



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 017 805**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80101555.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 3/66, D 06 B 21/02**

(22) Anmelddatum: 25.03.80

(30) Priorität: 07.04.79 DE 2914111

(71) Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80  
Patentblatt 80/22

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT CH DE FR GB IT

(72) Erfinder: Hildebrand, Dietrich, Dr.,  
Wingensieferkamp 13, D-5068 Odenthal (DE)

(54) Verfahren zum Färben von Cellulosematerialien mit Reaktivfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren.

(57) Verfahren zum Färben von Cellulosefasern und Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen nach dem Auszieh-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Färbeflossen verwendet werden, deren jeweiliger faserreaktiver Reaktivfarbstoffgehalt geringer ist als 10% des fixierten Gesamtfarbstoffgehaltes der Endfärbung.

**EP 0 017 805 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
My-by 06.04.79

Verfahren zum Färben von Cellulosematerialien mit Reaktivfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Cellulosefasermaterialien mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen in Gegenwart von Salz und Alkalien nach dem Ausziehverfahren, beispielsweise auf Haspelkufen, Jetfärbeanlagen, Strangfärbemaschinen und Apparaten.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Färbeblättern verwendet werden, deren jeweiliger Farbstoffgehalt nicht höher ist als die Farbstoffmenge, die erforderlich ist, um auf der Faser eine als Unegalität sichtbare Farbtiefendifferenz zu erzeugen. Beim Färben von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Faser somit jeweils innerhalb einer gegebenen Zeit  $\Delta t$  in Form von

- 2 -

kleinen Schritten Δ s nur so viel Farbstoff angeboten,  
wie von der Faser in dieser Zeit unter den gegebenen  
pH-, Salz- und Temperaturbedingungen chemisch fixiert  
werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren steht damit  
5 in Gegensatz zu der bestehenden Auffassung, daß eine  
egale Färbung um so leichter zu erzielen ist, je höher  
die Farbstoffkonzentration im Färbebad ist und daß  
Färbeflossen mit geringem Farbstoffgehalt mit höherer  
Wahrscheinlichkeit unegale Färbungen ergeben als Färbe-  
10 flossen mit hohem Farbstoffgehalt. Die Farbstoffmenge,  
die eine noch sichtbare Farbdifferenz erzeugt beträgt < 10%, justes.  
3-8 %, vorzugsweise 4-6 % des Gesamtfarbstoffverbrauchs  
der Färbung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß beim Färben  
15 von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoff enthaltenden  
Färbeflossen, welche die zur Erreichung der gewünschten  
Farbtiefe erforderliche Gesamtmenge an Reaktivfarbstoff  
nicht gleichzeitig enthalten, sondern in kleinen Schritten  
über die gesamte Färbezeit verteilt zudosiert bekommen,  
20 eine bessere Egalität erzielt werden kann als bei der  
üblichen Verfahrensweise, bei der der Farbstoff dem Bad  
vor dem Erreichen der Fixierbedingungen zugesetzt und  
anschließend durch Steigerung des pH-Wertes, durch Tem-  
peraturhöhung oder Salzzusatz auf der Faser in der für  
25 Reaktivfarbstoffe üblichen Weise fixiert wird.

- 3 -

Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man die Färbeflotte in der üblichen Weise mit Salz und ~~über~~ Alkali beschickt und dann den Farbstoff mindestens  $\frac{2}{3}$  der gesamten Färbezeit in den Hauptstrom der zirkulierenden Färbeflotte einbringt.

Das Verfahren kann auch in der Form durchgeführt werden, daß nicht nur der Farbstoff, sondern auch das für die Durchführung der Fixierungsreaktion erforderliche Alkali gleichzeitig oder unabhängig kontinuierlich dem Bad zugeführt wird, oder daß der Farbstoff während der 1. Hälfte der Färbezeit und dann anschließend das Alkali während der 2. Hälfte der Färbezeit kontinuierlich dem Bad zugeführt wird.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Haspelkufen kommen solche in Betracht, welche über eine von der Warenbewegung unabhängige Flottenumwälzung verfügen, wie es bei Jetfärbeanlagen und Apparaten der Fall ist.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktivfarbstoffe kommen mindestens eine faserreaktive Gruppe aufweisende sulfogruppenhaltige Farbstoffe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninreihe in Betracht. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung des Verfahrens bei Farbstoffen, welche eine hohe Substantivität aufweisen und unter den bisher üblichen Färbebedingungen infolge zu geringer Migration zu Unegalitäten neigen.

