



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: D 06 P 3/24
D 06 P 3/874
D 06 P 5/00

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **AUSLEGESCHRIFT** A3

(11) **624 528 G**

(21) Gesuchsnummer: 125/77

(71) Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 06.01.1977

(72) Erfinder:
Dr. Roland Bauhofer, Böckten
Dr. Hans Scheidegger, Binningen
Hermann Flensburg, Weil a.Rh. (DE)

(42) Gesuch
bekanntgemacht: 14.08.1981

(44) Auslegeschrift
veröffentlicht: 14.08.1981

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

(54) Verfahren zum Färben von Textilmaterial.

(57) Textilmaterial aus synthetischem Polyamid wird mit metallfreien Farbstoffen nach dem Ausziehverfahren gefärbt. Die Färbung wird bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 begonnen und bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6 beendet. Während der Färbung wird der pH-Wert durch Zudosierung einer anorganischen Säure, die bei 20°C einen pK_s -Wert unter 3,8 aufweist, um mindestens 1-pH-Wert-Einheit erniedrigt. Das ausgezogene Färbebad wird nach Zugabe von Alkali und Farbstoff erneut zum Färben verwendet.

Das Verfahren ist umweltfreundlich, da geringere Abwassermengen als bei konventionellen Verfahren anfallen. Ein weiterer Vorteil ist die Phosphat- bzw. Boratfreiheit der Abwässer sowie deren geringer Farbstoffgehalt.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No :
Patentgesuch Nr.:

CH 125/77

I.L.B. Nr.:

HO 12 986

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente			
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.	
X	<u>US - A - 3 936 268 (J.G. PAPALOS)</u> * Beispiele und insbesondere Spalte 3, Zeile 61 bis Spalte 4, Zeile 45 * --- <u>CH - A - 4381/69 (CIBA-GEIGY)</u> * Spalte 3, Zeilen 46-48; Spalte 4, Zeilen 32-48 * --- <u>US - A - 3 363 969 (J.A. BROOKS)</u> * Beispiele I bis VII * ---	1,4,7 bis 9,14,15 1,8,9,14,15 1,8,14,15	Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) D 06 B 23/20 D 06 B 23/28 D 06 P 3/24 D 06 P 1/00 G 05 D 21/00
D	<u>DE - A - 2 361 491 (SANDOZ)</u> * Patentansprüche 1;3;5 und 10; Beispiele 3 und 4 * ---	1,15	
T	MELLIAND TEXTILBERICHTE, Vol. 58, Januar 1977, HEIDELBERG, Seiten 48 bis 51. R. WEBER: "TELON-ST-Verfahren in der Teppichfärberei". * ganz und insbesondere Seite 50, linke Spalte, 1 Hälfte und Seite 51, rechte Spalte, Literatur (2) * -----	1,4 bis 7,14,15	Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite mündliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches : **alle**
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:
Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

1. Februar 1979

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Färben von Textilmaterial aus synthetischem Polyamid mit anionischen metallfreien Farbstoffen nach der Ausziehmethode, bei dem die Färbung bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 begonnen und bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6 beendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass während der Färbung der pH-Wert durch Zudosierung einer anorganischen Säure, deren pK_s -Wert bei 20 °C unter 3,8 liegt, um mindestens 1 pH-Wert-Einheit erniedrigt wird und dass im Anschluss an die Färbung das ausgezogene Bad nach Zugabe von Alkali und Farbstoff erneut zum Färben verwendet wird.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem ausgezogenen Bad zusätzlich zum Alkali noch andere Hilfsmittel zugegeben werden, bevor es erneut zum Färben verwendet wird.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert wird.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure kontinuierlich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zudosiert wird.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurezudosierung zeitweise unterbrochen wird.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure so zugegeben wird, dass eine konstante Änderung des pH-Wertes, bezogen auf die Zeit und/oder Temperatur, so erfolgt, dass einer oder mehrere lineare und/oder nichtlineare Gradienten resultieren.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefelsäure verwendet.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn der Färbung durch Zudosierung einer starken Lauge der pH-Wert auf den Anfangswert gebracht wird.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lauge verwendet, deren pK_B -Wert bei 20 °C über 9,2 liegt.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad zwei- bis sechsmal verwendet wird.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Teppiche färbt.

12. Anwendung des Verfahrens gemäss Patentanspruch 1 zum Färben von aus Polyamidfasermischungen bestehendem Textilmaterial, dessen eine Mischungskomponente mit anionischen Farbstoffen und dessen andere Mischungskomponente mit kationischen Farbstoffen und/oder Dispersionsfarbstoffen anfärbbar ist.

13. Das nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 gefärbte Textilmaterial.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum egalieren, rationellen, sicheren und umweltfreundlichen Färben von Textilmaterial aus synthetischem Polyamid mit anionischen metallfreien Farbstoffen nach der Ausziehmethode, die Anwendung des Verfahrens auf Textilmaterial aus hauptsächlich mit anionischen Farbstoffen anfärbbaren Fasern sowie das nach diesem Verfahren gefärbte Textilmaterial.

Mit anionischen Farbstoffen anfärbares Textilmaterial aus synthetischem Polyamid wird normalerweise aus mehr oder weniger gepuffertem, schwach alkalischem, neutralem oder schwach saurem Bad gefärbt. Zuweilen wird gegen Ende der Färbung eine organische Säure, wie z.B. Essigsäure, zugesetzt. Dadurch wird zwar der Ausziehgrad verbessert, es treten je-

doch häufig Probleme hinsichtlich der Egalität der Färbungen auf.

