

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 222 269 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.12.90

⑤

Int. Cl.⁵: **D06P 3/14**

⑥

Anmeldenummer: **86115067.0**

⑦

Anmeldetag: **30.10.86**

⑤

Verfahren zum Färben von Wollstückware.

③

Priorität: **07.11.85 DE 3539475**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.87 Patentblatt 87/21

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

⑥

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

⑦

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 066 820
DE-A- 1 944 596
FR-A- 1 421 945
GB-A- 869 150
GB-A- 997 513

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦

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

⑧

Erfinder: **von der Eltz, Hans-Ulrich, Dr.,**
Willibrachtstrasse 14, D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)
Erfinder: **Maier, Hans-Peter, Dr., Unterm Waldweg 13,**
D-6231 Sulzbach(DE)
Erfinder: **Röstermundt, Karl-Heinz, Weidfeldstrasse 38,**
D-6236 Eschborn 2(DE)

EP 0 222 269 B1

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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klotz-Kaltverweil-Verfahren zum Färben von Stückware aus Wolle oder wollhaltigen Fasermischungen im sauren Medium unter Verwendung von Reaktivfarbstoffen.

Zum Färben von textilen Flächengebilden aus Wolle gibt es in der Praxis außer mehr oder weniger kontinuierlich ablaufenden Arbeitsweisen, z.B. nach der Klotz-Warmverweil-Methode entsprechend der deutschen Patentschrift DE-C2-26 35 991, für diese Aufgabe auch noch ausgesprochene Klotz-Aufdock-Verfahren, wie das für Metallkomplexfarbstoffe in der deutschen Patentschrift DE-C2-26 35 990 und für Reaktivfarbstoffe in der deutschen Patentschrift DE-C2-26 35 989 beschrieben wird. In allen der zuvor genannten Verfahren zur Wollstückfärberei muß jedoch entweder beim Klotzvorgang oder während des Verweilens oder auch bei beiden Operationen Wärme zugeführt werden. So läuft im Falle des Standes der Technik aus der DE-C2-26 35 989 der Klotzvorgang zwischen 60° und 80°C und die anschließend zur Farbstoff-Fixierung erforderliche Verweiltemperatur beträgt dann auch noch einmal 75° bis 85°C.

Darüber hinaus werden nach den erwähnten Färbetechniken in den Klotzflotten neben den eingesetzten Farbstoffen gewöhnlich hohe Mengen an hydrotrop wirkenden Substanzen, in erster Linie Harnstoff benötigt. Die Verwendung von Harnstoff, welche für eine volle Fixierung der Reaktivfarbstoffe ins Auge gefaßt ist, kann allerdings zu gewissen Beeinträchtigungen der Wollqualität infolge Faserschädigung führen. In diesem Zusammenhang darf indessen nicht übersehen werden, daß bei den bisher bekannten Färbeprozessen auf dieser Grundlage immer eine mehr oder weniger ins Gewicht fallende Abwasserbelastung gegeben ist. Harnstoff kann aus solchem verunreinigten Abwasser nicht wieder entfernt werden. Infolgedessen düngt er die in den Gewässern vorhandenen Pflanzen und erniedrigt dadurch den Gesamtsauerstoffgehalt von Flüssen und Seen.

Nun ist in der FR-A 1 421 945 wohl ein Kaltlager-Verfahren zum Klotzfärben von Wolle und/oder Seide mit Reaktivfarbstoffen unter sauren Bedingungen beschrieben worden. Wenn auch die Farbstoff-Fixierung entsprechend dieser bekannten Technik bei Raumtemperatur in Abwesenheit von hydrotrop wirkenden Substanzen wie Harnstoff erfolgen kann, so ist man in diesem Fall allerdings an die Mitverwendung eines kationischen oberflächenaktiven Mittels sowie auf eine hohe Säuremenge in der Klotzflotte zwingend angewiesen. Das besagte Hilfsmittel bildet mit den anionaktiven Reaktivfarbstoffen ein Koazervat, das die Egalität der Färbungen sichern soll, indem es die löslich machenden Gruppen der Farbstoffe blockiert und letztere nur langsam an die Faser und zur Reaktion freigibt.

Sinn und Zweck der nachstehend erläuterten Erfindung ist es also, die eingangs aufgezeichneten Unzulänglichkeiten bzw. geschilderten Nachteile beim Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen nach der Klotz-Aufdock-Methode zu beheben, insbesondere den Energieaufwand für den eigentlichen Färbeprozess noch weiter zu senken und den Ausstoß an belasteten Abwässern nach Möglichkeit herabzusetzen. Aus heutiger Sicht spielen jede Art von Energieeinsparungen und einfach zu beseitigende Abwässer eine bedeutsame Rolle.

