

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 288 026
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88106293.9**

(51)

Int. Cl.⁴: **D06P 1/28**

(22)

Anmeldetag: **20.04.88**

(30)

Priorität: **24.04.87 DE 3713715**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

(34)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(71)

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

(72)

Erfinder: **Bernhardt, Heinrich**
Brüder-Grimm-Weg 6
D-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: **Blezinger, Hans**
Wirmetsweiler 16
D-7778 Markdorf(DE)
Erfinder: **Weyer, Hans-Jürgen**
Stettinger Strasse 10
D-6000 Frankfurt am Main 60(DE)

(54)

Verfahren zum halbkontinuierlichen Färben mit Leukoküpenesterfarbstoffen.

(57)

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Färbegut mit einer wäßrigen Lösung des Leukoküpenesterfarbstoffs in Gegenwart eines Vanadats geklotzt, dann zur Entwicklung mit einer wäßrigen Flotte, die Schwefelsäure und Peroxomonschwefelsäure und/oder ein Salz der Peroxomonschwefelsäure enthält, überklotzt und anschließend verweilen gelassen oder gelagert.

Die Verfahrensweise vermeidet die zur Entwicklung bisher übliche Verwendung von Natriumnitrit.

EP 0 288 026 A2

Verfahren zum halbkontinuierlichen Färben mit Leukoküpenesterfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum halbkontinuierlichen Färben mit Leukoküpenesterfarbstoffen, wobei diese aus wäßriger Lösung auf die zu färbende Gewebbahn geklotzt und anschließend entwickelt werden.

Das diskontinuierliche, halbkontinuierliche und kontinuierliche Färben von zellulosischen Fasern mit Leukoküpenesterfarbstoffen ist hinlänglich bekannt und wird wegen der einfachen Anwendungsweise dieser Farbstoffklasse und ihren hervorragenden Echtheitseigenschaften auch heute noch viel angewendet (siehe z.B. "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, Seite 209 bis 213).

Nach ihrer Applikation auf dem Färbegut werden diese Farbstoffe in der Regel durch eine starke Säure gespalten (Esterspaltung) und mittels eines rasch wirkenden Oxidationsmittels oxidiert. Die Leukoküpenesterfarbstoffe gehen dabei in die Form eines unlöslichen nichtverküpten Küpenfarbstoffes über.

Mit wenigen Ausnahmen erfolgt dieses Spalten und Oxidieren mittels Schwefelsäure und Natriumnitrit, d.h. die aus dem Natriumnitrit freigesetzte salpetrige Säure dient als Oxidationsmittel.

Leider treten bei dem herkömmlichen Verfahren nitrose Gase auf, die eine Geruchsbelästigung darstellen und außerdem giftig sind. Es sind schon Versuche unternommen worden, den Austritt der nitrosen Gase zu unterdrücken oder zumindest zu verhindern, doch läßt sich dies nur erfolgreich bei äußerster Sorgfalt des Personals und mit einer speziell dafür ausgerüsteten Anlage realisieren.

Die vorliegende Erfindung ist darauf gerichtet, nitrose Gase durch Ersatz des Natriumnitrits zu vermeiden und zugleich eine vollständige Oxidation der in einem Klotzverfahren applizierten Leukoküpenesterfarbstoffe herbeizuführen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum halbkontinuierlichen Färben von Zellulosefasern enthaltendem Material mit einem oder mehreren Leukoküpenesterfarbstoffen, wobei der Farbstoff oder das Farbstoffgemisch aus wäßriger Lösung auf das Färbegut geklotzt, entwickelt und nachbehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Farbstoffs oder des Farbstoffgemischs ein Vanadat enthält und daß man zur Entwicklung des Farbstoffs oder der Farbstoffe das Färbegut mit einer wäßrigen Flotte, die Schwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure und/oder ein Salz der Peroxomonoschwefelsäure enthält, überklotzt, anschließend verweilen läßt oder lagert.

Die Mengen Vanadat und Peroxomonoschwefelsäure hängen von der Art und Menge des

eingesetzten Farbstoffs, von der Entwicklungszeit und von der Temperatur bei der Entwicklung ab. Geeignete Mengen dieser Reagenzien können in wenigen Vorversuchen ermittelt werden. Als Vanadate kommen vor allem Vanadate der Oxidationsstufe V in Frage, die sich von der Orthovanadinsäure H_3VO_4 oder Metavanadinsäure HVO_3 ableiten.

