

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 83111166.1

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 3/68**

②② Anmeldetag: 09.11.83

③① Priorität: 13.11.82 DE 3242155

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.84 Patentblatt 84/22

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Jeths, Johannes**
Schillerstrasse 48
D-6054 Rodgau 6(DE)

⑤④ **Verfahren zum egalen Färben von Maschenwaren aus Cellulosefasern in Schlauchform mit auf der Faser erzeugten, wasserunlöslichen Azofarbstoffen.**

⑤⑦ Das Färben von feinen Baumwolltrikotagen in Schlauchform auf der Haspelkufe mit Azo-Entwicklungsfarbstoffen war bis jetzt kaum möglich. Als Ursache hierfür wurden physikalische wie auch chemische Vorgänge während der Farbstoffkupplung angesehen, welche in Form von Unequalitäten auf der gefärbten Ware in Erscheinung treten.

Durch eine Vorbehandlung des Schlauchguts vor dem Färben mit kationischen Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten in Verbindung mit einem Netzmittel gelingt es erfindungsgemäß, das Auftreten der negativen Einflüsse auf das Warenbild im Verlauf der Entwicklung der Farbstoffe zu verhindern. Gleichzeitig wird verbesserte Luftbeständigkeit der Grundierung erhalten.

EP 0 109 609 A1

Verfahren zum egalten Färben von Maschenwaren aus Cellulosefasern in Schlauchform mit auf der Faser erzeugten, wasserunlöslichen Azofarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum egalten Färben von Maschenwaren aus Cellulosefasern in Schlauchform mit auf der Faser erzeugten, wasserunlöslichen Azofarbstoffen in der Haspelkufe.

5

Verfahren zum Färben von Cellulosefasern mit Entwicklungsfarbstoffen, wie die Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser aus einer Kupplungskomponente (auch als Naphthol bezeichnet) und einer Diazokomponente auch
10 genannt wird, sind aus den Informationsschriften der Hersteller der Farbstoffkomponenten (z.B. der Broschüre der Hoechst Aktiengesellschaft, Hoe D 4026 "Naphthol AS-Anwendungsvorschriften") hinlänglich bekannt.

15 Beim Färben von Gewirken in Schlauchform, vor allem bei Interlock- und feinmaschigen, leichten Feinrippwaren, nach der zuvor erwähnten Methode treten in der Haspelkufe immer wieder Unegalitäten auf, die einesteils mit dem physikalischen Verhalten der genannten Schlauchwaren in
20 den Haspelkufen hinsichtlich Penetration und Flottenaustausch zusammenhängen, anderenteils auf chemische Vorgänge wie die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit von Neutralisation und von Azokupplung der Farbstoffkomponenten zurückzuführen sind.

- 25

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesem Nachteil zu begegnen, vor allem, weil das kontinuierliche Färben solcher Textilien noch größere Probleme aufwirft und die Haspelkufe bisher die bevorzugte Färbemaschine für diese
30 Art der Färbung ist.

In der Hauptsache gingen diese Bemühungen dahin, z.B. durch mechanische Verfahrensvariationen, meist aber durch Maßnahmen, welche die Kupplungsbedingungen beeinflussen, eine Verbesserung der bemängelten Färberesultate herbeizuführen (vgl. dazu DE-PS 28 08 909 und DE-PS 26 25 517).

Alle diese Versuche brachten zwar schrittweise Verbesserungen, haben aber das Problem nicht im Ansatz gelöst.

10

Der vorliegenden Erfindung lag also die Problemstellung zugrunde, verbesserte Färbetechniken zu konzipieren, um egale Färbungen mit Azo-Entwicklungsfarbstoffen auf Schlauchgewirken in der Haspelkufe erstellen zu können.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Schlauchwaren in der Haspelkufe, vor dem Grundieren mit der Kupplungskomponente, mit einer faseraffinen, kationischen Verbindung auf Basis eines Kondensationsproduktes aus Dicyandiamid und Formaldehyd, sowie einem Kombinationsnetzmittel enthaltend Natriumalkylsulfonat und das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Isotridecanol mit 8 Mol Ethylenoxid vorbehandelt, dann mit Wasser spült und schließlich die Färbung mit den Komponenten zur Bildung der Azofarbstoffe in üblicher Weise durchführt.

20
25

Gegenüber den bisherigen Bemühungen um die Lösung des anstehenden Problems werden also beim erfindungsgemäßen Vorgehen keine Eingriffe in das Färbeverfahren selbst vorgenommen, sondern es wird eine definierte Vorbehandlung des Farbgutes verrichtet.