Die zuvor dargelegte Aufgabe wird erfindungsgemäß nunmehr dadurch gelöst, daß man das Textilmaterial mit einer die gelösten Reaktivfarbstoffe aber keinen Harnstoff aufweisenden wäßrigen Flotte bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 4, bevorzugt zwischen 2 und 3, sowie bei Temperaturen bis maximal 25°C, vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur, klotzt und sodann diese Klotzung zwecks Farbstoff-Fixierung im feuchten Zustand unter den hergebrachten sauren Bedingungen sowie ohne weitere Temperaturzufuhr 18 bis 36 Stunden verweilen läßt.

Das vorstehend dargelegte Verfahren weist deutliche Vorteile in der Energie- und Abwasserbilanz gegenüber dem Stand der Technik auf. Im Zuge der beanspruchten Klotzfärbetechnik in Verbindung mit der Farbstoff-Fixierung durch Kaltverweilen hat es sich nämlich herausgestellt, daß durch das Einhalten eines bestimmten pH-Bereiches auf jede Temperaturzuführung verzichtet werden kann. Gleichzeitig wird bewußt davon Abstand genommen, Harnstoff als Fixierhilfsmittel zwecks Farbvertiefung einzusetzen. In der Klotzflotte befinden sich somit nur anorganische oder organische Säuren und/oder saure Salze davon, welche die verfahrensgemäße Einstellung des charakteristischen pH-Bereiches besorgen und deren Neutralisation bei der Aufbereitung des Abwassers sehr einfach vorzunehmen ist. Das Prinzip der vorliegenden Erfindung beruht im wesentlichen auf der Anwesenheit von relativ hohem Säuregehalt in den verwendeten Klotzflotten. Das neue Verfahren läßt sich mit der für die Praxis erforderlichen Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Nuance durchführen. Bei diesem Färbeprozess ist die einfache und unkomplizierte Verfahrensweise bestechend. Nach einer üblichen Fertigstellung der Färbung im Anschluß an den Verweilvorgang erhält man hervorragende Echtheitseigenschaften auf der so gefärbten Wolle. Es resultieren außerordentlich brillante und tiefe Farbtöne.

Zur Einstellung saurer pH-Bedingungen werden verfahrensgemäß sowohl organische als auch anorganische Säuren bzw. deren Salze in Betracht gezogen. Als Beispiele dafür sind Kaliumhydrogensulfat (Bisulfat), Schwefelsäure, Amidosulfonsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure u.a. zu nennen. Aber auch Mischungen von derartigen sauren Mitteln, die in der Lage sind, den bestimmten pH-Wert zu realisieren, können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Sofern allerdings bei diesem Verfahren mit schwachen organischen Säuren, wie z.B. Essigsäure gearbeitet wird, welche lediglich die Einstellung von pH-Werten im Bereich von 4 bis etwa 4,8 erlauben, dann kann man hierbei immer wieder feststellen, daß die resultierenden Echtheitseigenschaften nicht so gut sind, wie man sie bei der

Anwendung von starken Säuren erwarten darf. Deswegen muß in solchen Fällen der Flotte außerdem Harnstoff zugesetzt werden, so wie es schon in der DE-C2 2 635 989 erläutert ist. Demgegenüber kann entsprechend der Erfindung bei Anwendung von starken organischen Säuren, welche pH-Werte von 2 bis 3 hervorbringen, von der Harnstoffzugabe abgesehen werden. Man hat in dieser Hinsicht nicht vor-

5 aussehen können, daß die Einstellung ganz bestimmter saurer Bedingungen eine Temperatursenkung beim Klotz-Aufdock-Prozeß für das Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen gestattet. Dabei ist die Erniedrigung der Färbetemperatur erheblich, so daß eine echte Kaltverweil-Fixierung vorliegt.

Die wäßrige Klotzflotte kann im Bedarfsfalle zur Verhinderung des Auftretens von Grauschleier auf den erfindungsgemäß erzeugte Wollfärbungen darüber hinaus zweckmäßig noch stickstoffhaltige Oxethylate oder Alkylpolyglykolether oder ein Gemisch aus beiden handelsüblichen Verbindungsklassen 10 enthalten. Es wurde nach der vorliegenden Erfindung nämlich gefunden, daß bei Zugabe von 5 bis 25 g/l, vorzugsweise 10 bis 15 g/l, einer 30 bis 70 %igen, wäßrigen Einstellung von Ethylenoxidgruppen enthaltenden Fettaminen, d.h. besonders eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol eines Fettamins mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Stearylamin, und 8 bis 15 Mol Ethylenoxid, oder bei Zugabe der gleichen Menge eines Alkylpolyglykolethers, d.h. besonders eines Umsetzungsproduktes aus geradkettigen oder verzweigten Fettalkoholen mit 10 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 Mol Isotridecylalkohol, und 5 bis 8 Mol Ethylenoxid, zur Färbeflotte grauschleierfreie, brillante und tiefe Farbtöne resultieren. Neben einer Zunahme der Brillanz wegen fehlenden Grauschleiers wurde hierbei überraschenderweise auch eine deutliche Erhöhung der Farbstärke festgestellt.