Unter Migration wird dabei die Fähigkeit eines Reaktivfarbstoffs verstanden, während des Färbevorgangs von Bereichen mit höherer Farbstoffkonzentration auf der Faser auf Bereiche mit niedriger Farbstoffkonzentration auf der  
5 Faser überzuwandern, wie es von M.Aoyagi und E.Ogawa in Japan Textile News, Juli 1977, S. 95-98 beschrieben wurde.  
Unter Reaktivfarbstoffen mit hoher Substantivität werden dabei solche verstanden, welche in Gegenwart von 50 g/l  
10 Natriumsulfat auf gebleichter Baumwolle bei 40° im Gleichgewicht eine substantive Baderschöpfung von mindestens 50 % aufweisen.

Als geeignete Farbstoffe sind beispielsweise solche mit mindestens einer Mono-, Dichlortriazinyl-, Monofluortriazinyl- oder mindestens einer Mono- oder Difluor-Pyrimidin-  
15 gruppe, Sulfatoethylsulfonylgruppe, Ethylsulfonylbenzo-thiazolgruppe oder 2,3-Dichlorchinoxalincarbonylgruppe zu nennen, welche im Temperaturbereich von 30 - 100° und bei einem pH von 9-12 und in Gegenwart von 10-100 g/l Salz nach dem Ausziehverfahren gefärbt werden.

20 Als für das beanspruchte Verfahren geeignete Fasermaterialien kommen insbesondere solche in Betracht, die infolge ihrer hohen Affinität nach herkömmlichen Verfahren, bei denen der Farbstoff der Ware mit einer hohen Anfangskonzentration angeboten wird, nicht sicher und reproduzierbarer egal zu Färben sind. Derartige Fasermaterialien bestehen bevorzugt aus im Garn oder im Stück

mercerisierter Baumwolle oder Zellwolle.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß auch solche Reaktivfarbstoffe angewandt werden können, die durch die unzureichende Maximallöslichkeit in Gegenwart von Kochsalz normalerweise nicht oder nur für helle Töne verwendet werden können. Nach dem anspruchsgemäßen Verfahren können ferner höhere Salzkonzentrationen als üblich eingesetzt werden, ohne daß der Farbstoff ausfällt, und damit zu Abfleckungen auf der Ware d.h. zu unbrauchbaren Färbungen führt. Auf diese Weise erhält man bei gleichem Farbstoffeinsatz eine höhere Ausnutzung des eingesetzten Farbstoffs und damit eine bessere Wirtschaftlichkeit.

Das anspruchsgemäße Verfahren ergibt jedoch auch dann höhere Farbausbeuten im Vergleich zu der bisher üblichen Färbeweise, wenn mit gleichen Salzmengen gearbeitet wird.

Ein überraschender Vorteil des Verfahrens besteht in der Verbesserung des gleichzeitigen Aufziehens von Reaktivfarbstoffen unterschiedlicher Substantivität. Während bei herkömmlichen Färbeverfahren der substantive Farbstoff vorzieht und dadurch auf hochaffinem Material zu einem unegalnen Warenbild führt, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch mit solchen Farbstoffen egale Färbungen erzielen, die durch unterschiedliches Aufziehen nicht nur zu Farbtiefen-, sondern auch zu Farbtondifferenzen neigen.

- 6 -

Bei den in den folgenden Beispielen angegebenen Teilen handelt es sich, sofern nicht anders angegeben ist, um Gewichtsteile. Die Konstitution der in den Beispielen verwendeten Farbstoffe I-V sind in der auf die Beispiele folgenden Tabelle angegeben. Die Temperaturangaben bedeuten Celsiusgrade.

