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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 189 850**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.06.89**

(51) Int. Cl.^{4}: **D 06 P 3/14**

(21) Anmeldenummer: **86100898.5**

(22) Anmeldetag: **23.01.86**

(54) **Klotz-Färbeverfahren für Wolle.**

(30) Priorität: **30.01.85 DE 3502961**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **06.08.86 Patentblatt 86/32**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **07.06.89 Patentblatt 89/23**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT CH DE FR IT LI**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 043 331
EP-A- 0 126 026
DE-A- 1 444 283
DE-A- 2 037 764
DE-B- 1 287 558
FR-A- 1 217 081
FR-A- 1 523 400
GB-A- 875 163
US-A- 2 950 165
JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, Band 84, 1968, Seiten 501-507, Bradford, Yorkshire, GB; D.M. LEWIS et al.: "Pad-Batch Dyeing of wool with reactive dyes"

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

(72) Erfinder: **Hofstetter, Hans**
Röseliweg 15
CH-4665 Oftringen (CH)
Erfinder: **Bos, Johannes**
Bleichertrubelweg 7
CH-4852 Rothrist (CH)
Erfinder: **Richter, Wolfgang**
Kastanienstrasse 1
D-6238 Hofheim am Taunnus (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

EP 0 189 850 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klotz-Kaltverweil-Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen.

Kaltverweil-Färbeverfahren für Wolle sind dem Coloristen seit langem bekannt. Hierbei wird das Textilgut mit Säure-, Metallkomplex- oder auch Reaktivfarbstoffen aus saurem Medium geklotzt und zur Farbstoff-Fixierung im allgemeinen bei Raumtemperatur eine gewisse Zeitspanne gelagert. Neben den dafür eingesetzten Farbstoffen enthalten die verwendeten Klotzflotten gewöhnlich hohe Mengen (bis zu 300 g/l) an Harnstoff (siehe z. B. DE-B-1.287.558). Unter diesen Bedingungen fixieren Reaktivfarbstoffe, besonders solche vom Vinylsulfon-Typ nur unvollständig und ergeben verminderte Echtheitseigenschaften.

Aus der Praxis erhebt sich immer wieder die Forderung, zu Drucken mit Reaktivfarbstoffen auf Wolle im Farbton passende und mit den gleichen Farbstoffen erstellte Unifärbungen anbieten zu können, welche sich auf nicht aufwendige Weise realisieren lassen. Abgesehen von der vereinfachten Lagerhaltung mag der Hintergrund dafür wohl hauptsächlich in der Tatsache zu erblicken sein, im Falle von Composé-Artikeln sowohl für den bedruckten als auch den unigefärbten Anteil des Textilguts Übereinstimmung bezüglich der bei Wollartikeln ausschlaggebenden Abendfarbe zu erzielen, was ansonsten beim Einsatz von andersartigen Farbstoff-Kombinationen für ein solches Dessinierungsvorhaben nicht gegeben ist. Darüber hinaus bereitet das Nachstellen der Nuance der Färbung in Anlehnung an ein vorhandenes Druckrezept weit weniger Umstände.

Der zuvor angesprochene Sachverhalt führte somit zu der Aufgabenstellung, ein preiswertes, wenig maschinellen Aufwand erforderndes Färbeverfahren, eben ein Klotz-Kaltverweil-Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen, zu entwickeln, das die oben aufgezeigten Unzulänglichkeiten bzw. Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das Fasermaterial mit die gelösten Reaktivfarbstoffe aufweisenden wäßrigen Flotten bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13 klotzt und sodann diese Klotzung zwecks Farbstoff-Fixierung im feuchten Zustand 6 bis 24 Stunden, im allgemeinen 12 bis 18 Stunden, bei Temperaturen bis maximal 25 °C, vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur, unter den hergebrachten stark alkalischen Bedingungen verweilen läßt.