20 Für das Färben von Wollfasern bzw. des Wollanteils von Fasermischungen werden als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Gattungsbegriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer faserreaktiven Gruppe - in Betracht gezogen. Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 als "C.I. Reactive Dyes" bezeichnet und umfaßt chemische Verbindungen mit Farbstoffcharakter, die mit OH-gruppen- und/oder NH-gruppenhaltigen Fasern eine kovalente Bindung einzugehen in der Lage sind. Es handelt sich hierbei vorwiegend um solche Farbstoffe, die 25 mindestens eine mit Hydroxy- oder Aminogruppen im Fasermaterial mit Polyamid-Struktur reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit den oben erwähnten Bestandteilen des Fasermoleküls reaktionsfähigen Substituenten enthalten. Als Grundkörper des chromophoren Systems dieser organischen Farbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninverbindungen, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können. Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung im Vinylsulfon- oder im Acrylsäure-Rest, ferner die β -Sulfatoethylsulfongruppe, die β -Chlorethylsulfongruppe oder die β -Dialkylamino-ethylsulfongruppe genannt. Außerdem kommen für dieses Verfahren Derivate der Tetrafluorocyclobutyl-Reihe, z.B. der Tetrafluorocyclobutylacrylsäure, in Frage. Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche, die leicht abspaltbar sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen. Als Substituenten sind in dieser Hinsicht beispielsweise 1 bis 3 Halogenatome an folgenden Ringsystemen von Interesse: Chinoxalin, Triazin, Pyrimidin, Phthalazin, Pyridazin und Pyridazon. Es können auch Farbstoffe mit mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden. 40 Solche Reaktivfarbstoffe der zuvor definierten Art weisen häufig mehr als eine Sulfonsäuregruppe (außer der reaktiven Gruppierung des Farbstoffes) im Molekül auf, welche beliebig über den Chromophor verteilt sein können, bevorzugt aber an dessen aromatische Reste gebunden sind.

Für die Durchführung der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Farbstoffe vom Vinylsulfon-Typ eingesetzt, mit denen die Faser nach einem Additionsmechanismus über die Vinylsulfon-Form 45 des Farbstoffes reagiert. Ebenso brauchbar als färbende Substanzen beim beanspruchten Verfahren sind die Umwandlungsprodukte solcher bekannter Sulfonyl-Reaktivfarbstoffe mit z.B. Methyltaurin, in denen die Reaktivgruppe vorübergehend in maskierter Form vorliegt.

Nach der Färbetechnik gemäß dieser Erfindung lassen sich zufriedenstellende färberische Ergebnisse sowohl auf gewöhnlichen, d.h. mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelten Wollfasern als auch auf chlorierten Wollqualitäten oder solchen, die durch Auflage eines Polyacryl- oder Polyimin-Harzfilms 50 filzfrei oder filzarm ausgerüstet worden sind, erzielen.

Das beanspruchte Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Man klotzt das zu färbende Wolltextil mit der Farbstoff, Säure und eventuell Hilfsmittel enthaltenden Klotzflotte bei etwa Raumtemperatur. Die Flottenaufnahme kann hierbei je nach der Qualität des Farbguts zwischen 50 und 130 %, bezogen auf das Gewicht des trockenen Wolltextils, betragen. 55

Danach wird das feuchte Wolltextil zur Farbstoff-Fixierung 18 bis 36 Stunden bei etwa Raumtemperatur gehalten, was üblicherweise in aufgerolltem Zustand unter langsamen Rotieren der Kaule erfolgt. Zweckmäßigerweise wird diese Maßnahme unter weitgehendem Luftabschluß vorgenommen, was man durch Einschlagen der aufgedockten Ware in eine Plastikfolie erreicht. Bei entsprechend niedriger Flottenaufnahme kann der Verweilprozeß mit dem feuchten Wolltextil auch in abgetafeltem Zustand bewerkstelligt werden. Anschließend wird die hergestellte Färbung gespült, gewaschen und neutralisiert. 60

In den nachstehenden Ausführungsbeispielen beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht der so bezeichneten Gegenstände. Die genannten Reaktivfarbstoffe werden in handelsüblicher Form und Beschaffenheit eingesetzt: 65

Beispiel 1

a) Mittels einer wäßrigen Klotzflotte von etwa 20°C, welche 10 g/l einer 4%igen, wäßrigen Verdickung auf Galaktomannan-Basis, 15 g/l des Farbstoffes Reactive Blue 19 mit der C.I.-Nr. 61200 und 20 ml/l Schwefelsäure konz. (96 %ig) enthält und auf einen pH-Wert von 2,8 eingestellt ist, wird ein Gewebe aus mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelter Wolle geklotzt. Die Flottenaufnahme beträgt hierbei 100%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Fasermaterials. Die in dieser Weise behandelte Ware wird sodann in dem nach Abquetschen des Flottenüberschusses resultierenden feuchten Zustand aufgedockt und zur Farbstoff-Fixierung unter langsamem Rotieren der Kaule 24 Stunden bei Raumtemperatur verweilen gelassen. Hierauf wird die so erzeugte Färbung mit Wasser ausgewaschen.