5

- 7 -

Beispiel 1

100 Teile einer Baumwollwirkware werden in eine handelsübliche Jetfärbeanlage eingezogen und diese mit 700 Teilen Wasser von 25° und 1,4 Teilen Natriumbicarbonat beschickt.

5 Anschließend werden 0,4 Teile di(2-ethylhexyl)phosphorsaures Natrium zugesetzt und die Flotte bei guter Waren- und Flottenzirkulation auf 45° erwärmt.

Nach Erreichen dieser Temperatur werden 35 Teile Kochsalz in fester Form zugegeben. In das so vorbereitete  
10 zirkulierende Färbebad werden dann nach 15 Minuten während zwei Stunden kontinuierlich und unabhängig von- einander zwei Lösungen zugetropft. Die eine Lösung be- steht aus 60 Teilen Wasser und 4 Teilen des Farbstoffs I und die zweite Lösung aus 40 Teilen Wasser und 0,5  
15 Teilen Natriumhydroxid.

Nach Beendigung des Zutropfvorgangs wird noch 10 Minuten bei der eingestellten Temperatur laufen gelassen und anschließend nach Ablassen der Restflotte in der üblichen Weise kalt und warm gespült und kochend geseift.

20 Man erhält eine egale Rotfärbung.

Beispiel 2

100 Teile einer im Stück mercerisierten Baumwollwirkware werden in eine handelsübliche Haspelkufe mit Flottenum-

wälzung eingezogen und diese mit 1300 Teilen Wasser von 25° und 1,5 Teile Natriumdihydrogenphosphat versetzt.  
Die erhaltene Flotte wird dann bei guter Zirkulation auf 80° erwärmt und 120 Teile Natriumsulfat werden in fester  
5 Form dem Färbebad zugesetzt. Nach 10 Minuten Laufen lassen bei 80° werden dann in das so vorbereitete Färbebad während 1 Stunde kontinuierlich unabhängig voneinander zwei Lösungen zugetropft. Die eine Lösung besteht aus 96 Teilen Wasser und je 1 Teil des Farbstoffs I, 1,5 Teilen 10 des Farbstoffs II sowie 1,5 Teilen des Farbstoffs III.

Die zweite Lösung besteht aus 99,7 Teilen Wasser und 0,3 Teilen Natriumhydroxid. Nach Beendigung des Zutropfvorganges wird die Ware weitere 10 Minuten bei 80° behandelt, dann wird die Flotte abgelassen und die erhaltene Färbung wie üblich kalt und warm gespült und 15 kochend geseift. Man erhält eine egale Braunfärbung.

### Beispiel 3

100 Teile einer im Stück mercerisierten Baumwollware werden in eine handelsübliche Jetfärbeanlage eingezogen und diese mit 1400 Teilen Wasser von 25°, 20 1,5 Teilen 1,3-Bis-(ethylhexyl)-glycerinether-2-sulfat und 0,8 Teilen Natriumbisulfat beschickt. Die Flotte wird dann bei guter Waren- und Flottenzirkulation auf 70° erwärmt und während des Aufheizens 140 Teile 25 Kochsalz in fester Form zugegeben.

- 9 -

Nach Erreichen der Temperatur von  $70^{\circ}$  wird 10 Minuten bei dieser Temperatur laufen gelassen und dann allmählich in 120 Minuten auf  $45^{\circ}$  abgekühlt. Während des Abkühlens werden kontinuierlich und unabhängig voneinander mit langsam ansteigender Zulaufgeschwindigkeit 2 Lösungen in die rasch zirkulierende Flotte eingespritzt. Die eine Lösung besteht aus 2 Teilen des Farbstoffs IV, 0,2 Teilen Natriumdihydrogenphosphat und 50 Teilen Wasser, die andere Lösung aus 1 Teil Natriumhydroxid in 50 Teilen Wasser.

Nach Beendigung des Zutropfvorganges wird nocht 20 Minuten bei  $45^{\circ}$  behandelt und anschließend wie üblich gespült und kochend geseift. Man erhält eine egale Rotfärbung.