Von der Verwendung von Schwefelsäure wird abgeraten, obwohl zwar der Ausziehgrad weiter verbessert wird, aufgrund von Blockierungseffekten aber die Gefahr, unegale Färbungen zu erhalten, besonders gross ist (siehe H. U. Schmidlin: Vorbehandlung und Färben von synthetischen Faserstoffen, Verlag: Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, Basel 1968).

Es ist zwar bekannt, Wolle mit sauren 1:1-Metallkomplexfarbstoffen unter Zusatz von Schwefelsäure zu färben. Bezüglich des Egalisierens verhalten sich jedoch die 1:1-Metallkomplexe auf Wolle gerade umgekehrt wie die metallfreien Säurefarbstoffe auf Polyamid. Während die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe bei schwach sauren Färbebädern schlecht, bei stark sauren Bädern aber sehr gut egalisieren, findet mit metallfreien Farbstoffen bei stark sauren Färbebädern praktisch kein Egalisieren mehr statt.

Beim Färben von Polyamid mit metallfreien Farbstoffen wurden deshalb bisher zum Ansäuern nur organische Säuren verwendet.

In den deutschen Offenlegungsschriften Nr. 1 619 381 und 2 361 491 sowie in Melliand Textilberichte 58 (1977), S. 48–51 sind Färbeverfahren beschrieben, bei denen während der Färbung der pH-Wert durch die Verwendung von organischen Säuren, Salzen oder Säurespendern gesenkt wird.

In der CH-AS 4381/69 und in der US-PS 3 363 969 wird beschrieben, dass man vor der Färbung den gewünschten pH-Wert mit Schwefelsäure bzw. Essigsäure oder Phosphorsäure einstellen kann. Die Erniedrigung des pH-Wertes von 6–7 während der Färbung ist nicht offenbart.

Die US-PS 3 936 268 erwähnt, dass nach der Färbung der pH-Wert auf 4 erniedrigt werden kann. Es handelt sich also eindeutig nicht um Zudosierung (d.h. allmähliche Zugabe) während der Färbung. In dieser US-PS werden als geeignete Verbindungen zur Absenkung des pH-Wertes eine Reihe organischer und anorganischer Säuren sowie Salze genannt. Von diesen Verbindungen weist lediglich Schwefelsäure einen pK_s -Wert bei 20 °C unter 3,8 auf. Dass man die Schwefelsäure zudosieren muss und nicht einfach auf einmal zugeben kann, konnte dieser US-PS jedoch nicht entnommen werden.

Auch die Vorteile der Verwendung anorganischer Säuren mit einem pK_s -Wert unter 3,8 z.B. die Möglichkeit, das ausgezogene Färbebad mehrmals zu verwenden, sind in dieser US-PS nicht beschrieben.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 354 728 ist ein Verfahren zum Färben von Wolle und Polyamid bekannt, in welchem die Färbung bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11 begonnen und bei einem pH-Wert von 4 bis 6,5 beendet wird. Die pH-Änderung wird durch Zusatz von Lactonen als Säurespender erreicht, welche während des Färbvorganges laufend hydrolysiert werden. In dieser Offenlegungsschrift wird von der Verwendung von freien Säuren anstelle der Lactone abgeraten, da dadurch die Egalität besonders bei hellen Färbungen verschlechtert werden würde.

Diese bekannten Verfahren besitzen jedoch den grossen Nachteil, dass nach jeder Färbung grosse Mengen an Abwasser anfallen, welche von Farbstoffen und gegebenenfalls Textilhilfsmitteln befreit werden müssen.

Eine Wiederverwendung des Färbebades ist nur schwierig möglich, da nach dem Färben noch zuviel Farbstoffe, Hilfsmittel und auch unverbrauchte Säurespender im Bad verbleiben. Zudem würde im Färbebad durch die schwache organische Säure in Verbindung mit dem zur Erzielung des AnfangspH-Wertes erforderlichen Alkali ein Puffersystem aufgebaut werden, so dass beim erneuten Ansäuern der End-pH-Wert nur durch Zusatz wesentlich grösserer Mengen Säurespender erreicht werden könnte.

Es wurde nun gefunden, dass es ohne färberischen oder analytischen Aufwand unter Erhalt von sehr gut reproduzierbaren Färbungen möglich ist, das Färbebad mehrmals zu verwenden, wenn man dafür sorgt, dass die Farbstoffe möglichst vollständig auf das Textilmaterial aufziehen. Dies wird dadurch erreicht, dass der pH-Wert des Färbebades im Verlauf der Färbung durch Zusatz einer anorganischen Säure, deren pK_s -Wert bei 20 °C unter 3,8 liegt, abgesenkt wird. Überraschenderweise lassen sich Schwierigkeiten hinsichtlich der Egalität der Färbungen dadurch vermeiden, dass die Säurezugabe allmählich erfolgt.