Es resultiert eine Blaufärbung mit guten bis sehr guten Naßechtheitseigenschaften, die jedoch einen Grauschleier zeigt.

b) Fügt man der unter 1a) bereiteten Färbeflotte außerdem noch 15 g/l einer 30%igen, wäßrigen Einstellung des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Stearylamin mit 12 Mol Ethylenoxid (versetzt mit Triisobutylphosphat als Entschäumer) hinzu und führt den Klotzauftrag derselben sowie die Verweiloperation zur Farbstoff-Fixierung gemäß der obigen Vorschrift 1a) durch, so wird eine entsprechende Blaufärbung ohne Auftreten von Grauschleier erzielt. Setzte man nun zum Vergleich die bei Remissionsmessungen mittels eines Farbmeßgerätes vom Typ ICS (Instrumental Color Systems) MM 7000 ermittelte Farbstärke der nach 1a) erhaltenen Färbung gleich 100, so konnte anhand von Farbmessungen auf derselben Grundlage bei einer Färbung nach 1b) die Farbstärke 125 festgestellt werden.

c) Fügt man jedoch der unter 1a) angegebenen Färbeflotte, anstelle der Substanz gemäß 1b), in diesem Falle

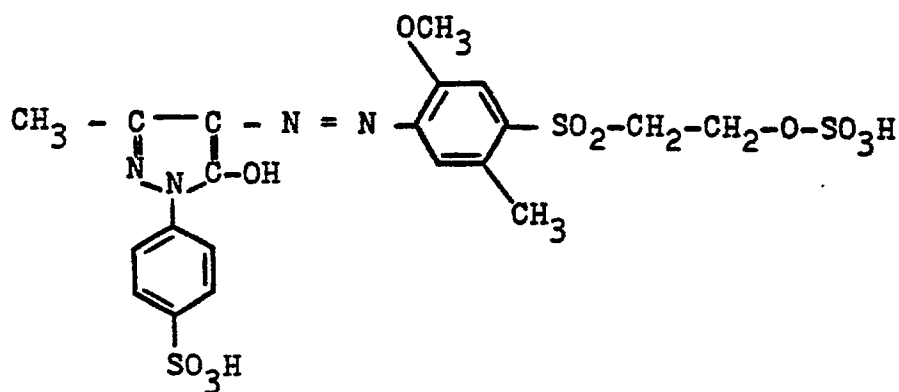
15 g/l einer wäßrigen Lösung des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 5 Mol Ethylenoxid

hinzu, so wurde nach Färbevorgang sowie Fertigstellung entsprechend Vorschrift 1a) hier eine besonders brillante Blaufärbung ohne Grauschleier erhalten, die aufgrund von Farbmessungen unter den dort spezifizierten Bedingungen im Vergleich zur Färbung nach 1a) (Farbstärke = 100) die Farbstärke 211 aufwies.

Die gleichen färberischen Ergebnisse wie gemäß 1a), 1b) und 1c) erhält man bei Verwendung von 7 g/l Amidosulfonsäure, anstelle von Schwefelsäure, und sonst gleicher Zusammensetzung der Klotzflotte.

Beispiel 2

a) Mittels einer wäßrigen Klotzflotte, wie sie in der Zusammensetzung bei Beispiel 1a) angegeben ist, jedoch statt des dort eingesetzten blauen Farbstoffes hier 20 g/l des gelben Reaktivfarbstoffes der Formel



und anstelle von Schwefelsäure

80 g/l Kaliumhydrogensulfat

enthaltend, wird bei Raumtemperatur sowie einem pH-Wert von 2,9 eine nicht filzfrie ausgerüstete Wollflanellware bei einer Flottenaufnahme von 95 % (vom Warengewicht) geklotzt. Nach einer 20-stündigen Verweilzeit zur Farbstoff-Fixierung bei 20°C verfährt man weiter wie unter Beispiel 1a) beschrieben wird.

