

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 83106830.9

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 1/613**
D 06 P 3/54
//C09B67/38

②② Anmeldetag: 12.07.83

③① Priorität: 15.07.82 CH 4305/82

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

⑦② Erfinder: Mollet, Hans, Dr.
Mischelistrasse 75
CH-4153 Reinach(CH)

⑦② Erfinder: Dussy, Paul
Pfirtergasse 2
CH-4054 Basel(CH)

⑦④ Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al,
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

⑤④ Verfahren zum HT-Färben von Polyestermaterialien.

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum HT-Färben von Polyesterfasermaterial mit in Wasser schwerlöslichen Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Färbeflotte verwendet, die mindestens ein Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molgewicht über 5'000 enthält.

Die Verwendung eines derartigen polymeren, nichtionischen Dispergators gewährleistet bereits in kleinen Mengen die Stabilität der Farbstoffdispersion unter HT-Bedingungen, wobei gleichzeitig ein hoher Ausziehgrad bis zur völligen Baderschöpfung erzielt wird.

EP 0 099 111 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14013/=

Verfahren zum HT-Färben von Polyestermaterialien.

Polyestermaterialien wurden anfangs praktisch nur nach dem Carrierverfahren gefärbt. Man erkannte jedoch schon bald die Nachteile dieses Verfahrens, wie etwa fleckige Ausfärbungen (Carrierflecken), mangelhafte Licht- und Reibechtheiten oder auch die Geruchsbelästigung während des Färbens. Doch erst als die Maschinenindustrie geschlossene Apparaturen für das Färben von Polyesterfasern als Flocke, Kammzug, Garn oder Stückware zur Verfügung stellte, konnte sich das Hochtemperatur-Färben, kurz HT-Färben von Polyester, das frei von den genannten Nachteilen ist, gegenüber dem Carrierfärben allgemein durchsetzen.

Das HT-Verfahren, bei dem Färbegut und Färbeflotte unter Druck auf Temperaturen von 125 bis 135° C erhitzt werden, ergibt nicht nur Färbungen mit guten Echtheiten sondern beansprucht zudem nur relativ kurze Färbezeiten. Bei allen Vorteilen ist jedoch auch das HT-Färben nicht völlig problemlos in der Durchführung. Schwierigkeiten bereitet vor allem die Stabilität der Farbstoffdispersion im HT-Bereich, d.h. bei Temperaturen über 100° C. So neigen viele Dispersfarbstoffe bei diesen Temperaturen zur Agglomeration oder Rekristallisation und fallen aus. Derartige Agglomerate machen sich besonders beim Färben von Kreuzspulen störend bemerkbar, da sich die größeren Farbstoffteilchen an den Aussenseiten der Wickelkörper abfiltrieren und dadurch unegale Färbungen verursachen.

Um die Dispersionsstabilität der Farbstoffe unter HT-Bedingungen zu erhöhen, setzt man dem Färbebad allgemein grosse Mengen an anionischem Dispergator zu oder verwendet Farbstoffpräparate, die viel

- 2 -

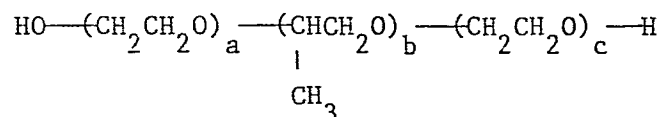
anionisches Dispergiermittel enthalten. Die Konzentration an Dispergator beträgt bis zu 80 % bezogen auf Farbstoffpräparat. Derart hohe Dispergatorkonzentrationen stellen nicht nur eine starke Belastung des Abwassers dar, sondern wirken sich auch ungünstig auf den Ausziehgrad aus, was dazu führt, dass z.T. erhebliche Mengen an Farbstoff im Färbebad zurückbleiben. Das bedeutet neben einem Verlust an wertvollem Farbstoff auch eine Belastung des Abwassers.

Es wurde nun gefunden, dass spezifische nichtionische Hilfsmittel, nämlich Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere mit einem Molgewicht über 5'000, überraschenderweise die Dispersionsstabilität von Dispersfarbstoffen im HT-Bereich gewährleisten und zudem bereits in geringen Konzentrationen äusserst wirksam sind.

Dies war insofern durchaus nicht vorhersehbar, da in der Literatur, s. A.N. DERBYSHIRE et al. JSDC 88, 389 (1972), ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass der Zusatz nichtionischer Hilfsmittel vom Nicht-Carrier Typ einen ungünstigen Einfluss auf die Stabilität von Farbstoffdispersionen hat.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum HT-Färben von Polyesterfasermaterial mit in Wasser schwerlöslichen Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Färbeflotte verwendet, die mindestens ein Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molgewicht über 5'000 enthält.