Das erfindungsgemässe Verfahren bietet einen erheblichen technischen Fortschritt. Durch die mehrmalige Verwendung des Färbebades wird die Abwassermenge stark reduziert. Zudem enthalten die Abwässer infolge des besseren Ausziehgrades bedeutend weniger Farbstoff als die nach den bisher üblichen Verfahren anfallenden Bäder, und es werden keine Puffersysteme benötigt, welche Phosphate oder Borate enthalten, die ökologisch bedenklich sind. Durch die Verwendung anorganischer anstelle von organischen Säuren lässt sich ausserdem der Sauerstoffbedarf der Abwässer bei der biologischen Klärung vermindern. Es resultiert also eine erhebliche Einsparung an Wasser, Farbstoffen und anderen Hilfschemikalien sowie an Energie, da die ausgezogenen Färbebäder bei nochmaliger Verwendung nicht jeweils erneut von Raumtemperatur auf die Färbetemperatur erhitzt werden müssen. Lediglich die Abkühlung, die während des Wechsels der Ware auch unter Einsatz einer Vorrichtung zum heissen Ausfahren eintritt, muss ausgeglichen werden.

Ferner besitzt das erfindungsgemässe Verfahren den besonderen Vorzug, dass man Färbungen erhält, welche auch bei nochmaliger Verwendung des Bades in bezug auf Farbstärke und Nuance sehr gut reproduzierbar sind, und ausserdem lassen sich die Ergebnisse aus Kleinversuchen (Laborfärbungen) ausgezeichnet auf Praxisfärbungen übertragen.

In vielen Fällen ist ferner infolge des hohen Ausziehgrades der Farbstoffe kein Spülprozess erforderlich, was eine weitere Rationalisierung bedeutet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum egal, rationellen, sicheren und umweltfreundlichen Färben von Textilmaterial nach der Ausziehmethode, bei dem die Färbung bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 begonnen und bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6 beendet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während der Färbung der pH-Wert durch Zugabe einer anorganischen Säure, deren pK_s -Wert bei 20 °C unter 3,8 liegt, um mindestens 1 pH-Wert-Einheit erniedrigt wird und dass im Anschluss an die Färbung das ausgezogene Bad nach Zugabe von Alkali, Farbstoff sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln erneut zum Färben verwendet wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die Färbung bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 begonnen und bei einem pH-Wert von 3,5 bis 6 beendet wird. Der anzuwendende pH-Wert hängt im wesentlichen von der Art und Konzentration der Farbstoffe, vom Substrat sowie von der Art des Färbeaggregates ab. Diese pH-Werte sind bekannt oder leicht bestimmbar.

Anschliessend werden dem Färbebad dann Alkali, gegebenenfalls Hilfsmittel und Farbstoffe zugesetzt und das Färbebad wird erneut zum Färben verwendet. Als Alkali kommen Salze starker Basen mit schwachen Säuren, wie z. B. Ammonium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat, sowie vorzugsweise starke Basen wie NaOH oder KOH in Betracht, welche gegebenenfalls in einem Mal, portionenweise oder vorzugsweise dosiert zugegeben werden.

Die pH-Wert Erniedrigung während des Färbens wird durch Zugabe einer starken anorganischen Säure, deren pK_s -Wert bei 20 °C unter 3,8 liegt, erreicht. Als anorganische

Säuren kommen vor allem Salpeter-, Salzsäure und insbesondere Schwefelsäure in Betracht.

Die Säure wird dem Färbebad vorzugsweise nach Erreichung der Färbetemperatur so zugegeben, dass eine egale Färbung resultiert.

Die Säurezugabe kann beispielsweise innerhalb von 5 bis 90 Minuten in 5 bis 15 gleichen Anteilen oder kontinuierlich, z. B. mit konstanter Zuflussgeschwindigkeit, erfolgen. Man kann die Säure auch in 2 oder mehr Phasen mit jeweils konstanter, aber voneinander verschiedener Zuflussgeschwindigkeit zudosieren, wobei auch Pausen, während denen keine Säurezugabe erfolgt, zwischengeschaltet sein können. Vorteilhaft ist es aber, durch eine geeignete Regel- und/oder Steuerungseinrichtung die Säurezugabe durchzuführen, z. B. so, dass sich eine vorgegebene pH-Änderung, bezogen auf die Zeit und/oder Temperatur, ergibt. Diese pH-Änderung kann mit einem oder mehreren linearen und/oder nichtlinearen Gradienten erfolgen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich Textilmaterialien aus mit anionischen Farbstoffen anfärbbaren synthetischen Polyamiden verwenden. Solche synthetische Polyamide sind z. B. Polymerisate von ϵ -Caprolactam (Polyamid 6), Kondensationsprodukte aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (Polyamid 6,6) oder Sebacinsäure (Polyamid 6,10) oder Mischkondensationsprodukte z. B. aus Hexamethyldiamin, Adipinsäure und ϵ -Caprolactam (Polyamid 6,6/6), ferner die Polymerisationsprodukte aus ϵ -Caprolactam oder aus ω -Aminoundecansäure (Polyamid 11) und modifizierte Polyamid-Typen.

Auch Gemische aus diesen Fasern sowie aus Wolle und synthetischem Polyamid sind verwendbar.

Die Aufmachungsform dieser Fasermaterialien kann sehr vielseitig sein; beispielsweise kommen in Betracht: loses Material, Garn in allen Aufmachungsformen, Gewebe, Gewirke, Gestricke, Faservliesstoffe und insbesondere Teppiche.

