrigen Lösung gefüllt, die 1 g Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz, 60 g Natriumcarbonat, 35 g Glukose und 175 g Natriumsulfat enthält. Diese Flotte wird dann auf 49°C erwärmt, während das Substrat durch die Maschine befördert wird. Während dieser Zeit, um die Atmosphäre zu inertisieren, wird Stickstoff in das Färbegefäß geladen, bis ein Überdruck von 0,6 bar erreicht ist und bei diesem Zeitpunkt wird das Gefäß entgast und mit Stickstoff wieder geladen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis 5 Stickstoffspülungen erfolgt sind, und dann wird der Druck im Gefäß entlastet, so daß die Färbung bei atmosphärischem Druck begonnen wird. Dann wird eine wäßrige Lösung, die 27 g C.I. Leuco Sulphur Black 1 enthält, über eine Meßpumpe in das Färbegefäß eingeführt. Die Färbemaschine wird dann bei einer Geschwindigkeit von 2,8°C/Min auf 93°C geheizt und für 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Düsenfärbemaschine wird dann auf 71°C abgekühlt und es wird mit Wasser im Überlauf gespült, bis die Färbeflotte klar ist. Dann werden 10 g einer wäßrigen Lösung, die 1,2 g Natriumbromat und 0,1 g Natriummetavanadat sowie 5 g Eisessig enthält, zugegeben und die Flotte wird dann auf 60°C geheizt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Flotte wird dann abgelassen und die Düsenfärbemaschine wieder mit Wasser gefüllt. Der Stoff wird für 5 Minuten gespült, die Flotte wird dann abgelassen und die Maschine neu mit Wasser gefüllt. Dieser Flotte werden 5 g Natriumcarbonat zugegeben und die Maschine wird auf 88°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine volle schwarze Färbung des Textilmaterials mit guter Egalität.

Beispiel C1

[0044] Der Färbevorgang wird unter identischen Bedingungen durchgeführt, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit der Ausnahme, daß das Inertisierverfahren über Stickstoffspülung weggelassen wird; es wurde nur eine mitteltiefe schwarze Färbung ungenügender Egalität erhalten.

Beispiel 2

[0045] Eine Färbung eines textilen Substrates wird in einem Düsenfärbeapparat wie folgt durchgeführt: 500 g 100 %-iges Baumwolljersey werden in eine MATHIS Laboratory Jet Typ JFO Färbemaschine geladen. Die Färbemaschine wird dann mit 4500 g einer wäßrigen Flotte, die 1 g Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz, 60 g Natriumcarbonat, 35 g Glukose und 175 g Natriumsulfat enthält, gefüllt. Dieses Behandlungsbad wird dann auf 49°C erwärmt, während das Substrat durch die Maschine geführt wird. Um die Atmosphäre zu inertisieren, wird während dieser Zeit Stickstoff in das Färbegefäß geladen bis ein Überdruck von 0,6 bar erreicht wird und bei diesem Zeitpunkt wird das Gefäß entgast und wieder mit Stickstoff geladen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis 5 Stickstoffspülungen erfolgt sind und der Druck im Gefäß entlastet ist, so daß die Färbung bei atmosphärischem Druck beginnt. Dann wird eine wäßrige Lösung, die 27 g C.I. Leuco Sulphur Blue 20 enthält, über eine Meßpumpe in das Färbegefäß gegeben. Die Färbemaschine wird dann bei einer Geschwindigkeit von 2,8°C/Min. auf 93°C erhitzt und 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Düsenfärbemaschine wird dann auf 71°C abgekühlt und es wird im Überlauf mit Wasser gespült, bis die Flotte klar ist. Dann werden 10 g einer wäßrigen Lösung, die 1,2 g Natriumbromat und 0,1 g Natriummetavanadat sowie 5 g Eisessig enthält, zugegeben und die Flotte wird anschließend auf 60°C erhitzt und 10 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Flotte wird dann abgelassen und der Düsenfärbeapparat mit Wasser wieder gefüllt. Der Stoff wird 5 Minuten gespült und die Maschine entleert und mit Wasser wieder gefüllt. Dieser Flotte werden 5 g Natriumcarbonat zugegeben und die Maschine wird dann auf 88°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine tiefe marineblaue Färbung von guter Egalität.

Beispiel C2

[0046] Der Färbevorgang wird unter identischen Bedingungen, wie im Beispiel 2 beschrieben, wiederholt, mit dem Unterschied, daß der Atmosphäreninertisierungsvorgang über die Stickstoffspülungen weggelassen wird; es wurde eine schwachblaue Färbung des Stoffes, von schlechter Egalität erhalten.