30

Es war daher überraschend, daß durch eine solche Maßnahme, welche die beiden genannten Ursachen für das Entstehen der Unequalitäten völlig außer acht zu lassen scheint, eine Verbesserung des färberischen Ergebnisses eintritt.

35

Als faseraffine, kationische Verbindungen sind verfahrensgemäß besonders effektiv:

5 Das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Ethylendiaminsulfat, 2 Mol Dicyandiamid und 4,7 Mol Formaldehyd, sowie

das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Dicyandiamid, 2 Mol Formaldehyd und 2 Mol Ammoniumchlorid.

10 Das erste Produkt ist besonders wirksam, wenn seine Applikation bei 60°C erfolgt, das zweite kann bei Temperaturen von Raumtemperatur (20°C) bis 60°C eingesetzt werden.

15 In der Praxis verwendet man vorteilhaft wässrige Lösungen dieser Substanzen.

Die Vorbehandlung wird wie folgt durchgeführt:

20 Man benetzt die Schlauchgewirke z.B. bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit Wasser von entsprechender Temperatur (z.B. 60°C) und setzt zunächst die kationische Verbindung in Mengen von 3 bis 20 g/l zu und läßt die Ware zur Verteilung 2 bis 3 Minuten durch das Bad laufen. Dann setzt man langsam,
25 bei der Behandlungstemperatur, das Kombinationsnetzmittel (0,4 bis 2 g/l) zu. Dabei tritt in der Regel eine vorübergehende Trübung des Bades auf, die aber im Laufe der 10 bis 20 Minuten dauernden Weiterbehandlung wieder verschwindet. Es handelt sich also immer um eine einbadige-
30 zweistufige Vorbehandlung. Danach wird die Ware gespült und die Färbung mit den Farbstoffkomponenten selbst in gewohnter Weise vorgenommen.

35 Allein durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung gelingt es, bei einer Vielzahl von Kombinationen aus Kupplungs- und Diazokomponente egale Färbungen auf den schwierig egal zu färbenden Schlauchgewirken zu erhalten.

- Gleichzeitig ist beobachtet worden, daß die Luftbeständigkeit der feuchten Grundierung verbessert ist. Diese Verbesserung ist bisher durch den Zusatz von Formaldehyd zur Grundierungsflotte erreicht worden. Es war nicht zu
- 5 erwarten gewesen, daß die erfindungsgemäße Vorbehandlung einen ähnlichen Effekt bewirkt. Trotzdem wird man in der Praxis auf den Formaldehydzusatz nicht verzichten, da er auch noch andere positive Seiten aufweist.
- 10 Weitere Vorteile in Bezug auf das endgültige Färberesultat lassen sich erzielen, wenn bei der Entwicklung der Färbung mit der Diazokomponente die Konzentration der Diazokomponente erhöht und/oder das Flottenverhältnis erniedrigt wird.
- 15 Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin angeführten Prozentangaben sind Gewichtsprocente.

Beispiel 1

Im Flottenverhältnis von 1:20 werden 10 g Baumwolltrikot
(38 cm lang und 13 cm breit) 20 Minuten bei 60°C mit einem
5 wäßrigen Bad vorbehandelt, dem - wie im Beschreibungs-
text auf Seite 3 angegeben - nacheinander die folgenden
Zusätze beigemischt wurden:

- 10 5 g/l einer 80%igen wässrigen Lösung des Kondensationsproduktes aus 1 Mol Ethylendiaminsulfat,
2 Mol Dicyandiamid und 4,7 Mol Formaldehyd,
sowie 2 g/l einer 25%igen wässrigen Lösung eines Netz-
mittels auf Basis von Natriumalkylsulfonat mit
15 einem Gehalt an 10 % des Kondensationsproduktes
aus 1 Mol Isotridecanol und 8 Mol Ethylenoxid:

Dann wird die Ware mit Wasser kalt gespült.

- 20 Das vorbehandelte Textilgut wird dann wie folgt gefärbt:

Man löst

- 1,3 g der Verbindung C.I. Azoic Coupling Component 28
mit der C.I.-Nr. 37 541
25 durch Anteigen mit Hilfe von
3,5 cm³ denaturiertem Äthanol und Zugabe von
0,7 cm³ Natronlauge (32,5 %ig) sowie
2,5 cm³ Wasser von 40°C.
30 Dieser Lösung werden noch
0,7 cm³ Formaldehyd (33%ig) zugesetzt.