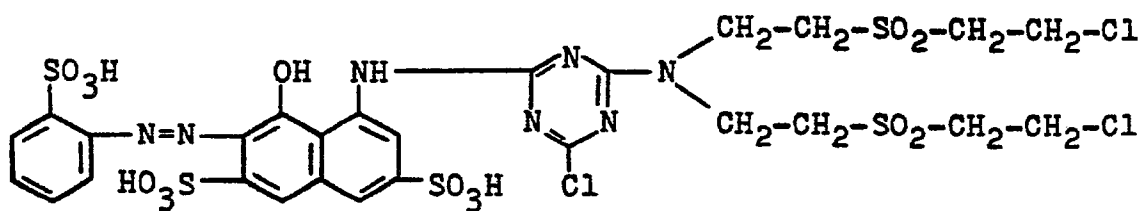
Es resultiert eine volle Gelbfärbung mit sehr guten Naßechtheitseigenschaften.

b) Führt man bei der Herstellung obiger Gelbfärbung den Färbeansatz gemäß 2a) jedoch unter weiterem Zusatz von Stearylamin-oxethylat wie in Beispiel 1b) durch, dann wird nach Fertigstellung gemäß Beispiel 1 eine grauschleierfreie Färbung mit einem farbmétrisch gegenüber Färbung 2a) (Farbstärke = 100) ermittelten Wert der Farbstärke von 131 erhalten.

c) Verfährt man indessen beim Einsatz von Färbeflotte gemäß 2a) unter weiterem Zusatz von Isotridecylalkohol-oxethylat wie nach Beispiel 1c), so erzielt man eine hochbrillante Gelbfärbung mit dem farbmétrisch ermittelten Wert der Farbstärke von 222 gegenüber dem Bezugswert 100 entsprechend Beispiel 2a).

Beispiel 3

a) Mittels einer wäßrigen Klotzflotte von etwa 20°C, welche 10 g/l einer 4%igen, wäßrigen Verdickung auf Galaktomannan-Basis, 15 g/l des roten Reaktivfarbstoffes der Formel



und 90 g/l Weinsäure enthält, wird bei einem pH-Wert von 3 ein durch eine Polyiminharz-Auflage filzfrei ausgerüstetes Wollgewebe bei einer Flottenaufnahme von 100 % (vom Warengewicht) geklotzt. Nach einer 28stündigen Verweilzeit zur Farbstoff-Fixierung bei Raumtemperatur verfährt man weiter wie unter Beispiel 1a) angegeben ist.

Es resultiert eine volle Rotfärbung.

b) Arbeitet man beim Färben mit der Flotte gemäß 3a) jedoch unter Zusatz von 12 g/l des Stearylamin-oxethylats nach Beispiel 1b), dann resultiert eine brillante Rotfärbung mit einer farbmétrisch ermittelten Farbstärke von 151 gegenüber derjenigen von Färbung 3a) mit dem Bezugswert 100.

c) Setzt man der Färbeflotte 3a) außerdem noch Isotridecylalkohol-oxethylat wie im Beispiel 1c) zu und verfährt weiter wie dort angegeben, so erhält man nach Fertigstellung eine besonders brillante Rotfärbung der Farbstärke von 164, verglichen mit derjenigen von Färbung 3a) = 100.

Beispiel 4

a) Mittels einer wäßrigen Klotzflotte von etwa 25°C, die 10 g/l einer 4%igen, wäßrigen Verdickung auf Galaktomannan-Basis, 30 g/l des Farbstoffes Reactive Orange 16 mit der C.I.-Nr. 17757 und 20 ml/l Schwefelsäure konz. (96 %ig)

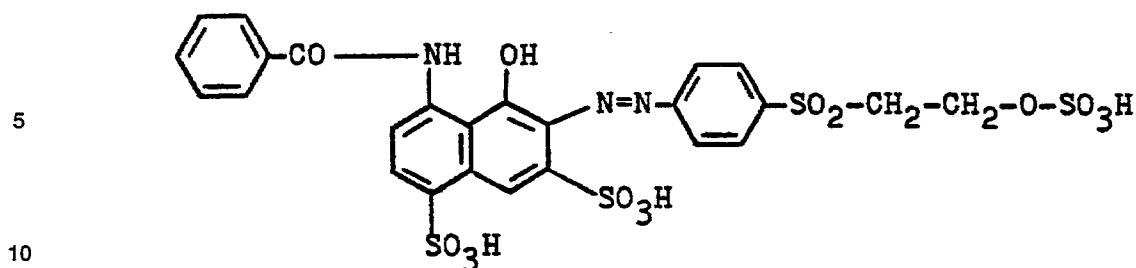
enthält und auf den pH-Wert 2,5 eingestellt ist, wird ein nicht filzfrei ausgerüstetes Wollgewebe bei einer Flottenaufnahme von 100 % (vom Warengewicht) imprägniert. Nach einer Aufdockzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur zur Farbstoff-Fixierung sowie Fertigstellung gemäß Beispiel 1a) erhält man eine orange-rote Färbung mit sehr guten Naßechtheiten.

b) Setzt man im Rahmen obiger Färbvorschrift fernerhin noch oxethyliertes Stearylamin wie in Beispiel 1b) angegeben zu, so erhält man eine entsprechende Färbung mit einer gemessenen Farbtiefe von 179, verglichen mit derjenigen von Färbung 4a) = 100.

c) Bei Zusatz des in Beispiel 1c) aufgeführten Isotridecylalkohol-oxethylates zur Flotte 4a) sowie ansonsten gleichen Färbbedingungen wird eine besonders brillante Orange-Färbung der Farbtiefe 224, verglichen mit derjenigen von Färbung 4a) = 100 erzielt.