Vorzugsweise wird das Zellulosefasern enthaltende Material mit einer Farbstofflösung geklotzt, die Natrium-, Kalium-, oder Ammoniumvanadat, insbesondere NH_4VO_3 , und gegebenenfalls übliche Hilfsmittel enthält. Das Material sollte bei dem Klotzvorgang etwa 0,1 bis 5 g/kg Vanadat, bezogen auf das Gewicht des trockenen Materials, aufnehmen.

Zur Entwicklung wird mit einer Flotte überklotzt, die neben Schwefelsäure vorzugsweise ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Peroxomonoschwefelsäure, insbesondere das handelsübliche Tripelsalz $K_5(HSO_5)_2(HSO_4)(SO_4)$, enthält, und nach einer Lagerung, vorzugsweise für 15 Minuten bis 5 Stunden bei Raumtemperatur, in üblicher Weise neutralisiert und nachbehandelt. Die Konzentration an Schwefelsäure und Peroxomonosulfat in der Entwicklungsflotte wird dabei vorzugsweise so bemessen, daß entsprechend der Flottenaufnahme 9 bis 15 g/kg Schwefelsäure (entspricht etwa 5 bis 8 ml/kg 96 %ige Schwefelsäure) und 0,25 bis 30 g/kg Peroxomonosulfat, bezogen auf das Gewicht des trockenen zellulosischen Materials, aufgebracht werden.

Das Verfahren läßt sich in unterschiedlicher Weise durchführen. Beispielsweise kann nach einer Variante das Färbegut mit der Farbstofflösung, die noch übliche Hilfsmittel und das Vanadat enthält, geklotzt und nach einem Luftgang von 10 Sekunden bis 2 Minuten mit der Entwicklungsflotte naß überklotzt werden. Bei anschließendem Lagern oder Verweilen wird der Farbstoff entwickelt. Dann wird das Färbegut in üblicher Weise neutral gewaschen und einer Hitzebehandlung in Gegenwart von Wasser unterworfen. Die Dauer der Entwicklung richtet sich nach der Menge der eingesetzten Farbstoffe und nach der Geschwindigkeitskonstante für die Esterspaltung der Farbstoffe.

In einer anderen Variante läßt man das Färbegut nach dem Klotzen mit der Farbstoffflotte einige Zeit bei Raumtemperatur lagern, beispielsweise über Nacht oder vorzugsweise für 2 bis 6 Stunden. Dann wird mit der Entwicklungsflotte überklotzt, anschließend zur Einwirkung der Entwicklungsflotte bei Raumtemperatur nochmals gelagert, nach der Entwicklung neutralisiert und nachbehandelt (geseift).

Eine weitere Variante schließt eine Trocknung nach dem Klotzen mit der Farbstofflösung und vor dem Klotzen mit der Entwicklungsflotte ein. Anstelle dieses Zwischentrocknens kommt auch ein Dämpfen, insbesondere eine kontinuierliche Behandlung mit Dampf und Hitze ähnlich dem Verfahren der US-A-4 465 490 (EP-B-0 087 740) in Frage.

Als Leukoküpenesterfarbstoffe können für das erfindungsgemäße Verfahren wasserlösliche veresterte Küpenfarbstoffe der antrachinoiden und indigoiden Farbstoffklasse, insbesondere die handelsüblichen Natrium- und Kaliumsalze der Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen, eingesetzt werden.

Die wäßrige Lösung des Farbstoffes oder des Farbstoffgemischs für den ersten Klotzvorgang enthält in der Regel weitere übliche Hilfsmittel, beispielsweise Alkali wie Soda oder Natriumhydroxid, Netzmittel und Dispergiemittel, wie insbesondere anionische und nichtionische Tenside. Die Färbeflotte kann weitere übliche Hilfsmittel, beispielsweise Egalisierungsmittel oder Komplexbildner für Erdalkalitionen, enthalten.

Ein typischer Ansatz für die wäßrige Farbstofflösung zum Färben von Baumwollware enthält beispielsweise

x g/l Farbstoff oder Farbstoffe,

0,5 g/l Soda, kalzinert;

1 bis 3 g/l Klotzhilfsmittel (Netz-, Dispergiemittel),

0,1 bis 5 g/l Ammoniumvanadat (NH_4VO_3).

Die Farbstoffkonzentration kann in einem weiten Bereich gewählt werden und richtet sich nach der gewünschten Farbtiefe. In der Regel wird eine Farbstoffkonzentration unter 300 g/l, vorzugsweise von 0,001 bis 60 g/l, insbesondere 0,001 bis 30 g/l, verwendet.