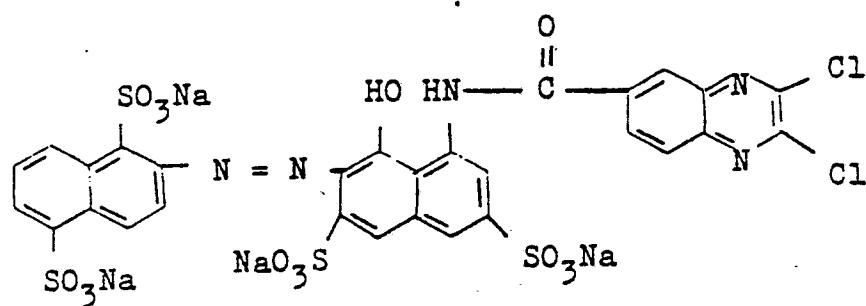
15 Beispiel 4

100 Teile eines Baumwollgarnes werden auf einem kommerziellen Garnfärbearrapparat 15 Minuten mit 1000 Teilen einer  $80^{\circ}$  warmen wässrigen Flotte behandelt, welche 50 Teile Kochsalz enthalten. Anschließens werden bei dieser 20 Temperatur kontinuierlich mit Hilfe einer handelsüblichen Dosierpumpe während 2 Stunden 100 Teile einer Lösung zugepumpt, welche 3,5 Teile des Farbstoffs V und 2,5 Teile Natriumbicarbonat enthalten. Nach dieser Zeit wird weitere 5 Minuten laufen gelassen und anschließend wie üblich kalt und warm gespült und kochend geseift. 25 Man erhält eine egale Grünfärbung.