Beispiel 3

[0047] Eine Färbung eines textilen Substrates wird in einem Düsenfärbeapparat wie folgt durchgeführt: 500 g 100 %-iges Baumwolljersey werden in eine MATHIS Laboratory Jet Typ JFO Färbemaschine geladen. Die Färbemaschine wird dann mit 4500 g einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 g Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz, 60 g Natriumcarbonat, 35 g Glukose und 175 g Natriumsulfat, gefüllt. Diese Flotte wird dann auf 49°C erwärmt, während der Stoff durch die Maschine befördert wird. Während dieser Zeit wird, um die Atmosphäre zu inertisieren, Stickstoff in das Färbegefäß geladen, bis ein Überdruck von 0,6 bar erreicht ist, zu welchem Zeitpunkt das Gefäß entgast wird und mit Stickstoff wieder geladen wird. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis 5 Stickstoffspülungen durchgeführt worden sind und der Druck im Gefäß entlastet ist, so daß die Färbung bei atmosphärischem Druck begonnen wird. Dann wird über eine Meßpumpe eine wäßrige Lösung enthaltend 27 g C.I. Leuco Sulphur Blue 20 in das Färbegefäß gegeben. Die Färbemaschine wird dann bei einer Geschwindigkeit von 2,8°C/Min. auf 93°C erhitzt und für 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird die Düsenfärbemaschine auf 71°C abgekühlt und es wird im Überlauf mit Wasser gespült, bis die Flotte klar ist. Ein Luftkissen von 0,4 bis 1 bar Überdruck wird eingeführt und drei Mal wiederholt, um den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre innerhalb des Gefäßes auf ein Niveau > 15 Vol.-%, zwischen 15 und 21 Vol.-% zu erhöhen. 10 einer wäßrigen Lösung enthaltend 1,2 g Natriumbromat und 0,1 g Natriummetavanadat sowie 5 g Eisessig werden dann zugegeben und die Flotte wird danach auf 60°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Flotte wird dann abgelassen und der Düsenfärbeapparat mit Wasser wieder gefüllt. Der Stoff wird 5 Minuten gespült und dann wird die Flotte abgelassen und die Maschine mit Wasser wieder gefüllt. Zur dieser Flotte werden 5 g Natriumcarbonat zugegeben und die Maschine wird auf 88°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine tiefe marineblaue Färbung guter Egalität.

Beispiel 4

[0048] Eine Färbung eines textilen Substrates in einem Düsenfärbeapparat wird folgendermaßen durchgeführt: 500 g 100 %-iges Baumwollinterlock Jersey werden in eine MATHIS Laboratory Jet Typ JFO Färbemaschine geladen. Die Färbemaschine wird dann mit 4500 g einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 g Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz, 15 g Natriumcarbonat, 25 g Natriumhydroxyd 50 %-ig, 17,7 g Glukose und 100 g Natriumsulfat gefüllt. Diese Flotte wird dann auf 49°C erwärmt, während der Stoff durch die Maschine befördert wird. Während dieser Zeit wird Stickstoff in das Färbegefäß geladen, bis ein Überdruck von 0,6 bar erreicht ist und sodann wird das Gefäß entgast

und mit Stickstoff wieder geladen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis drei Stickstoffspülungen erfolgt sind und der Druck im Gefäß entlastet ist, so daß die Färbung bei atmosphärischem Druck beginnt. Dann wird eine wäßrige Lösung enthaltend 2,7 g C.I. Leuco Sulphur Blue 13 über eine Meßpumpe in den Färbeapparat zudosiert. Die Färbemaschine wird dann bei einer Geschwindigkeit von 2,8°C/Min. auf 93°C erhitzt und 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Düsenfärbemaschine wird dann auf 71°C abgekühlt und es wird im Überlauf mit Wasser gespült, bis die Flotte klar ist. Dann werden 10 g einer wäßrigen Lösung enthaltend 1,2 g Natriumbromat und 0,1 g Natriummetavanadat sowie 5 g Eisessig zugegeben und die Flotte dann auf 60°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Diese Flotte wird dann abgelassen und der Düsenfärbeapparat mit Wasser wieder gefüllt. Der Stoff wird 5 Minuten lang gespült, dann wird die Flotte abgelassen und die Maschine mit Wasser wieder gefüllt. Dieser Flotte werden 5 g Natriumcarbonat zugegeben und die Maschine wird auf 88°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine hellblaue Färbung des Textilsubstrates mit einer guten Egalität.