Wäßrige Farbstofflösungen der obengenannten Zusammensetzung eignen sich für das Klotzen bei 20 bis 30 °C, wobei bei Baumwolle eine Flottenaufnahme von etwa 60 bis 80 % erfolgt. Gemäß der einfachsten Variante wird das Färbegut dann für einige Zeit gelagert und anschließend mit der Entwicklungsflotte überklotzt. Die Entwicklungsflotte kann ebenfalls zusätzliche Hilfsmittel, vorzugsweise ein säurebeständiges Dispergiemittel, enthalten. Beispielsweise kann die mit der obengenannten Farbstofflösung geklotzte Ware bei 20 bis 30 °C und einer zusätzlichen Flottenaufnahme von etwa 7 bis 10 % mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte folgender Zusammensetzung überklotzt werden:

5 bis 10 g/l Dispergiemittel (säurebeständig),

60 ml/l Schwefelsäure (96 %ig),

15 g/l Peroxomonosulfat.

Nach dem Klotzen mit der Entwicklungsflotte wird das Färbegut gelagert, vorzugsweise bei Raumtemperatur, bis die Oxidation zu den unlösli-

chen Küpenfarben beendet ist. Nach der Entwicklung des oder der Farbstoffe wird wie üblich gespült, neutralisiert und geseift.

Die Resultate bezüglich Nuance, Farbtiefe und Echtheitseigenschaften der erhaltenen Färbung sind in der Regel ebenso gut wie die Resultate, die bei einer analogen Färbung unter Anwendung der üblichen Entwicklung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure erhalten werden.

Bei Verwendung von Regenerat-Zellulose-Artikeln anstelle von Baumwollware ist die Flottenaufnahme etwa 70 bis 90 %, bei Florgewebe 80 bis 110 %. Die Flottenaufnahme bei Mischgewebe weicht in der Regel ebenfalls von der Flottenaufnahme bei reiner Baumwolle ab. Die optimale Zusammensetzung der Farbstofflösung und der Entwicklungsflotte kann daher bei anderen Zellulosematerialien von der weiter oben beispielhaft für Baumwollware genannten Zusammensetzung abweichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Färben von Zellulosefasermaterialien wie beispielsweise textile Flächengebilde aus nativer und/oder regenerierter Zellulose, insbesondere Gewebe, Gewirke oder Vliese aus Baumwolle.

In Sonderfällen eignet sich das Verfahren auch für Zellulosefasermaterialien, die andere Fasern, wie Polyester oder Polyamidfasern, enthalten. Falls die anderen Faserarten im Mischgewebe nicht ausreichend angefärbt werden, was in der Regel der Fall ist, kann das erfindungsgemäße Verfahren mit einem bekannten, für die anderen Faserarten geeigneten Färbeverfahren kombiniert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber dem herkömmlichen Klotzverfahren mit Leukoküpenesterfarbstoffen unter Verwendung von Natriumnitrit vor allem durch die Abwesenheit von nitrosen Gasen aus. Das Verfahren kommt daher ohne Vorrichtungen für das Abfangen von nitrosen Gasen aus.

Ein Vorteil des bevorzugten Verfahrens gegenüber vielen anderen Färbeverfahren ist die niedrige Temperatur (Raumtemperatur) beim ersten Klotzvorgang und bei der Entwicklung des Farbstoffs nach dem zweiten Klotzvorgang. Damit ist, abgesehen von der üblichen Nachbehandlung, kein Heizen erforderlich.

Beispiel 1

Eine Partie Baumwoll-Hemdenstoff wird bei 70 % Flottenaufnahme mit einer wäßrigen Flotte von 25 °C, geklotzt, wobei die Flotte mit folgenden Bestandteilen und Konzentrationen hergestellt worden ist:

8 g/l eines handelsüblichen Leukoküpenesterfarbstoffs mit der C.I. Nr. 69 526 (C.I. Solubilised Vat Black 25)

0,5 g/l Soda, kalziniert,

1 g/l eines anionischen Rapidnetzers,

2 g/l Ammoniumvanadat und

1 g/l eines Hilfsmittels auf Basis eines oxethylierten Nonylphenols.

In kontinuierlicher Arbeitsweise wird die Ware nach dem Klotzen für eine Minute durch einen Luftgang geführt und dann mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte überklotzt, die unter Verwendung folgender Bestandteile und Mengen hergestellt worden ist:

10 g/l eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats als Dispergiermittel

60 ml/l Schwefelsäure, 96 %ig,

25 g/l eines handelsüblichen Tripelsalzes aus 45 bis 50 % KHSO_5 (Kalium-Peroxomonosulfat), 25 bis 20 % KHSO_4 und etwa 30 % K_2SO_4 .