Als Fixieralkali für die Reaktivfarbstoffe in den Klotzflotten nach der vorliegenden Erfindung können verwendet werden: Natronlauge in Mengen von 5 g/l bis 60 g/l gegebenenfalls zusammen mit bis zu 50 g/l Kochsalz oder Glaubersalz, d. h. in Mengen, wie sie durch das für Baumwolle bekannte Klotz-Kurzverweil-Verfahren bekannt sind, oder Gemische aus Natronlauge mit Wasserglas im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 sowie in Mengen von 5 g/l bis 250 g/l.

Eine solche Arbeitsweise im alkalischen Medium, wie sie durch das beanspruchte Verfahren praktiziert wird, war für den Wollfärber aber völlig neuartig. Nach seinen bisherigen Vorstellungen mußte dabei mit einer starken Wollschädigung, verursacht durch das anwesende starke Alkali und die für die Fixierung erforderlichen langen Lagerzeiten, gerechnet werden. Es sind also lange gehegte und begründete Vorurteile zu überwinden gewesen, um zu der hierin niedergelegten Erfindung zu gelangen.

Erstaunlicherweise wurde in diesem Zusammenhang jedoch gefunden, daß die Schädigung der Wolle deutlich geringer ausfällt als erwartet, vor allem dann, wenn auf Harnstoff als Zusatz zu den Klotzflotten verzichtet wird.

Nun hat man die Fixierung von Reaktivfarbstoffen aus alkalischen Milieu durch Verweilen gemäß der Europäischen Patentanmeldung EP-Al-0 126 026 wohl auch schon für das Färben von Seide oder seidenhaltigen gemischten Fasermaterialien vorgeschlagen. Seide, insbesondere Wildseide, gilt indessen in der auf diesem Arbeitsgebiet tätigen Fachwelt gegenüber alkalischen Einflüssen weitaus weniger empfindlich als dies für Wolle unterstellt worden ist. So wird beispielsweise die Entbastung von Seide mittels sodaalkalischer Flotten vorgenommen. Aus den zuvor dargelegten Beweggründen blieb daher eine Anwendung alkalischer Bedingungen im allgemeinen für die Behandlung von Wollfasern verschlossen. Wenn Maßnahmen dieser Art gelegentlich schon einmal nicht zu umgehen waren, dann sind dieselben jeweils so kurzzeitig wie nur möglich und allerhöchstens aus ammoniakalischen Bädern durchgeführt worden. Eine Übertragung der auf dem Seidengebiet gewonnenen Erfahrungen für den Einsatz auf Wolle hat unter diesen Umständen in keiner Weise nahegelegen.

Als Reaktivfarbstoffe für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 unter dem Gattungsbegriff « Reactive Dyes » aufgeführten chemischen Verbindungen infrage, die mit OH-gruppen- und/oder NH-gruppenhaltigen Fasern eine kovalente Bindung einzugehen in der Lage sind. Speziell solche Farbstoffe mit reaktiven Gruppen vom Vinylsulfon-Typ ergeben unter den Bedingungen dieser Erfindung deutlich erhöhte Farbausbeuten und bessere Echtheitseigenschaften als im Falle der bekannten Verfahren bei Anwendung von sauren Klotzflotten.

In den Klotzflotten können außer dem Farbstoff noch sonstige Hilfsmittel der üblichen Art, wie Netzmittel oder Hilfsmittel zur Förderung oder zum Verhindern von Farbstoffmigration eingesetzt werden, sofern sich das als notwendig erweisen sollte.

Durch einen Zusatz von bis maximal 50 g/l Harnstoff kann, unter der Gefahr größerer Wollschädigung, oft ein besseres Warenbild, vor allem

im Hinblick auf den sogenannten Grauschleier erhalten werden.

Die beiden Verfahrensvarianten werden im allgemeinen wie folgt durchgeführt :

a) Verfahren mit Natronlauge/Kochsalz als Fixieralkali

Zum Ansetzen der wäßrigen Klotzflotte werden zunächst 2 Lösungen hergestellt. Die erste enthält Farbstoff und Kochsalz, die andere die benötigte Natronlauge. Beide Lösungen weisen Raumtemperatur auf.