Nach 10 Minuten Stehenlassen wird die so zubereitete Lösung
in eine Mischung aus

800 cm³ Wasser von 20°C,

3 g Dispergiermittel auf Basis eines Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensates und

5,3 cm³ Natronlauge (32,5 %ig)

5

eingerührt und mit Wasser (20°C) auf ein Flotten-volumen von 1 Liter aufgefüllt.

10 Nach Zusatz von 20 g Kochsalz wird in 200 cm³ dieser Flotte der vorbehandelte Baumwolltrikot 30 Minuten bei 20°C grundiert, abtropfen gelassen und sodann 5 Minuten in 200 cm³ einer wäßrigen Flotte mit einem Gehalt an

15 1 cm/l Natronlauge (32,5 %ig) sowie
40 g/l Kochsalz

bei 20°C zwischengespült.

20 Nach abermaligem Abtropfen der Ware wird der Azo-farbstoff wie folgt entwickelt:

25 Um bei der Farbstoff-Entwicklung ähnliche Bedingungen wie bei der Behandlung in der Haspelkufe zu erhalten, wird das Material zuerst 4mal in der Längsrichtung und dann 1mal in der Breite gefaltet. Danach wird die so gefaltete Ware in die Entwicklungsflotte eingelegt. Das Gefäß hat einen Durchmesser von 13 cm (wichtig für die Flottenhöhe). Die gefaltete Ware wird 3mal, jeweils nach 5 Minuten, umgedreht. Danach wird sie auseinandergefaltet und 15
30 Minuten im gleichen Bad weiterbehandelt.

Die zur Kupplung verwendeten 200 cm³ kalter, wässriger Entwicklungsflotte enthalten:

35 6,5 g/l der diazotierten, stabilisierten Verbindung
von

C.I. Azoic Diazo Component 3 mit der
C.I.-Nr. 37010 und

5 1 g/l eines Dispergiermittels auf Basis oxethylierter
höherer Alkohole.

Danach wird der aufgrund der obigen Maßnahmen jetzt
egal scharlachfarbene Baumwolltrikot mit Wasser gespült
und schließlich mit einem wäßrigen Bad unter Zusatz von

10

1 g/l Soda kalz.

1 g/l Oleylmethyltaurin sowie

1 g/l Sequestriermittel auf Basis Natriumpolyphosphat

15 10 Minuten kochend geseift.

Zum Vergleich wird ein gleiches Textilstück, ohne die
Vorbehandlung, nach gleichem Rezept gefärbt. Dieses
Stück weist, im Gegensatz zu dem vorbehandelten Stück,
20 nach dem Färben eine starke Markierung der Faltung auf.

Beispiel 2

Man verfährt bei der Durchführung der Färbung wie in
25 Beispiel 1, verwendet jedoch zur Farbstoffentwicklung
nur 50 cm³ wässrige Entwicklungsflotte mit

26 g/l der diazotierten, stabilisierten Verbindung
von

30 C.I. Azoic Diazo Component 3 mit der
C.I.-Nr. 37010

und den sonstigen Zusätzen. Nach dem Färben erhält man
eine egale Scharlachfärbung ohne jede Markierung der
35 Faltung.

Beispiel 3

Man verfährt beim Färben genau wie in Beispiel 1,
arbeitet jedoch bei der Grundierung mit einer Lösung

5. von:

3 g der Verbindung C.I. Azoic Coupling Component 13
mit der C.I.-Nr. 37 595,

mit Hilfe von

10 3 cm³ denaturiertem Äthanol und Zugabe von
3 cm³ Wasser von 50°C,
0,75 cm³ Natronlauge (32,5%ig) sowie
1,5 cm³ Formaldehyd,

in einer Flotte von

15 800 cm³ Wasser von 20°C,
7,25 cm³ Natronlauge (32,5%ig) und
3 g Dispergiermittel;

und bei der Kupplung mit einer Entwicklungsflotte
enthaltend:

20

7,7 g/l der diazotierten, stabilisierten Verbindung
von C.I. Azoic Diazo Component 5 mit der
C.I.-Nr. 37 125.

25 Man erhält eine egale Schwarzfärbung des Trikots ohne
Markierung der Falten.

Beispiel 4

30 80 kg einer Baumwollinterlockware werden in einer Haspel-
kufe bei 30°C sowie im Flößenverhältnis von 1:20 mit
Wasser genetzt. Dann werden dieser Flotte 10 g/l einer
60%igen wässrigen Lösung des Kondensationsproduktes aus
1 Mol Dicyandiamid, 2 Mol Formaldehyd und 2 Mol Ammonium-
35 chlorid zugesetzt. Nach 5 Minuten Laufzeit gibt man
langsam noch 5 g/l eines 25%igen wässrigen Kombinations-
netzmittels auf Basis von Alkylsulfonat mit 10 % Anteil

an dem Kondensationsprodukt von 1 Mol Isotridecanol mit 8 Mol Ethylenoxid hinzu und läßt die Ware weitere 15 Minuten durch das Bad laufen.