Beispiel 5

a) Mittels einer wäßrigen Klotzflotte von Raumtemperatur sowie der Zusammensetzung wie im Beispiel 1a) angegeben, jedoch zum Unterschied davon anstelle des dortigen gelben Farbstoffes hier 30 g/l des handelsüblichen, mit Methyltaurin versetzten, roten Reaktivfarbstoffes der Formel



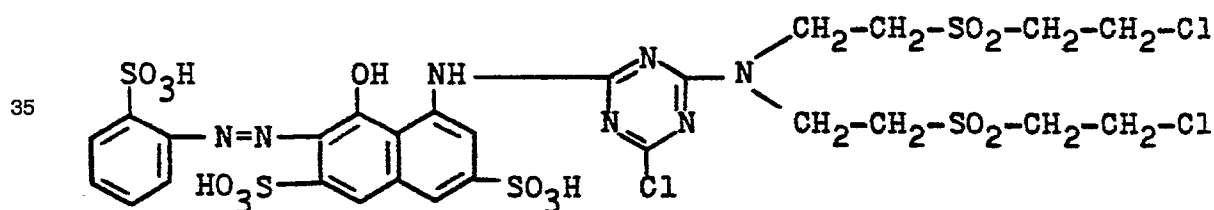
enthaltend, wird ein nicht filzfrei ausgerüstetes Wollgewebe bei einem pH-Wert von 2,5 und einer Flottenaufnahme von 100 % (vom Warengewicht) geklotzt. Nach einer Verweilzeit der feuchten Ware von 24 Stunden bei etwa 20°C wird das so gefärbte Textilgut mit Wasser ausgewaschen. Es resultiert eine volle rote Färbung.

b) Arbeitet man bei der Herstellung der obigen Färbung außerdem noch unter Zusatz von oxethyliertem Stearylamin gemäß Beispiel 1b), so resultiert eine tiefere Rotfärbung als nach Verfahren 5a) erhalten, mit einer Farbstärke von 126 im Vergleich zu Farbstärke 100 bei Färbung 5a).

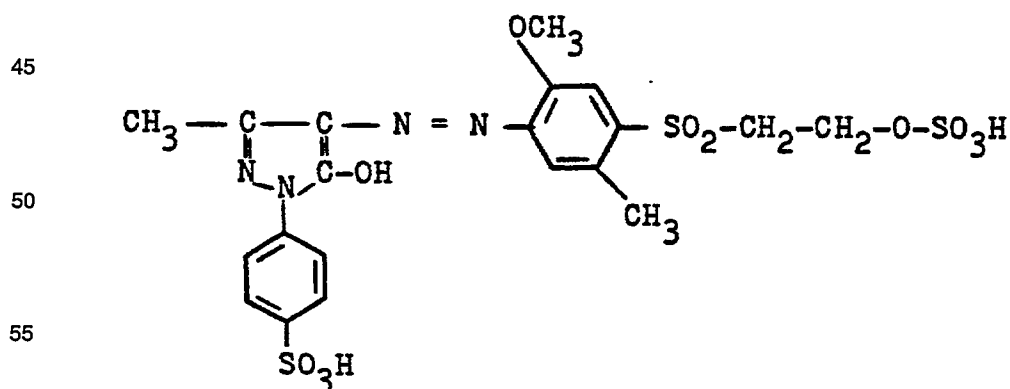
c) Ein Zusatz von oxethyliertem Isotridecylalkohol gemäß Beispiel 1c) zur Klotzflotte 5a) führt zu einer hochbrillanten, tiefen Rotfärbung der Farbstärke von 188 gegenüber der Färbung nach 5a) mit dem Bezugswert 100.

Beispiel 6

Mittels einer wäßrigen Klotzflotte von Raumtemperatur, die 10 g/l vollverethertes (methyliertes) Johannisbrotkernmehl, 15 g/l einer 30%igen wäßrigen Lösung des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Stearylamin mit 12 Mol Ethylenoxid (mit Triisobutylphosphat als Entschäumer), 40 g/l des roten Reaktivfarbstoffes der Formel



10 g/l des gelben Reaktivfarbstoffes der Formel



und

25 ml/l Schwefelsäure konz.