Unmittelbar vor dem Klotzen der Wolle werden diese beiden Lösungen im bestimmten Verhältnis vereinigt und die so erhaltene Flotte wird dann auf das Textilgut aufgeklotzt. Die Flottenaufnahme kann dabei in weiten Grenzen (zwischen 50 und 130 Gew.-%) variieren. Danach wird zur Farbstoff-Fixierung die geklotzte Ware 6 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur verweilt, was üblicherweise im aufgerollten Zustand unter langsamem Rotieren der Kaule erfolgt. Zweckmäßigerweise wird diese Maßnahme unter weitgehendem Luftabschluß vorgenommen, was durch Einschlagen der aufgedockten Ware in eine Plastikfolie erreicht wird. Bei entsprechend niedriger Flottenaufnahme kann der Verweilprozeß mit dem feuchten Textilgut auch in abgetafeltem Zustand bewerkstelligt werden. Anschließend wird hergestellte Färbung gespült, gewaschen und abgesäuert.

Das Verfahren nach Variante a) weist gegenüber dem nachfolgenden (Variante b) den Vorteil auf, daß nach Abschluß der Färbebehandlung die nicht umgesetzte Lauge leichter ausgespült werden kann als ein Gemisch Lauge/Wasserglas ; gegebenenfalls kann die erhaltene Färbung direkt mit Säure neutralisiert und sauer gestellt werden.

b) Verfahren mit Natronlauge/Wasserglas als Fixieralkali

Bei größeren Metragen an zu färbender Ware werden die wäßrige Farbstofflösung und die Lösung von Natronlauge/Wasserglas ebenfalls getrennt angesetzt und dann unter Mischung entsprechend dem vorgegebenen Verhältnis kontinuierlich oder portionsweise in den Foulardtrog eindosiert.

Im Falle der Färbung kleinerer Metragen können die wäßrigen Flotten gemeinsam angesetzt werden, wobei allerdings das Gemisch Natronlauge/Wasserglas der Färbeflüssigkeit erst unmittelbar vor dem Klotzvorgang zugegeben wird. Diese Variante kann auch in Betracht gezogen werden, wenn niedrige Natronlauge/Wasserglas-Mengen zur Anwendung gelangen (siehe Beispiel 1). Im übrigen wird zur Farbstoff-Fixierung wie beim Verfahren gemäß Variante a) vorgegangen.

Bei der Nachbehandlung der Färbung gemäß Variante b) ist zu beachten, daß die Ware zunächst gründlich mit Wasser gespült wird, bis alles Wasserglas ausgewaschen ist. Erst dann darf die so erzeugte Wollfärbung angesäuert werden.

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung auf diese beiden Weisen Färbungen mit guten Farbausbeuten und hohen Echtheitseigenschaften, auch mit Farbstoffen vom Vinylsulfon-Typ.

Besonders gute färberische Ergebnisse lassen sich auf chlorierten Wollqualitäten oder solchen, die durch Auflage eines Polyacryl- oder Polyimin-Harzfilms filzfrei oder filzarm ausgerüstet worden sind, erzielen.

Beispiel 1

Man klotzt ein Gewebe aus mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelter Wolle mittels einer Flotte von 20 °C, die aus einer wäßrigen Lösung von

15 g/l des Farbstoffes Reactive Blue 19 mit der C.I.-Nr. 61200,

2 g/l eines Netzmittels auf Basis von mit 8 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetztem Isotridecylalkohol,

5 cm^3/l Natronlauge 32,5 %ig (38° Bé) und

5 cm^3/l Wasserglas von 38 °C Bé.

zusammengesetzt ist. Die Flottenaufnahme beträgt hierbei 94 %, bezogen auf das Gewicht des trockenen Fasermaterials. Nach dem Klotzen sowie Abquetschen des Flottenüberschusses wird das feuchte Textilgut aufgedockt und zur Farbstoff-Fixierung 16 Stunden bei Raumtemperatur unter langsamem Rotieren der Kaule gelagert.