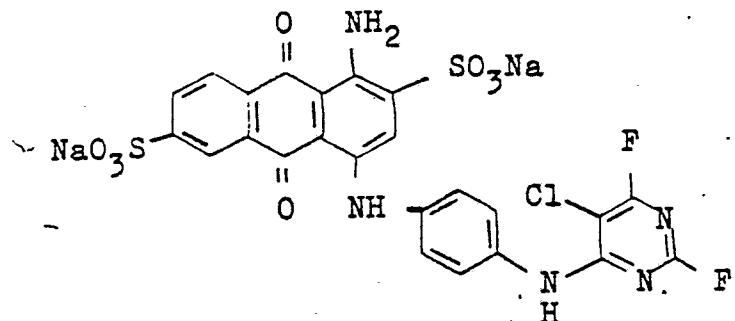
0017805

- 10 -

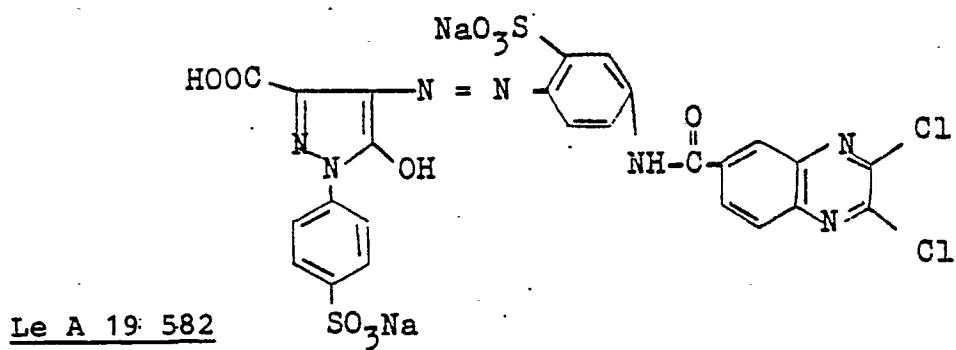
I



II



III

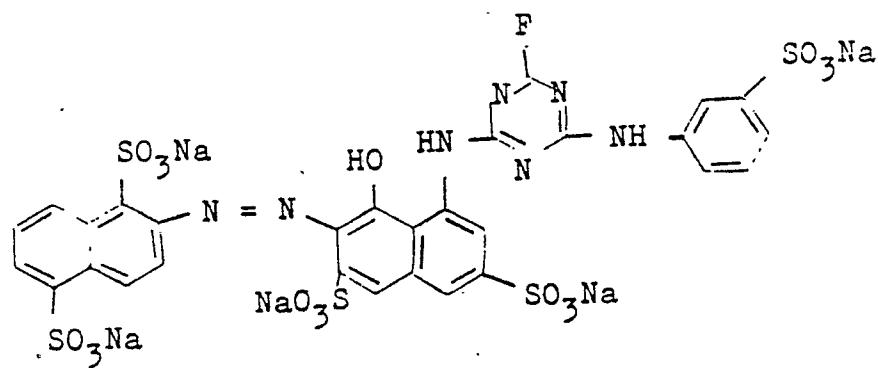


Le A 19: 582

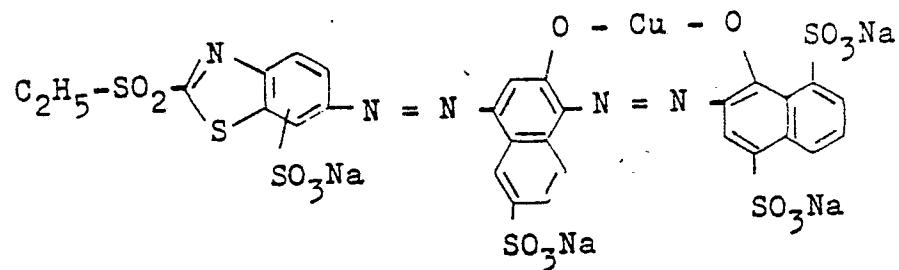
0017805

- 11 -

IV



V



Le A 19 582

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Cellulosefasern und Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen nach dem Auszieh-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, deren jeweiliger faserreaktiver Reaktivfarbstoffgehalt geringer ist als 10 % des fixierten Gesamtfarbstoffgehaltes der Endfärbung.  
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, deren jeweiliger faserreaktiver Reaktivfarbstoffgehalt geringer ist als 6 % des fixierten Gesamtfarbstoffgehaltes der Endfärbung.  
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktivfarbstoff in Form seiner wässrigen Lösung kontinuierlich während einer Zeit von 1/2 - 3 Stunden dem Färbebad zuführt.  
15
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktivfarbstoff in Form seiner wässrigen Lösung kontinuierlich während einer Zeit von 1 bis 2 Stunden dem Färbebad zuführt.  
20

- 13 -

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktivfarbstoff in Form seiner wässrigen Lösung kontinuierlich während einer Zeit von 1 bis 2 Stunden einem <sup>oder</sup> pH-Wert von 8-12 aufweisenden Färbebad zuführt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktivfarbstoff und das für die Fixierung notwendige Alkali gleichzeitig und unabhängig voneinander zuführt.
- 10 7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktivfarbstoff und das für die Fixierung erforderliche Alkali gleichzeitig in Form einer alkalischen Farbstofflösung zuführt.
- 15 8. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflossen verwendet werden, deren pH-Wert kontinuierlich von pH 7 bis <sup>oder</sup> pH 12 ansteigt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0017805  
Nummer der Anmeldung  
EP 80 10 1555

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
	<p><u>DE - A - 2 624 176 (SCHUSTERINSEL TEXTILVEREDLUNGSGESELLSCHAFT)</u>  * Ansprüche 1-9; Seite 5, Absatz 2 bis Seite 9, Absatz 1 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 2 209 007 (CIBA-GEIGY)</u>  * Seiten 13,14; Beispiel 35; Seite 5, Zeilen 35-38 *</p> <p>--</p>	1-8	D 06 P 3/66 D 06 B 21/02
A	<p><u>GB - A - 1 488 862 (ICI)</u>  * Das ganze Dokument *</p> <p>--</p>	1	D 06 P 3/66 3/60 1/38 1/00 5/20
A	<p><u>FR - A - 2 320 381 (HOECHST)</u>  * Ansprüche 1,4,5; Seite 3, Zeile 34 bis Seite 9, ganz *</p> <p>--</p>	1	D 06 B 21/02 21/00
A	<p><u>BE - A - 503 684 (B. STEVERLYNCK)</u>  * Ansprüche 1,5 *</p> <p>-----</p>	1	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prufer	
Den Haag	22-07-1980	DEKEIREL	