Beispiel C4

[0049] Der Färbevorgang wird unter identischen Bedingungen, wie im Beispiel 4 beschrieben, wiederholt, mit dem Unterschied, daß das Atmosphäreninertisierungsverfahren über den Stickstoffspülungsvorgang weggelassen wird. Es wurde eine schwachblaue Färbung des Substrates mit schlecher Egalität erhalten.

Beispiel 5

[0050] Das im Beispiel 4 beschriebene Färbeverfahren wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle von 2,7 g C.I. Leuco Sulphur Blue 13, 16 g C.I. Index Leuco Sulphur Blue 20 eingesetzt werden und die Färbung für 45 Minuten bei 71°C anstelle von 93°C durchgeführt wird. Man erhält eine tiefe marineblaue Färbung des Stoffes mit guter Egalität.

Beispiel 6

[0051] 2500 g einer 100 %-igen baumwollenen Wirkware werden in eine Haspelkufe BENZ Laboratory Winch-Beck Typ LH Färbemaschine geladen. Die Färbemaschine wird dann mit 50 einer wäßrigen Lösung enthaltend 2,6 g Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz, 200 g einer wäßrigen 25 %-igen Natriumhydroxydlösung, 200 g Glukose und 2250 g Natriumsulfat gefüllt. Diese Flotte wird dann auf 49°C erhitzt, während der Stoff durch die Maschine geführt wird. Während dieser Zeit wird Stickstoff in das Färbegefäß geladen, wobei es die Flotte durchbläst und die Atmosphäre im Gefäß spült und eine Inertgasatmosphäre über der Flotte bildet. Dann wird eine wäßrige Lösung enthaltend 90 g C. I. Solubilized Sulphur Black 2 in das Färbegefäß gegeben. Der Stoff wird 10 Minuten lang durch die Flotte geführt, während die Temperatur bei 49°C gehalten wird. Die Färbemaschine wird dann auf 82°C erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Der Stoff wird dann im Überlauf mit Wasser gespült bis die Flotte klar ist. Es werden 50 g einer wäßrigen Lösung von 6 g Natriumbromat und 0,5 g Natriummetavanadat sowie 25 g Eisessig zugegeben und die Flotte wird auf 66°C erhitzt und 50 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Diese Flotte wird dann abgelassen und die Haspelkufe-Färbemaschine wird wieder mit Wasser gefüllt. Der Stoff wird 5 Minuten lang gespült und die Spülflotte abgelassen und dann wird die Maschine mit Wasser wieder gefüllt. Zu dieser Flotte werden 50 g Natriumcarbonat zugegeben und die Maschine wird dann auf 71°C erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine volle schwarze Färbung guter Egalität.

Beispiel C6

[0052] Der im Beispiel 6 beschriebene Färbevorgang wird unter identischen Bedingungen wiederholt, mit dem Unterschied daß das Atmosphäreninertisierungsverfahren über den Spülvorgang mit Stickstoff weggelassen wird; es wird eine volle schwarze Färbung des Stoffes erhalten, die eine schlechte Egalität aufweist.

Beispiel 7

[0053] Ein Düsenfärbeapparat wird mit einem zu färbenden Baumwollgewebe und mit genügend Wasser um ein Flottenverhältnis von 1:10 zu ergeben, geladen, und der Inhalt wird auf 49°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 0,5 g/l einer 40 %-igen wäßrigen Äthylendiamintetraessigsäure-Natriumsalzlösung, 0,5 g/l SODYECO Defoamer DSV (Gemisch von Petroleumderivaten - Handelsmarke), 25 g/l Natriumsulfat, 5 g/l kalziniertes Soda, 5 g/l wäßrige 50 %-ige Natriumhydroxydlösung und 5 g/l eines Gemisches von 94,5 Gew.-% Glukose, 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat und 0,5 Gew.-% Entstäubungsöl dem Bad zugegeben. Dem erhaltenen Gemisch wird allmählich, im Laufe von 5 Minuten, eine solche Menge einer wäßrigen 33 Gew.-% C.I. Sulphur Black 1 enthaltenden Suspension zudosiert, die ausreicht um eine Konzentration von 16 % Farbstoff, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials zu erreichen, und das erhaltene Gemisch wird bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,75°C/Min. auf 71°C erhitzt, während die Atmosphäre oberhalb der Flotte im Apparat mit Stickstoff gespült wird. Das erhaltene Färbebad wird dann bei einer Geschwindigkeit von 2,75°C/Min. auf 93°C erhitzt und während 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das Färbebad wird dann auf 71°C abgekühlt und der Inhalt wird im Überlauf mit nichterwärmtem Wasser gespült, bis das Flottenwasser klar ist. Das Flottenverhältnis wird wieder auf 1:10 eingestellt und die Flotte wird auf 49°C erwärmt, während der Innenraum