Sodann wird die in dieser Weise erzeugte Wollfärbung zunächst mittels Wasser von 20 °C gründlich gespült. Höhere Temperaturen als 40 °C sind, solange die Ware alkalisch ist, beim Spülprozeß zu vermeiden. Daraufhin wird das gefärbte Substrat durch Behandlung mit Essigsäure neutralisiert und abermals mit Wasser gepült.

Man erhält eine klare, egale Blaufärbung der Wolle.

Durch Zusatz von bis zu 50 g/l Harnstoff zur Klotzflotte kann das Oberflächenbild der Färbung noch weiter verbessert werden. In diesem Fall wirkt Harnstoff nicht als Quellmittel für die Faser, sondern dient dazu, die Löslichkeit des Farbstoffes zu erhöhen.

Beispiel 2

Man bereitet eine wäßrige Flotte von (25 °C), welche

(I) 37,5 g/l des Farbstoffes Reactive Black 5 mit der C.I.-Nr. 20505,

6,25 g/l eines Netzmittels auf Basis eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 8 Mol Ethylenoxid, sowie

37,5 g/l Kochsalz

enthält, sowie eine zweite wäßrige Flotte von etwa gleicher Temperatur aus

(II) 70 cm^3/l Natronlauge 32,5 %ig (38° Bé).

Beide Flotten I und II werden unmittelbar vor dem Klotzen mittels einer Dosiervorrichtung im Volumenverhältnis 4 :1 gemischt und damit wird ein Gewebe aus durch Chlorierung filzfrei ausgerüsteter Wolle bei einer Flottenaufnahme von 100 Gew.-% geklotzt. Danach wird die feuchte Textilbahn wie in Beispiel 1 aufgedockt, die Verweilzeit zur Farbstoff-Fixierung bei Raumtemperatur beträgt in diesem Fall 24 Stunden.

Zur Nachbehandlung wird die gefärbte Ware zunächst gründlich mit Wasser gespült, mit Essigsäure neutralisiert, danach während 15 Minuten bei 60 °C durch Behandlung mit Ammoniak im alkalischen Milieu bei pH 8,5 gewaschen, abermals mit Wasser gespült und schließlich abgesäuert (Essigsäure).

Man erhält eine egale, echte Anthrazitfärbung der Wolle.

Beispiel 3

Ein Wollgewebe aus Schur-Wolle wird bei 100 Gew.-% Flottenaufnahme mit einer wäßrigen Flotte von 20 °C geklotzt, welche man durch Zusammendosieren der beiden nachstehend angegebenen Stammlösungen I und II im Volumenverhältnis 1 :1 herstellt, wobei dieselben neben Wasser als weitere Bestandteile im einzelnen

(I) 60 g/l des Farbstoffes Reactive Black 5 mit der C.I.-Nr. 20505 und
10 g/l des Netzmittels aus Beispiel 1,
(II) 290 cm^3/l Wasserglas von 38° Bé und
40 cm^3/l Natronlauge 32,5 %ig (38° Bé),

aufweisen. Im übrigen wird beim Klotzvorgang wie in Beispiel 1 verfahren. Die Verweilzeit zur Farbstoff-Fixierung beträgt hier 24 Stunden.

Es resultiert unter den obigen Voraussetzungen eine etwas schwächere Anthrazitfärbung als die gemäß Beispiel 2, was auf den Einsatz von chlorierter Wolle als Textilgut im vorhergehenden Beispiel zurückzuführen ist.

Beispiel 4

Man verfährt zum Klotzen eines Woll-Jerseys, der mittels einer Polyiminharz-Auflage filzfrei ausgerüstet ist, wie in Beispiel 3, verwendet jedoch dazu im vorliegenden Fall folgende wäßrige Klotzflotten, welche entsprechend dem dort beschriebenen Verhältnis vor der Applikationsoperation miteinander vermischt werden :

(I) 40 g/l des Farbstoffes Reactive Red 4 mit der C.I.-Nr. 18105,
6 g/l eines nichtschäumenden, anionischen Netzmittelgemisches und
30 g/l eines Klotzhilfsmittels auf Basis von Acrylsäureester-Copolymerisaten.
(II) 100 cm^3/l Wasserglas von 38° Bé und
100 cm^3/l Natronlauge 32,5 %ig (38° Bé).