Erfindungsgemäss verwendbare Farbstoffe sind vorzugsweise anionisch, wasserlöslich oder mindestens in Wasser dispergierbar. Sie können reaktiv oder vorzugsweise nichtreaktiv sein, d. h. sie können mit dem Fasermaterial eine kovalente Bindung eingehen oder nicht und verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Es handelt sich beispielsweise um Salze metallfreier oder schwermetallhaltiger Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe, einschliesslich der Formazanfarbstoffe, sowie der Anthrachinon-, Nitro-, Triphenylmethan- und Phthalocyanin-farbstoffe. Von Interesse sind auch die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe.

Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder durch saure salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphorsäureestergruppen, Phosphorsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen, bedingt sein.

Daneben kann das Färbebad auch noch Dispersionsfarbstoffe und/oder kationische Farbstoffe enthalten. Alle diese Farbstoffe müssen in dem während der Färbung vorliegenden pH-Bereich im wesentlichen stabil sein.

Für diese Anwendungsform, nämlich das Färben von z. B. «differential-dyeing»-Polyamid-Teppichmaterial oder eventuell anderen Fasertypen, hat das Verfahren wesentliche technische Vorteile:

Da bekanntlich die für die Flächenegalität verantwortliche Migration der Farbstoffe sowie der Differenzierungseffekt sehr stark pH-Wert abhängig sind und für diese beiden Vorgänge auch unterschiedliche pH-Werte optimal sind, ist man im bislang angewandten Verfahren durch die Auswahl der zur Verfügung stehenden Puffersysteme in der Wahl des pH-Wertes sehr eingeschränkt. Auch sind gewisse Puffersysteme z. B. (Phosphate, Essigsäure/Natriumacetat) ökologisch bedenklich.

Es wurde gefunden, dass mit dem vorliegenden Verfahren,

das eine kontrollierte Führung des pH-Wertes von einem höheren zu einem stabilen tieferen Endwert erlaubt, eine deutlich bessere Sicherheit in bezug auf Flächenegalität, Reproduzierbarkeit in Farbton, Farbstärke und Differenzierungsgrad erreicht werden kann. Dies hat eine bedeutende Verminderung der effektiven mittleren Färbezeit zur Folge, das Verfahren wird vereinfacht. Ausserdem kann man den End-pH-Wert frei wählen und konstant halten und ist dadurch sehr viel flexibler in bezug auf Farbstoffauswahl.

Neben den Farbstoffen kann das Färbebad noch weitere die Eigenschaften des Textilmaterials beeinflussende Zusätze enthalten, z. B. Egalisierungsmittel, Weichmachungsmittel, Antistatika, Antioxidantien, antimikrobielle Mittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder zur Erhöhung der Hydrophilie, schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel, Zusätze zur Erhöhung der Nassechtheit sowie Entschäumer.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren ist vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 65 bis 100 °C, durchführbar. Man kann aber auch in druckfesten Apparaturen bei einer Temperatur bis zu 140 °C, vorzugsweise bei 100 bis 120 °C, färben.

Allgemein sind auch Zirkulationsfärbeapparate oder -maschinen, wie z. B. Jetfärbeapparate, Zirkulationsapparate für Garn oder Wickelkörper, Baumfärbeapparate, Packfärbeapparate, Haspelkufen oder auch Färbeaggregate, bei denen eigens zu diesem Zweck eine externe Zirkulationseinrichtung angebaut wird, für das erfindungsgemässe Verfahren verwendbar.

Man geht z. B. so vor, dass man Farbstoffe und gegebenenfalls ein anionisches Hilfsmittel dem kalten Bad zugibt und mittels der Dosieranlage Alkali bis zum Erreichen des gewünschten Anfangs-pH-Wertes (6 bis 7) zufließen lässt, das Textilmaterial einführt und auf die Färbetemperatur, vorzugsweise 90 bis 100 °C, aufheizt. Man kann auch umgekehrt vorgehen, indem man zuerst das alkalische Färbebad zusammen mit dem zu färbenden Textilmaterial in den Färbeapparat einfüllt und dann Farbstoffe sowie gegebenenfalls Hilfsmittel zugibt.

Während der Aufheizperiode kann z. B. der pH-Wert mittels der Dosiereinrichtung konstant gehalten werden.

Nach Erreichen der Färbetemperatur wird 5–60 Minuten, bevorzugt etwa 30 Minuten, gefärbt.

Dann wird mittels Dosiereinrichtung der pH-Wert auf den End-pH-Wert (6 bis 3) innerhalb von 5–90 Minuten gesenkt. Als Säure wird vorzugsweise Schwefelsäure verwendet. Die Farbstoffe sind nahezu vollständig, z. B. zu über 99%, auf das Textilmaterial aufgezogen.

Man fährt dieses, z. B. nach dem Abkühlen, bevorzugt aber bei der Färbetemperatur, aus dem Färbeapparat und stellt es, z. B. ohne zu spülen, durch Zentrifugieren, Absaugen oder Trocknen fertig.

In die gebrauchte, vorzugsweise heisse Färbeflotte gibt man nun Farbstoffe, gegebenenfalls Hilfsmittel und mittels der Dosiereinrichtung, Alkali zu. Nach Erreichen des gewünschten Anfangs-pH-Wertes gibt man erneut Textilmaterial zu und wiederholt den oben beschriebenen Färbvorgang.

Im Prinzip lässt sich die Flotte auf diese Art beliebig oft verwenden. Vorzugsweise wird sie jedoch nach 2–6maligem Gebrauch verworfen, da evtl., z. B. durch Ablösen von Schlichte- oder Avivagemitteln, Signierfarbstoffen oder Verunreinigungen von dem Textilmaterial oder durch das Anfallen von Flusen, Schwierigkeiten auftreten können.