Als Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere werden vorzugsweise solche mit einem Molekulargewicht von 5'000 bis 20'000 der folgenden Struktur verwendet,



- 3 -

wobei die Indizes a, b und c eine ganze Zahl grösser als 1 bedeuten; die Summe von $a+b+c$ im Bereich von 200 bis 400 liegt und $(a+c)/b$ 3 bis 9 ist.

Einen besonders günstigen Einfluss auf die Dispersionsstabilität haben Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere mit einem Molgewicht von 15'000 bis 17'000 bei einem Verhältnis von $(a+c):b$ gleich 4 bis 6.

Das nichtionische Dispergiermittel wird dem Färbebad bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.%, vielfach genügt eine Konzentration von 10 Gew.%, bezogen auf Farbstoff, zugesetzt.

Die Färbetemperatur des erfindungsgemässen Verfahrens liegt in einem Bereich von 120° bis 140° C. Ca. 1 Stunde wird das Färbegut bei dieser Temperatur im Färbebad belassen. Danach lässt man das Färbebad abkühlen, entnimmt dem Färbeapparat das gefärbte Material und stellt dieses nach üblichen Methoden fertig.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten schwer wasserlöslichen Farbstoffen handelt es sich vor allem um Dispersfarbstoffe die folgenden chemischen Klassen angehören können: Nitrofarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Ketoniminfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Nitrodiphenylaminfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Aminonaphthochinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinonfarbstoffe und Azofarbstoffe, wie Monoazo- und Disazofarbstoffe. Die Farbstoffe werden in feindisperser Form verwendet (Primärteilchengrösse $< 5 \mu\text{m}$), können aber auch eine Teilchengrösse von bis zu $20 \mu\text{m}$ aufweisen.

Das Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer wird vorteilhaft mittels entsprechend formulierter Färbepreparate, die das Blockpolymer bereits als Dispergiermittel enthalten, in das Färbebad eingebracht. Derartige Farbstoffpräparate haben z.B. die folgende Zusammensetzung:

- 4 -

10 - 40 Gew.% Farbstoff
2 - 6 Gew.% Aethylenoxid / Propylenoxid-Blockpolymer
mind. 10 Gew.% Wasser und
gegebenenfalls weitere Zusätze, wie z.B.

Feuchthaltemittel wie etwa N,N-Bis-(dihydroxypropyl)-butylamin
und

Gefrierschutzmittel, z.B. die Polyole, Aethylenglykol, Monopropylen-
glykol, Diäthylenglykol, Glycerin, Sorbit und andere oder Formamid;
Antimicrobica; Fungicide, z.B. wässrige Formalinlösung; Antischaum-
mittel und viskositätsverbessernde Mittel.

Anstelle wasserhaltiger Flüssigpräparate können auch, beispielsweise
durch Sprühtrocknung erhaltene feste Farbstoffpräparate im vorliegenden
Färbeverfahren verwendet werden.

Neben Farbstoff und Blockpolymer bzw. dem Farbstoffpräparat mit den
darin enthaltenen Hilfsmitteln, können der Färbeflotte noch weitere
Zusätze beigegeben werden, etwa anorganische Salze, wie z.B. Ammonium-
sulfat oder auch geringe Mengen an anionischen Dispergatoren, wie
Ligninsulfonate oder Formaldehydkondensate von Naphthalinsulfonsäuren.
Ferner wird der pH der Flotte zweckmässigerweise, z.B. durch Zugabe
von Ameisensäure auf einen Wert zwischen 4 und 6 eingestellt.

Das nach vorliegendem Verfahren färbbare Polyesterfasermaterial be-
steht aus aromatischen Polyestern, insbesondere aus Polyäthylen-
glykolterephthalat und kann in verschiedenen Verarbeitungsformen vor-
liegen, wie Gewirke, Gewebe, Garne und Fasern sowie fertigen Artikeln,
wie z.B. Hemden oder Krawatten.

Als Färbeaggregate kommen zum Färben von Polyester-Flocken und
-Kardenband HT-Zirkulationsapparate mit Packzylinder in Frage. Glatte
Garne lassen sich auf X-Spulen und texturierte Garne als Kreuzwickel
ebenfalls in HT-Zirkulationsapparaten färben. Gewebe und Maschenware
werden in HT-Haspelkufen oder HT-Jet-Maschinen bzw. HT-Baumfärbeappa-
raten gefärbt.