- 5 Dann wird das so vorbehandelte Textilgut mit Wasser gespült und mit einer Flotte aus

4800 g der Verbindung C.I. Azoic Coupling Component 13 mit der C.I.-Nr. 37 595,

10

gelöst mit Hilfe von

- 4,8 l denaturiertem Äthanol,
4,8 l Wasser von 50°C,
15 1,2 l Natronlauge (32,5 %ig) und
2,4 l Formaldehyd (33%ig),

gründiert. Diese Flotte enthielt als Vorschärfung:

- 20 11,6 l Natronlauge (32,5 %ig) und
4,8 kg Dispergiermittel (Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat).

Man gründiert die Ware 30 Minuten bei 20°C.

25

Das Zwischenspülen wird im wäßrigen Bad vorgenommen unter Zusatz von

- 1 cm³/l Natronlauge (32,5 %ig) und
30 20 g/l Kochsalz.

Die Entwicklung des Azofarbstoffes erfolgt durch Kupplung mit:

- 35 12,5 kg der diazotierten, stabilisierten Verbindung von C.I. Azoic Diazo Component 5 mit der C.I.-Nr. 37 125,

4,8 kg des obengenannten Dispergiermittels und
16 kg Natriumacetat

während 30 Minuten bei 20°C.

5

Nach dem Spülen mit Wasser und Absäuern mit einer wäßrigen
Flotte enthaltend 1 cm/l Salzsäure wird die Färbung
jeweils im wäßrigen Bad geseift und zwar

10 a) 10 Minuten bei 60°C mit:

1 g/l Soda kalz. und

1 g/l Oleylmethyltaurin,

b) 10 Minuten kochend mit

15 1 g/l Soda kalz.,

1 g/l Oleylmethyltaurin und

1 g/l Sequestriermittel (auf Basis Natriumpoly-
phosphat).

20 Man erhält auf dem Textilgut eine egale Schwarzfärbung
ohne eine Markierung der Lauffalten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum egalen Färben von Maschenwaren aus Cellulosefasern in Schlauchform mit auf der Faser erzeugten, wasserunlöslichen Azofarbstoffen in der Haspelkufe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schlauchwaren in der Haspelkufe, vor dem Grundieren mit der Kupplungskomponente, mit einer faseraffinen, kationischen Verbindung auf Basis eines Kondensationsproduktes aus Dicyandiamid und Formaldehyd, sowie einem Kombinationsnetzmittel enthaltend Natriumalkylsulfonat und das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Isotridecanol mit 8 Mol Ethylenoxid vorbehandelt, dann mit Wasser spült und schließlich die Färbung mit den Komponenten zur Bildung der Azofarbstoffe in üblicher Weise durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Verbindung das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Ethylendiaminsulfat, 2 Mol Dicyandiamid und 4,7 Mol Formaldehyd verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Verbindung das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Dicyandiamid, 2 Mol Formaldehyd und 2 Mol Ammoniumchlorid verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware im Flottenverhältnis von 1:20 mit 3 bis 20 g/l der kationischen Verbindung und 0,4 bis 2 g/l des Kombinationsnetzmittels 10 bis 20 Minuten bei 60°C vorbehandelt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware im Flottenverhältnis von 1:20 mit 3 bis 20 g/l der kationischen Verbindung und 0,4 bis 2 g/l des Kombinationsnetzmittels 10 bis 20 Minuten bei 20°C bis 60°C vorbehandelt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 4 oder den Ansprüchen 1, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Entwicklung der Färbung mit der Diazokomponente die Konzentration der Diazokomponente erhöht wird und/oder das Flottenverhältnis erniedrigt wird.
- 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0109609

Nummer der Anmeldung

EP 83 11 1166

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-2 950 268 (A.J. COFRANCESCO et al.) * Beispiel 4; Spalte 3, Zeilen 33-46 *	1,3	D 06 P 3/68
A	--- US-A-2 253 457 (C.M. WHITTAKER et al.) * Patentanspruch 1; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 11-21 *	1	
A	--- EP-A-0 045 457 (HOECHST) * Beispiele 1,3,4,6 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			D 06 P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-02-1984	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			