Dank des fast vollständigen Aufziehens der Farbstoffe kann man bei der zweiten Verwendung der Flotte andere Farbstoffe als bei der ersten Färbung verwenden. Vorzugsweise wird man dann jedoch mit den jeweils hellsten Färbungen beginnen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens besteht aus einem geeigneten Färbeaggregat, an dem Anordnun-

gen angebracht sind, die es gestatten, den pH-Wert der Färbeflotte zu messen, sowie mindestens eine Dosiereinrichtung, durch die der Färbeflotte Zusätze, wie insbesondere die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erforderlichen Säure und Alkali, zugesetzt werden können. Vorzugsweise sind sowohl die pH-Messstellen als auch die Dosiereinrichtungen an ein externes Flottenumwälzsystem angeschlossen, wobei sich die pH-Messstellen in Fließrichtung vor und/oder nach einer Dosiereinrichtung befinden.

Eine bevorzugt verwendete Ausführungsform der Vorrichtung besteht darin, dass das externe Flottenumwälzsystem aus mehreren getrennten Leitungen besteht, die vor der Einmündung in den Färbeapparat vereinigt werden, und dass die Impfstelle, an der die Dosiereinrichtung an das Flottenumwälzsystem angeschlossen ist, sich an dieser Stelle befindet, an der die einzelnen Leitungen zusammentreffen, und dass diese Dosier Vorrichtung so ausgeführt ist, dass mittels einer geregelten Pumpe durch Dosieren einer starken Lauge ein Anfangs-pH-Wert eingestellt werden kann und anschliessend mittels einer geführten (gesteuerten Regelung) Pumpe durch Dosieren einer starken Säure der pH-Wert nach einer vorausbestimmten Zeitfunktion auf einen Endwert gesenkt werden kann.

Die Dosiereinrichtung kann aber auch an einer anderen Stelle an das Flottenumwälzsystem angeschlossen sein und die Dosiereinrichtung und die pH-Messstelle können sich sowohl an der gleichen als auch an verschiedenen Leitungen des Flottenumwälzsystems befinden.

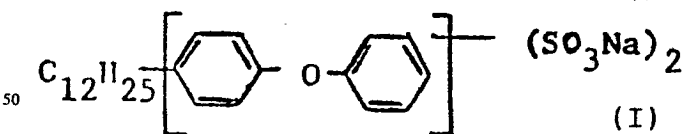
Es ist selbstverständlich, dass die beschriebenen Vorrichtungen lediglich Ausführungsbeispiele darstellen und dass das erfindungsgemässe Färbeverfahren auch mit anderen Arten von Vorrichtungen durchführbar ist.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens, ohne dieses darauf zu beschränken. Die Mengenangaben bei den Farbstoffen und Hilfsmitteln beziehen sich auf handelsübliche Ware und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

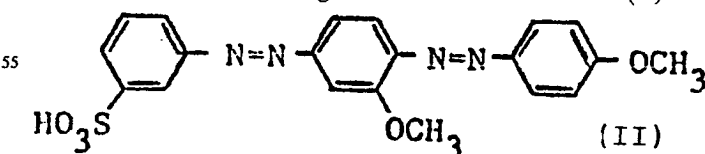
Die Ergebnisse dieser Kleinversuche (Laborfärbungen) lassen sich ausgezeichnet auf Praxisfärbungen übertragen.

Beispiel 1

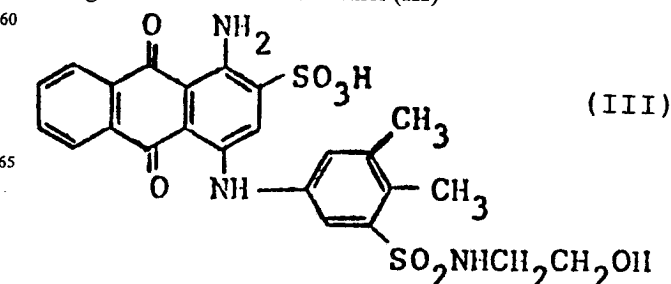
Der Warenbaum eines Pretema-Multicolor Laborfärbeapparates wird mit einem Vorläufer aus Polypropylen und einem Polyamid-6,6-Filamentgewebe, gebleicht und fixiert, von 12,6 × 188 cm und einem Gewicht von 15 g bewickelt. Nach dem Einschrauben des Warenbaums in die Färbeapparatur werden 150 mg des anionischen Hilfsmittels der Formel (I)

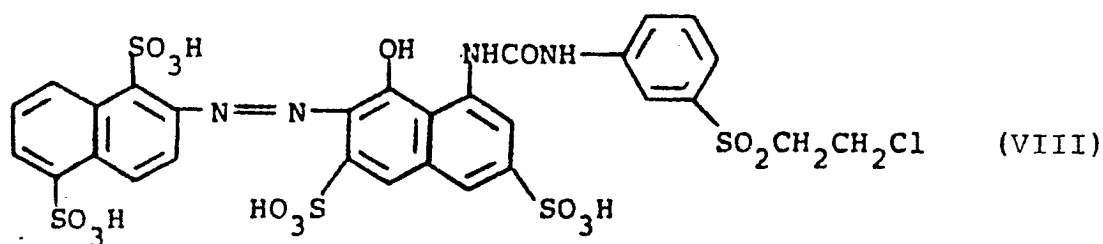


verdünnt mit Wasser, 75 mg des Farbstoffes der Formel (II)