Im Anschluß an die Verweilstufe von 12 Stunden, folgendem Spülen, nachheriger ammoniakalischer Nachbehandlung sowie abschließendem Absäuern der Ware erhält man eine echte, Rotfärbung des Woll-Jerseys.

Patentansprüche

1. Klotz-Kaltverweil-Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial mit die gelösten Reaktivfarbstoffe aufweisenden wäßrigen Flotten bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13 klotzt und sodann diese Klotzung zwecks Farbstoff-Fixierung im feuchten Zustand 6 bis 24 Stunden bei Temperaturen bis maximal 25 °C, vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur, unter den hergebrachten stark alkalischen Bedingungen verweilen läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Klotzflotten als Fixieralkali eine Mischung aus Natronlauge und Wasserglas im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 sowie in Mengen von 5 g/l bis 250 g/l einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Klotzflotten als Fixieralkali Natronlauge in Mengen von 5 g/l bis 60 g/l einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotten noch zusätzlich bis zu 50 g/l Kochsalz oder Glaubersalz enthalten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotten keinen Harnstoff enthalten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Chlorierung vorbehandelte, oder mit einer Auflage aus einem Polyiminharz oder einem Polyacrylharz versehene, filzarm oder filzfrei ausgerüstete Wolle färbt.

Claims

1. A cold pad-batch process for dyeing wool with a reactive dye, which comprises padding the fiber material with an aqueous liquor containing the dissolved reactive dye at a pH between 9 and 13 and then, to fix the dye, batching this padded material in the moist state at temperatures of not more than 25 °C, preferably at room temperature, for 6 to 24 hours under the entrained strongly alkaline conditions.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the fixing alkali used in the padding liquor in an amount of from 5 g/l to 250 g/l is a mixture of sodium hydroxide and sodium silicate in a ratio of from 1 : 1 to 1 : 10.

3. The process as claimed in claim 1, wherein the fixing alkali used in the padding liquor is sodium hydroxide in an amount of from 5 g/l to 60 g/l.

4. The process as claimed in claim 3, wherein the padding liquor additionally contains up to 50 g/l of sodium chloride or sodium sulfate.

5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the padding liquor contains no urea.

6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the wool dyed has a non-felting or low-felting finish from a pretreatment by chlorination or from an add-on of a polyimine resin or a polyacrylic resin.

Revendications

1. Procédé de foulardage avec fixage à froid, pour la teinture de la laine à l'aide de colorants réactifs, caractérisé en ce qu'on foularde la matière fibreuse avec des bains aqueux comportant en solution les colorants réactifs, à un pH compris entre 9 et 13, et qu'on laisse séjourner cet article foulardé, pour le fixage du colorant, à l'état humide pendant 6 à 24 heures à des températures maximales de 25 °C, de préférence de l'ordre de la température ambiante, dans les conditions fortement alcalines ainsi créées.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise dans les bains de foulardage en tant qu'alcali de fixage un mélange de lessive de soude et de solution silicatée selon le rapport 1 : 1 à 1 : 10, et en des quantités de 5 à 250 g/l.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise dans les bains de teinture en tant qu'alcali de fixage de la lessive de soude en des quantités de 5 à 60 g/l.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les bains de teinture contiennent encore en outre jusqu'à 50 g/l de chlorure de sodium ou d'un sel de Glauber.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les bains de teinture ne contiennent pas d'urée.

6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on teint une laine ayant subi un traitement préalable par chloration, ou traitée infeutrable ou faiblement feutrable par application d'une résine de polyimine ou d'une résine polyacrylique.