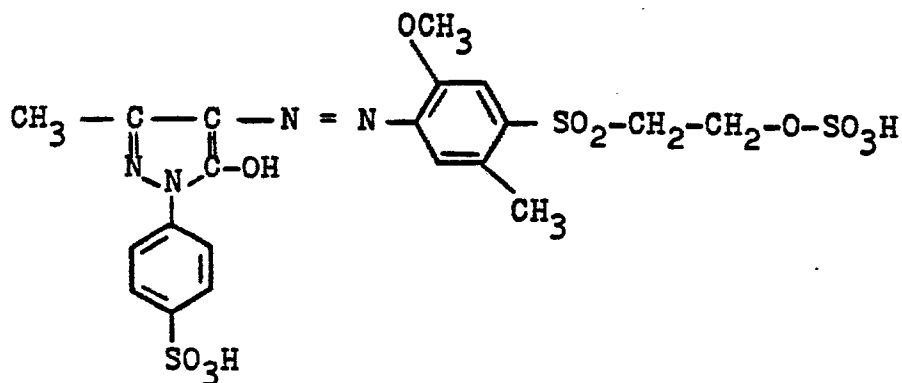
enthält sowie auf einen pH-Wert von 2,6 eingestellt ist, wird ein nicht filzfrei ausgerüstetes Wollgewebe bei einer Flottenaufnahme von 95 % (vom Warengewicht) geklotzt. Nach einer 24-stündigen Verweilzeit zur Farbstoff-Fixierung bei etwa 20°C verfährt man bei der Fertigstellung wie unter Beispiel 1a) angegeben ist.

Es resultiert eine brillante Hochrotfärbung mit sehr guten NaBechtheitseigenschaften.

Beispiel 7

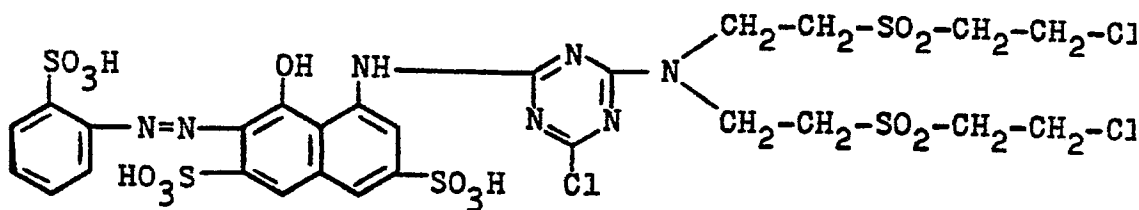
Mittels einer wie in Beispiel 6 beschriebenen, wäßrigen Klotzflotte, welche anstelle der dortigen Farbstoffe hier ein Gemisch aus

15 g/l des gelben Reaktivfarbstoffes der Formel



und

15 g/l des roten Reaktivfarbstoffes der Formel



sowie

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

25 ml/l Schwefelsäure konz.

enthält, verfährt man zur Färbung und Farbstoff-Fixierung wie in Beispiel 6 angegeben.

Es resultiert ein neutrales Grau mit guten bis sehr guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

1. Klotz-Kaltverweil-Verfahren zum Färben von Stückware aus Wolle oder wollhaltigen Fasermischungen im sauren Medium unter Verwendung von Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial mit einer die gelösten Reaktivfarbstoffe aber keinen Harnstoff aufweisenden wäßrigen Flotte bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 4 sowie bei Temperaturen bis maximal 25°C, vorzugsweise im Bereich von Raumtemperatur, klotzt und sodann diese Klotzung zwecks Farbstoff-Fixierung im feuchten Zustand unter den hergebrachten sauren Bedingungen sowie ohne weitere Temperaturerhöhung 18 bis 36 Stunden verweilen läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Klotzflotte zwischen 2 und 3 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Klotzflotte durch Zusatz von mindestens einer anorganischen oder organischen Säure und/oder eines deren sauren Salze eingestellt ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotte zusätzlich noch stickstoffhaltige Oxethylate oder Alkylpolyglykolether oder ein Gemisch aus den beiden enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Gruppe der stickstoffhaltigen Oxethylate um die Umsetzungsprodukte von 1 Mol eines Fettamins mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen und 8 bis 15 Mol Ethylenoxid handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem den Oxethylaten zugrundeliegenden Fettamin um Stearylamin handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die oxethylierten Fettamine in Form einer 30 bis 70%igen, wäßrigen Einstellung zur Anwendung gelangen.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Gruppe der Alkylpolyglykolether um die Umsetzungsprodukte von geradkettigen oder verzweigten Fettalkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und 5 bis 8 Mol Ethylenoxid handelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Alkylpolyglykolethern um die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 5 bis 8 Mol Ethylenoxid handelt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Oxethylate und/oder Alkylpolyglykolether in den Klotzflotten in Mengen von 5 bis 25 g/l, vorzugsweise 10 bis 15 g/l enthalten sind.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Wolle färbt, die nicht mit einer Antifilzausrüstung vorbehandelt ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Chlorierung vorbehandelte, oder mit einer Auflage aus einem Polyiminharz oder einem Polyacrylharz versehene, filzarm oder filzfrei ausgerüstete Wolle färbt.