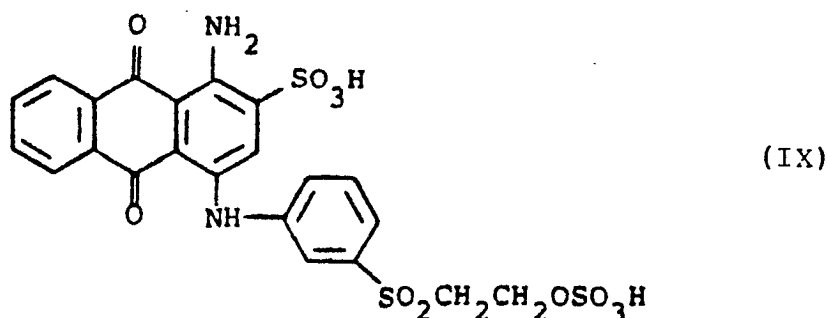


30 mg des Farbstoffes der Formel (III)





und 60 mg des blauen Reaktivfarbstoffes der Formel IX



zusammen gelöst in 25 ml Wasser, zugesetzt. Das Färbegefäß wird mit dem Nuancieraufsatz, der 22 ml 0,05N H₂SO₄ enthält, verschlossen. Die Temperatur wird innerhalb von 20 Minuten auf 130° erhöht. Nach weiteren 10 Minuten Färbezeit wird innerhalb von 50 Minuten die Säure in kleinen Portionen der Flotte zugesetzt. Nach weiteren 10 Minuten Färbezeit wird indirekt auf ca. 60° gekühlt und die Flotte in ein Auffanggefäß abgelassen. Sie hat einen pH-Wert von 3 und ist praktisch farblos. Das Polyamidmaterial wird kurz gespült und getrocknet. Es ist gleichmäßig violett gefärbt.

Färbungen, die – ohne Zudosierung von Säure – im übrigen jedoch gleich durchgeführt werden, können wegen mangelndem Badauszug (falls bei pH 6 gefärbt wird) oder Unegalitäten (falls bei pH 3 gefärbt wird) nicht befriedigen.

Die Restflotte wird nach einer Korrektur des pH-Wertes auf 6 mit Natronlauge für eine weitere, gleiche Färbung verwendet. Diese unterscheidet sich hinsichtlich Farbstärke und Nuance nicht von der zuerst durchgeführten.

Beispiel 4

Eine Laborfärbeapparatur, wie in der DE-OS 2 208 117 beschrieben, wird mit 325 ml entkalktem Wasser von 30 °C

beschickt. Dazu werden 2 ml einer Lösung von 36 g/l eines 25 Netz- und Entlüftungsmittel gegeben. Nun wird ein Materialträger für loses Material in die Färbeapparatur eingeschraubt, der 25 g gepressten, fixierten Polyamid-6-Kammzug in einer Materialdichte von 470 g/l enthält. Der Färbeapparat wird nun mit einer kombinierten Glaselektrode bestückt und der 30 pH-Wert der Flotte mittels 6 ml H₂SO₄ 0,1N auf einen Wert von 6,0 gestellt. Nun werden 10 ml einer Farbstofflösung, enthaltend 12,5 mg des Farbstoffs der Formel VII, 1,25 mg des Farbstoffes der Formel VIII und 12,5 mg des Farbstoffes der Formel IX, der Flotte zugesetzt. Innert 40 Minuten wird auf 35 70° aufgeheizt, der pH-Wert beträgt dabei weiterhin 6,0. Nun wird der pH-Wert innerhalb von 20 Minuten durch Zutropfen von 8,7 ml H₂SO₄ 1N auf 3,0 gesenkt, wodurch die Flotte farblos ausgezogen wird. Der Materialträger wird herausgenommen, der Kammzug gespült und getrocknet. Er ist gleichmäßig 40 hellgrün gefärbt.

Die Restflotte wird nach einem Zusatz von 25 ml Frischwasser mit 6 ml NaOH 1N auf pH 6 gestellt und für eine gleiche Färbung wiederverwendet. Die beiden Färbungen sind gleich.