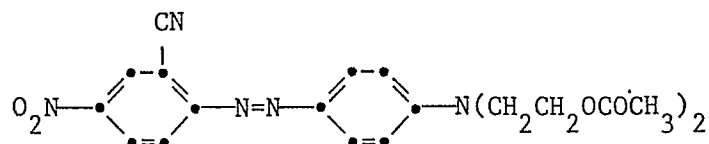
Es versteht sich von selbst, dass nach dem vorliegenden Verfahren auch unter Normaldruck, d.h. bis zu einer Temperatur von 100°C gefärbt werden kann, wobei dem Färbebad neben Farbstoff und nicht-ionischem Blockpolymer der angegebenen Formel noch einer der üblichen Carrier, wie z.B. o-Phenyl-phenol zugesetzt wird.

Die wichtigsten Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) durch den Dispergator vom Typ Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer ist die Stabilität der Farbstoffdispersion im Färbebad unter HT-Bedingungen einwandfrei gewährleistet, es tritt z.B. keine Abfiltration von Farbstoffpartikeln auf dem Fasermaterial auf;
- b) man erzielt einen hohen Ausziehgrad, bis zur völligen Baderschöpfung;
- c) es wird nur wenig Blockpolymer benötigt, die Abwasserbelastung ist daher äusserst gering.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung; sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1: In einen Druckfärbeapparat werden 200 Teile Wasser gefüllt und darin anschliessend 2 Teile Farbstoffformulierung dispergiert. 100 g dieser Farbstoffformulierung enthalten 17 g des Farbstoffs der Formel



mit einer Teilchengrösse $< 2 \mu\text{m}$, 3 g eines Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymeren der in der Beschreibung angegebenen Formel mit einem Mol-Gewicht von ca. 16'500 und einem Verhältnis von (a+c):b etwa

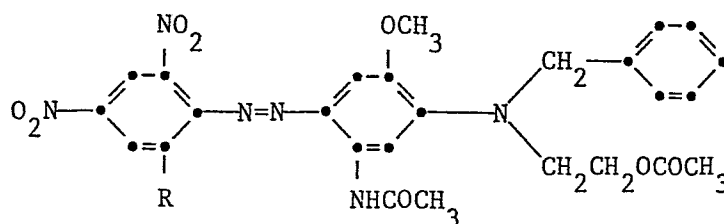
gleich 5 und 80 g Wasser. Der Färbeflotte werden ausserdem noch 0,4 Teile Ammoniumsulfat zugesetzt und der pH wird mittels Ameisensäure auf einen Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt.

Man erwärmt die Flotte auf 60° C und geht mit 10 Teilen eines Gewebes aus Polyäthylenterephthalat ein und erwärmt unter guter Filterzirkulation weiter auf 130° C. Man färbt 1 Stunde bei 130° C weiter, kühlt anschliessend auf 90° C ab und spült das Textilgut vorerst mit warmem, dann mit kaltem Wasser aus.

Die Färbeflotte ist praktisch vollständig ausgezogen und man erhält eine egale tiefrote Färbung mit ausgezeichneten Echtheiten.

Eine ebenso einwandfreie Ausfärbung, bei wiederum fast vollständiger Baderschöpfung erhält man, wenn man anstelle des angegebenen nicht-ionischen Blockpolymers die gleiche Menge eines Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymers verwendet, das ein Molgewicht von ca. 13'500 bei einem Verhältnis von $(a + c) : b$ etwa gleich 3 bzw. ein Molgewicht von ca. 8'500 bei einem Verhältnis von $(a + c) : b$ etwa gleich 9 aufweist.

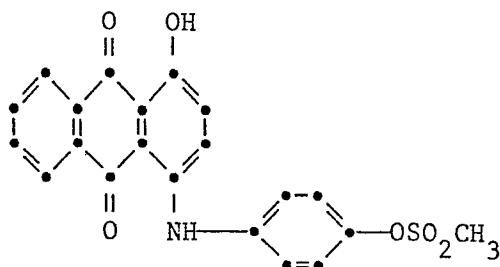
Beispiel 2: Gewebe aus Polyäthylenterephthalat wird wie im Beispiel 1 beschrieben in einem HT-Färbeapparat gefärbt. Anstelle von 2 Teilen der dort angegebenen Farbstoffformulierung verwendet man jedoch 3 Teile einer Formulierung, die in 100 g 25,4 g einer Farbstoffmischung, bestehend aus zwei Farbstoffen der folgenden Konstitution (Teilchengrösse $< 2 \mu\text{m}$)



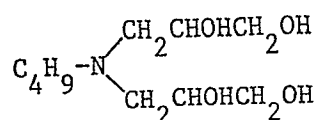
wobei der Rest R in einem Fall Wasserstoff und im anderen Fall Chlor ist (Mischungsverhältnis 1:3), 3 g des im Beispiel 1 genannten Blockpolymeren (MG ca. 16'500; $(a + c) : b \sim 5$) und 71,6 g Wasser enthält.