des Apparates belüftet wird. Nun werden 2 g/l 56 %-iger Essigsäure und 2 g/l einer wäßrigen Lösung enthaltend 12 % Natriumbromat und 1 % Natriummetavanadat zugegeben und die erhaltene Oxydationsflotte wird auf 65°C erhitzt und während 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Flotte wird dann im Überlauf ausgespült und abgelassen und der Apparat wird mit Wasser wieder gefüllt, welchem 1 g/l kalziniertes Soda zugegeben werden. Das gefärbte Textilmaterial wird dann in der entstandenen Flotte während 10 Minuten bei 88°C gespült. Dann wird die Flotte auf 71°C abgekühlt und das gefärbte Material ausgeladen.

[0054] In den obigen Beispielen kann Äthylendiamintetraessigsäurenatriumsalz in Form des handelsüblichen Chelierungsmittels SULFALOX 100 (eine wäßrige alkalische Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure) eingesetzt werden, C.I. Leuco Sulphur Black 1 kann in Form des Handelsfarbstoffes SANDOZOL Schwarz 4G-RDT flüssig eingesetzt werden, C.I. Leuco Sulphur Blue 13 kann in Form des Handelspräparates SANDOZOL Blau 2GB-RDT flüssig eingesetzt werden, C.I. Leuco Sulphur Blue 20 kann in Form des Handelsfarbstoffes SANDOZOL Marineblau GF-RDT flüssig eingesetzt werden, C.I. Solubilized Sulphur Black 2 kann in Form des Handelspräparates SANDOZOL Schwarz R Pulver eingesetzt werden und das Gemisch aus Natriumbromat und Natriummetavanadat kann in Form von handelsüblichen wäßrigen Lösungen von Natriumbromat/Natriummetavanadat, wie z.B. DYETONE oder CHEM-OXY SG, eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ausziehfärben von Cellulosefasermaterial mit einem Schwefelfarbstoff, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das Fasermaterial in einem geschlossenen Gefäß und unter einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt ≤ 12 Vol.% mit einer wäßrigen Färbeflotte, die mindestens einen Schwefelfarbstoff (S) in mindestens teilweise löslicher Form (S_A) und mindestens ein sulfidfreies organisches Reduktionsmittel (R), gewählt aus der gruppe bestehend aus einem reduzierenden Zukker, Hydroxyaceton und Glyceraldehyd enthält, in Berührung bringt, so daß innerhalb des Färbeapparates die Atmosphäre mit reduziertem Sauerstoffgehalt während der Ausziehphase erhalten bleibt, und dann oxydiert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin (S) aus

   (S_1) einem Schwefelfarbstoff in oxydierter Form
   (S_2) einem (vor)reduziertem Schwefelfarbstoff
   (S_3) einem Thiosulfonsäureschwefelfarbstoff (Bunte Salz)

   ausgewählt ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin der Schwefelfarbstoff (S) ein unlöslicher oxydierter Schwefelfarbstoff (S_1') ist, dessen mindestens teilweise gelöste Form (S_A) im (R)-haltigen Färbebad entsteht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Färbung mit mindestens einem Schwefelfarbstoff in mindestens teilweise löslicher und mindestens teilweise reduzierter Form (S_A') unter alkalischen Bedingungen durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oxydation unter neutralen bis sauren Bedingungen durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welches in einem Düsenfärbeapparat oder in einer Haspelkufe durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die Atmosphäre mit herabgesetztem Sauerstoffgehalt ein zugefügtes Inertgas enthält.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, worin unter Vakuum oder herabgesetztem Druck gearbeitet wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin das zugesetzte Gas Stickstoff, ein Edelgas oder Kohlendioxyd oder ein Gemisch von zwei oder mehreren davon ist.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, worin (R) in Kombination mit einem Chelierungsmittel (C) eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Flotte unter der Atmosphäre herabgesetzten Sauerstoffgehaltes ausgespült wird.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, worin die Oxydation durch Zugabe eines gelösten Oxydierungsmittels (B) durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, worin (B) ein Salz ist.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, worin nach der Färbung mit (S_A') und vor der Oxydation der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre im Gefäß durch Sauerstoffzugabe erhöht wird.