45

Fig. 1

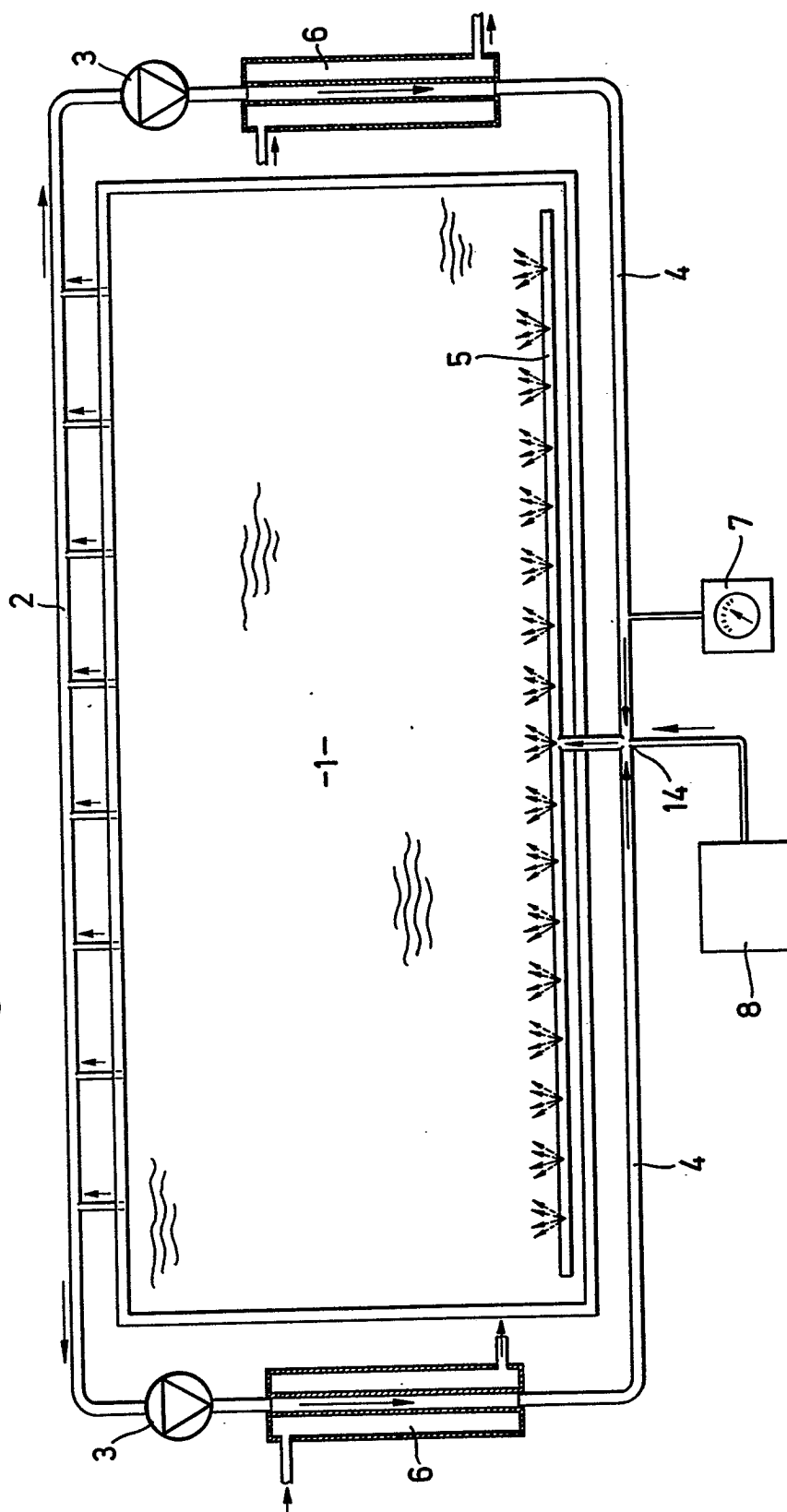
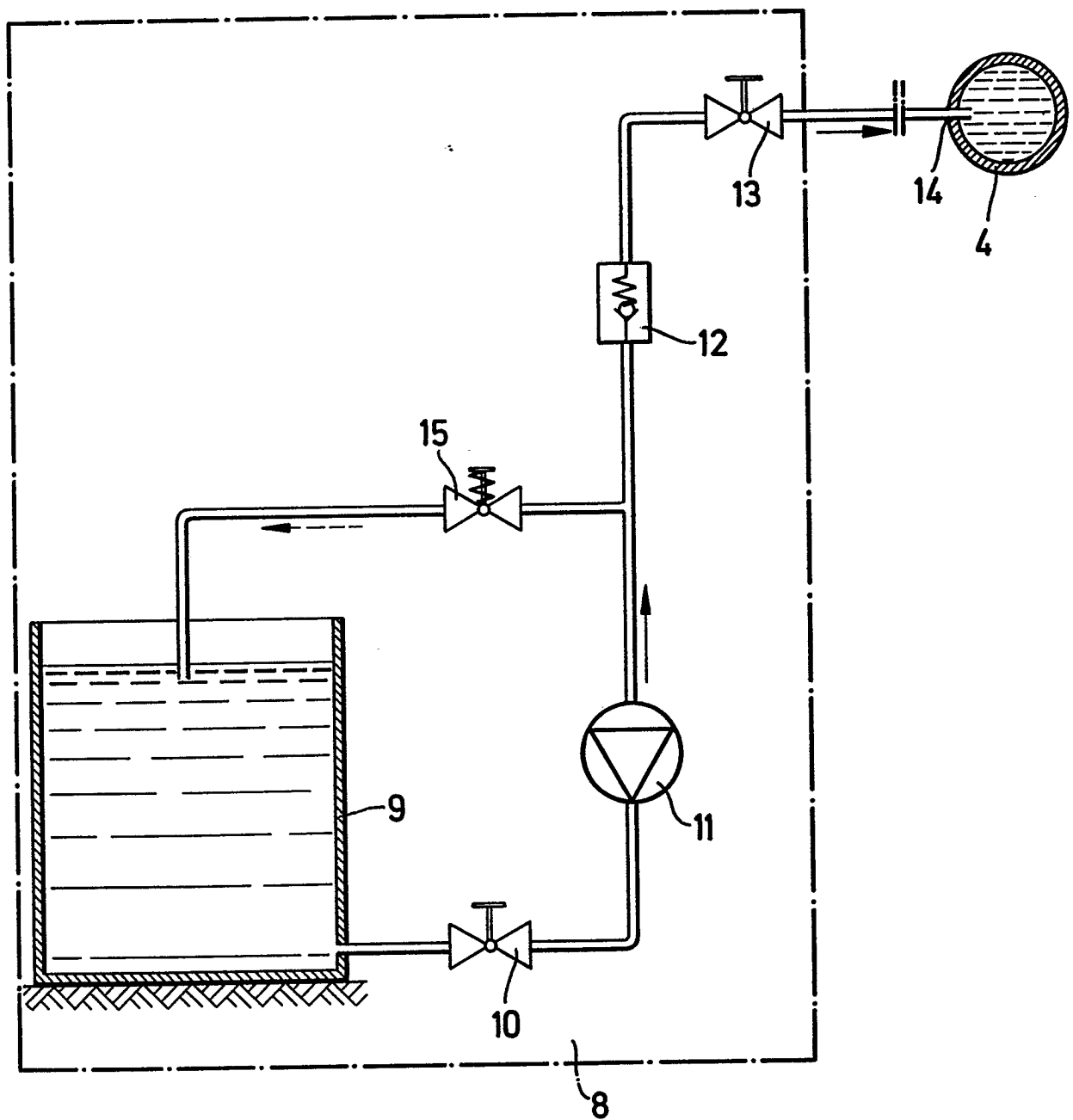