15

Claims

1. A pad cold-dwell process for dyeing piece goods made of wool or wool-containing fiber mixtures in an acid medium using reactive dyes, which comprises padding the textile material at a pH value between 1.5 and 4 and also at temperatures of at most 25°C, preferably in the neighborhood of room temperature, with an aqueous liquor containing the dissolved reactive dyes but no urea and then, to fix the dyes, allowing this padded material to dwell for 18 to 36 hours in the moist state under the imported acid conditions and without further temperature increase.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the pH value of the padding liquor is between 2 and 3.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the pH value of the padding liquor is set by adding at least one inorganic or organic acid and/or one of the acid salts thereof.

4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the padding liquor additionally contains nitrogen-containing ethoxylates or alkyl polyglycol ethers or a mixture of the two.

5. The process as claimed in claim 4, wherein the group of nitrogen-containing ethoxylates comprises the reaction products of 1 mol of a fatty amine having 12 to 20 carbon atoms and 8 to 15 mol of ethylene oxide.

6. The process as claimed in claim 5, wherein the parent fatty amine of the ethoxylates is stearylamine.

7. The process as claimed in claim 5 or 6, wherein the ethoxylated fatty amines are used in the form of a 30 to 70% strength, aqueous formulation.

8. The process as claimed in claim 4, wherein the group of the alkyl polyglycol ethers comprises the reaction products of straight-chain or branched fatty alcohols having 10 to 18 carbon atoms and 5 to 8 mol of ethylene oxide.

9. The process as claimed in claim 8, wherein the alkyl polyglycol ethers are the reaction products of 1 mol of isotridecyl alcohol with 5 to 8 mol of ethylene oxide.

10. The process as claimed in one or more of claims 4 to 9, wherein the nitrogen-containing ethoxylates and/or alkyl polyglycol ethers are present in the padding liquors in amounts of 5 to 25 g/l, preferably 10 to 15 g/l.

11. The process as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein wool which has not been pretreated with an anti-felting finish is dyed.

12. The process as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein wool which has been pretreated by chlorination or given a low-felting or nonfelting finish by application of a polyimine resin or a polyacrylic resin is dyed.

Revendications

1. Procédé de foulardage avec séjour de conservation à froid pour teindre des pièces de matière textile en laine ou en des mélanges de fibres contenant de la laine, en milieu acide avec utilisation de colorants réactifs, procédé caractérisé en ce qu'on foularde la matière textile, avec le bain aqueux présentant les colorants réactifs dissous mais ne comportant pas d'urée, en opérant à un pH compris entre 1,5 et 4 ainsi qu'à des températures allant au maximum à 25 °C, avantageusement au voisinage de la température ambiante, puis on laisse séjourner durant 18 à 36 h, pour la fixation du colorant, cette matière foulardée, conservée à l'état humide dans les conditions acides ainsi réalisées, et sans élévation supplémentaire de la température.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH du bain de foulardage se situe entre 2 et 3.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajuste le pH du bain de foulardage, par addition d'au moins un acide minéral ou organique et/ou d'un de leurs sels acides.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain de foulardage contient en outre des produits d'oxyéthylation contenant de l'azote ou des éthers polyglycoliques

d'alkyles ou un mélange des deux.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour le groupe des produits d'oxyéthylation contenant de l'azote, il s'agit des produits de la réaction d'une mole d'une amine grasse comportant 12 à 20 atomes de carbone, et de 8 à 15 moles d'oxyde d'éthylène.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il s'agit de la stéarylamine comme amine grasse se trouvant à la base des produits d'oxyéthylation.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'on utilise les amines grasses oxyéthylées, sous forme d'une préparation aqueuse contenant 30 à 70 % du produit.

10 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, pour le groupe des éthers polyglycoliques d'alkyles, il s'agit des produits de réaction d'alcools gras linéaires ou ramifiés, comportant 10 à 18 atomes de carbone, et de 5 à 8 moles d'oxyde d'éthylène.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, pour les éthers polyglycoliques d'alkyles, il s'agit des produits de la réaction d'une mole de l'alcool isotridécyclique avec 5 à 8 moles d'oxyde d'éthylène.

15 10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que les produits d'oxyéthylation contenant de l'azote et/ou les éthers polyglycoliques d'alkyles sont contenus dans les bains de foulardage en des quantités de 5 à 25 g/l, avantageusement de 10 à 15 g/l.

11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on teint de la laine qui n'a pas été soumise au préalable à un traitement anti-feutrage.

20 12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on teint de la laine qui a été traitée pour feutrer peu ou pas du tout, grâce à un traitement préalable de chloration ou parce qu'elle a été munie d'un revêtement de résine de polyimine ou d'une résine polyacrylique.

25

30

35

40

45

50

55

60

65