Claims

1. Process for exhaust dyeing of cellulose fibrous material with a sulphur dye, **characterised in that** the fibrous material is contacted with an aqueous dyebath that contains at least one sulphur dye (S) in at least partially soluble form (S_A) and at least one organic non-sulphide reducing agent (R), selected from the group consisting of a reducing sugar, hydroxyacetone and glyceraldehyde, in a closed vessel and in an atmosphere of an oxygen content ≤ 12 vol.-%, so that in the dyeing apparatus the atmosphere of reduced oxygen content is maintained during the exhaustion phase, and then oxidizing.

2. Process according to Claim 1, wherein (S) is selected from

   (S_1) a sulphur dye in oxidized form,
   (S_2) a (pre)reduced sulphur dye,
   (S_3) a solubilized sulphur dye (Bunte salt).

3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the sulphur dye (S) is a non-soluble oxidized sulphur dye (S_1') whose at least partially soluble form (S_A) is formed in the (R)-containing dyebath.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the dyeing with at least one sulphur dye in at least partially soluble and at least partially reduced form (S_A') is carried out under alkaline conditions.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the oxidation is carried out under neutral to acidic conditions.

6. Process according to any one of Claims I to 5, which is carried out in a jet dyeing machine or in a winch beck.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein the atmosphere of reduced oxygen level comprises an added inert gas.

8. Process according to any one of Claims 1 to 6, which is carried out under a vacuum or reduced pressure.

9. Process according to Claim 7, wherein the added inert gas is nitrogen, a noble gas, steam or carbon dioxide or a mixture of two or more thereof.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, wherein (R) is employed in combination with a chelating agent (C).

11. Process according to any one of Claim 1 to 10, **characterised in that** the aqueous bath is rinsed under the atmosphere of reduced oxygen level.

12. Process according to any one of Claims 1 to 11, wherein oxidation is carried out by addition of a dissolved oxidizing agent (B).

13. Process according to Claim 12, wherein (B) is a salt.

14. Process according to any one of Claims 1 to 13, wherein after the dyeing with (S_A') and before oxidation, the oxygen level of the atmosphere in the vessel is raised by addition of oxygen.

Revendications

1. Procédé pour la teinture par épuisement d'une matière fibreuse cellulosique avec un colorant au soufre, **caractérisé en ce que** l'on met en contact la matière fibreuse avec un bain de teinture aqueux qui contient au moins un colorant au soufre (S) sous une forme au moins partiellement soluble (S_A) et au moins un agent réducteur organique (R) autre qu'un sulfure, choisi dans le groupe constitué par un sucre réducteur, l'hydroxyacétone et le glycéraldéhyde, dans un récipient fermé et sous une atmosphère à teneur en oxygène ≤12 % en volume, de sorte qu'à l'intérieur de l'appareil de teinture l'atmosphère à teneur réduite en oxygène soit maintenue pendant la phase d'épuisement, et qu'ensuite on oxyde.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel (S) est choisi parmi

   (S_1) un colorant au soufre sous forme oxydée,
   (S_2) un colorant au soufre (pré)réduit,
   (S_3) un acide thiosulfonique d'un colorant au soufre (sel de Bunte).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le colorant au soufre (S) est un colorant au soufre oxydé non soluble (S_1') dont une forme au moins partiellement soluble (S_A) se forme dans le bain de teinture contenant (R).

4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, dans lequel la teinture est effectuée sous des conditions alcalines avec au moins un colorant au soufre sous une forme au moins partiellement soluble et au moins partiellement réduite (S_A').

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'oxydation est effectuée sous des conditions neutres à acides.

6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, qui est effectué dans une machine de teinture jet ou dans

une barque à tourniquet.

7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, dans lequel l'atmosphère à teneur réduite en oxygène contient un gaz inerte qui a été ajouté.

8. Procédé selon une des revendications 1 à 6, dans lequel on opère sous vide ou sous pression réduite.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le gaz qui a été ajouté est l'azote, un gaz rare ou l'anhydride carbonique, ou un mélange de deux ou plusieurs de ceux-ci.

10. Procédé selon une des revendications 1 à 9, dans lequel (R) est utilisé en combinaison avec un agent séquestrant (C).

11. Procédé selon une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le bain aqueux est rincé sous l'atmosphère à teneur réduite en oxygène.

12. Procédé selon une des revendications 1 à 11, dans lequel l'oxydation est effectuée par addition d'un agent oxydant (B) dissous.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel (B) est un sel.

14. Procédé selon une des revendications 1 à 13, dans lequel après la teinture avec (S_A') et avant l'oxydation, on accroît la teneur en oxygène de l'atmosphère dans le récipient par addition d'oxygène.