Das Färbebad ist auch hier am Ende der Färbung praktisch vollständig ausgezogen. Man erhält eine tiefe egale marineblaue Färbung mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 3: Gewebe aus Polyäthylenterephthalat wird wie im Beispiel 1 beschrieben in einem HT-Färbeapparat gefärbt. Anstelle von 2 Teilen der dort angegebenen Farbstoffformulierung verwendet man jedoch 2 Teile einer Formulierung, die in 100 g 38,6 g eines Farbstoffs der Formel



(mittlere Teilchengrösse 0,2 bis 0,5 μm), 3 g des im Beispiel 1 genannten Blockpolymeren (MG ca. 16'500; $(a + c) : b \sim 5$) und 58,4 g Wasser enthält, wobei jedoch ein Teil des Wassers durch ein Feuchthaltemittel der Formel



ersetzt sein kann.

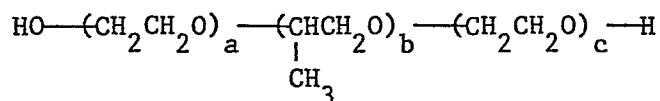
Am Ende der Färbung, nach Entnahme des Färbeguts, bleibt ein praktisch vollständig ausgezogenes Färbebad zurück. Man erhält eine tiefe egale violette Färbung, mit ebenfalls sehr guten Echtheiten.

Verwendet man in dem, in den vorausgegangenen Beispielen beschriebenen Färbeverfahren anstelle der dort angegebenen Farbstoffformulierungen solche, die kein Blockpolymer, dafür jedoch 30 bis 60 g eines anionischen Dispergators (bezogen auf 100 g Formulierung) enthalten, etwa ein Ligninsulfonat oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat, so erreicht man keinen vergleichbar guten Badauszug; es bleiben noch erhebliche Mengen an Farbstoff im Färbebad zurück.

Patentansprüche

1. Verfahren zum HT-Färben von Polyesterfasermaterial mit in Wasser schwerlöslichen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Färbeflotte verwendet, die mindestens ein Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molgewicht über 5'000 enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molekulargewicht von 5'000 bis 20'000 und der folgenden Struktur verwendet,



wobei a, b und c eine ganze Zahl grösser als 1 bedeuten, die Summe von a+b+c im Bereich von 200 bis 400 liegt und (a+c)/b 3 bis 9 ist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molgewicht von 15'000 bis 17'000 verwendet, wobei (a+c)/b gleich 4 bis 6 ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer in einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Menge an Farbstoff verwendet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mittels entsprechend formulierter Färbepreparate in das Färbebad einbringt.

6. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 gefärbte Polyesterfasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099111

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6830

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
X	GB-A-2 037 819 (YORKSHIRE CHEMICALS) * Insgesamt und insbesondere Seite 1, Zeilen 1-6; Seite 2, Zeilen 54-61; Beispiele 1-3, 8, 13, 14 *	1-6	D 06 P 1/613 D 06 P 3/54 // C 09 B 67/38														
A	FR-A-2 410 027 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt und insbesondere Seite 14, letzter Absatz *	1-6															
A	DE-A-2 757 330 (KAO SOAP) * Insgesamt *	1-3															
A	RESEARCH DISCLOSURE, Band 198, Oktober 1980, Seite 434, Havant, Hampshire, GB. "Non-ionic dispersing agents for aqueous dyestuff preparations" * Insgesamt *	1-3															
A	FR-A-2 446 350 (CIBA-GEIGY) * Seite 9, Zeilen 24-26; Seite 10, Zeilen 3-10; Beispiel 4 *	1, 5, 6	D 06 P C 09 B														
A	FR-A-2 408 681 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt *	1, 6															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-09-1983	Prüfer DEKEIREL M. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099111

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6830

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-2 880 050 (F. FORTESS et al.) * Insgesamt und insbesondere Spalte 2, Zeile 72 - Spalte 3, Zeile 3 *	1,6	
A	--- US-A-3 865 544 (J.W. KEIL) * Insgesamt *	1	
A	--- FR-A-2 122 859 (BASF) * Insgesamt *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 4, 28. Januar 1980, Seite 99, Nr. 24175m, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 79 110 227 (NIKKA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 29-08-1979 * Zusammenfassung *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 20, 14. Mai 1979, Seite 58, Nr. 153443e, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 79 04926 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 16-01-1979 * Zusammenfassung *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 24, 16. Dezember 1974, Seite 117, Nr. 154471p, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 74 66975 (TOYOBO CO., LTD.) 28-06-1974 * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-09-1983	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			