Fig. 2



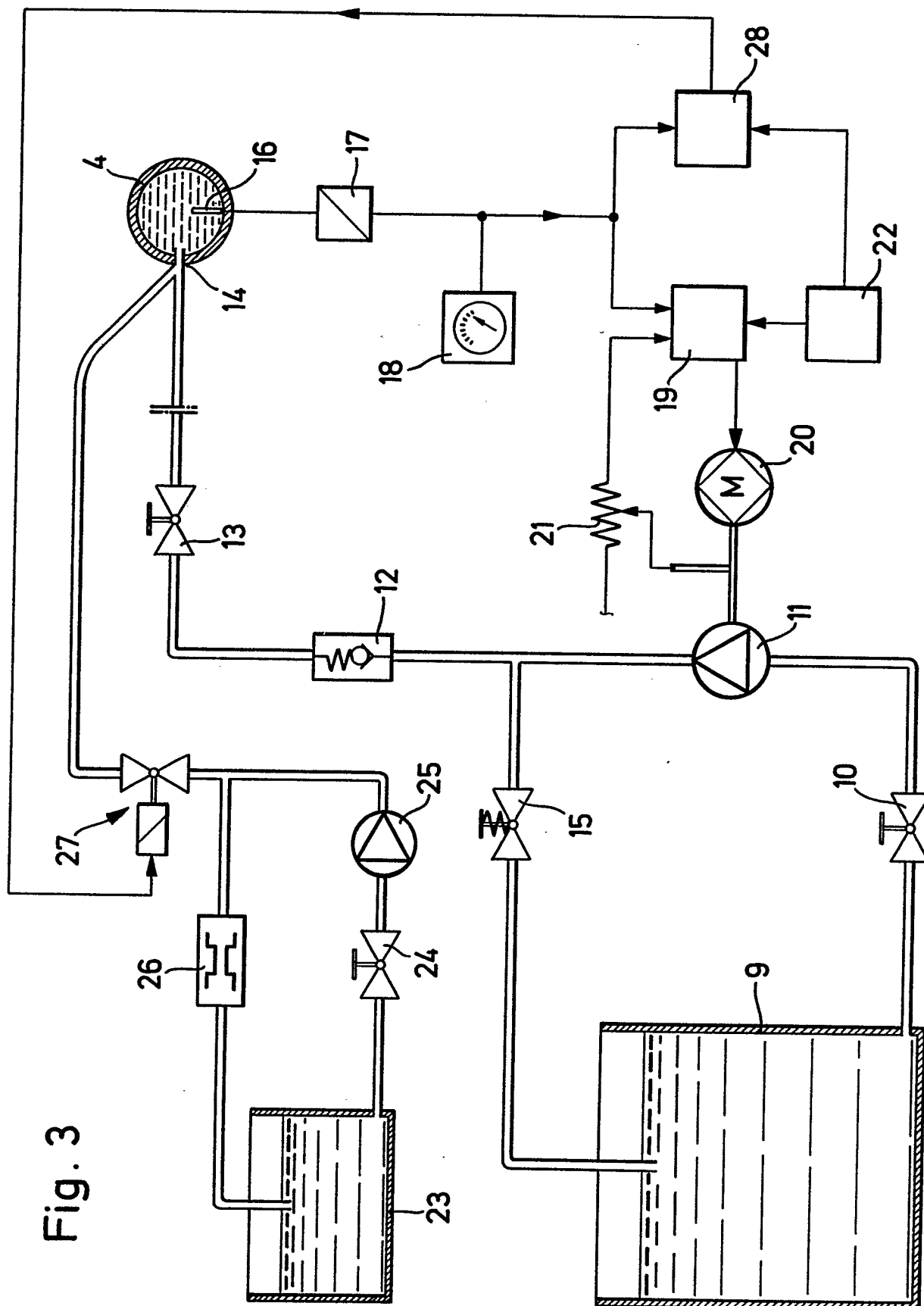


Fig. 3

Fig. 4