Die zusätzliche Flottenaufnahme beträgt 8 %. Die Temperatur der Flotte ist 25 °C. Nach dem Klotzen wird abgetafelt und 15 Minuten bei Raumtemperatur verweilen gelassen. Nach dem anschließend in üblicher Weise durchgeführten Spülen, Neutralisieren und zweimaligem Seifen erhält man eine Graufärbung des Hemdenstoffs mit den von Leukoküpenesterfarbstoffen bekannten Echtheiten.

Eine vergleichsweise durchgeführte Färbung unter Verwendung der üblichen Entwicklung des Leukoküpenesterfarbstoffs mit Natriumnitrit und Schwefelsäure ergibt die gleiche Farbnuance und Farbtiefe.

Beispiel 2

Eine Partie mercerisierter, gebleichter Baumwoll-Popeline wird bei 25 °C mit einer wäßrigen Flotte geklotzt, die unter Verwendung folgender Bestandteile und Mengen hergestellt worden ist:

16 g/l des Leukoküpenesterfarbstoffs mit der C.I. Nr. 59826 (C.I. Solubilised Vat Green 1) in handelsüblicher Form,

8 g/l des Leukoküpenesterfarbstoffs mit der C.I. Nr. 59106 (C.I. Solubilised Vat Orange 1) in handelsüblicher Form,

0,5 g/l Soda (kalziniert),

2 g/l einer anionischen Rapidnetzerkombination,

5 g/l Ammoniumvanadat.

Die Flottenaufnahme beträgt 70 %. Nach dem Klotzen wird das Färbgut abgelegt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Am andern Tag

wird bei 20 °C mit einer wäßrigen Flotte überklotzt, die unter Verwendung folgender Bestandteile und Mengen hergestellt worden ist:

10 g/l Dispergiermittel auf Basis Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,

55 ml/l Schwefelsäure (96 %ig),

30 g/l des in Beispiel 1 genannten Tripelsalzes, das Kaliumperoxomonosulfat enthält.

Die zusätzliche Flottenaufnahme beträgt 10 %. Danach rollt man das Färbgut auf und läßt 30 Minuten bei Raumtemperatur verweilen. Nach der wie üblich erfolgten Nachbehandlung erhält man einen oliv gefärbten Popeline.

Der Vergleich mit einer Färbung, die nach der üblichen Methode mit Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt wird, ergibt keine Nuancen- oder Farbtiefeabweichungen.

Beispiel 3

Eine Partie Baumwollstoff (Kaliko) wird bei 70% Flottenaufnahme mit einer wäßrigen Flotte von 20°C geklotzt, wobei die Flotte mit folgenden Bestandteilen und Konzentrationen hergestellt worden ist:

0,8 g/l eines handelsüblichen Leukoküpenesterfarbstoffs mit der C.I. Nr. 69526 (Solubilised Vat Black 25),

0,5 g/l Soda (kalziniert),

2 g/l eines anionischen Rapidnetzers

2 g/l Ammoniumvanadat (NH_4VO_3),

1 g/l eines Hilfsmittels auf Basis eines oxethylierten Nonylphenols.

In kontinuierlicher Weise wird die Ware nach dem Klotzen mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte überklotzt, die unter Verwendung folgender Bestandteile und Konzentrationen hergestellt worden ist:

10 g/l eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats als Dispergiermittel

60 ml/l Schwefelsäure, 96 %ig,

25 g/l eines handelsüblichen Tripelsalzes aus 45 bis 50 % KHSO_5 (Kalium-Peroxomonosulfat), 25 bis 20 % KHSO_4 und etwa 30 % K_2SO_4 .

Die zusätzliche Flottenaufnahme beträgt 8 % bei einer Temperatur der Flotte von 25 °C. Nach dem Klotzen wird abgetafelt und 15 Minuten bei Raumtemperatur verweilen gelassen. Anschließend wird in üblicher Weise gespült, neutralisiert und zweimal geseift. Man erhält eine Graufärbung des Baumwollstoffs mit den von Leukoküpenesterfarbstoffen bekannten Echtheiten.

Eine vergleichsweise durchgeführte Färbung

unter Verwendung der üblichen Entwicklung des Leukoküpenesterfarbstoffs mit Natriumnitrit und Schwefelsäure ergibt die gleiche Farbnuance und Farbtiefe.

Beispiel 4

Ein Baumwollfrottiergewebe wird bei einer Flottenaufnahme von 70% mit einer wäßrigen Flotte von 20°C geklotzt, die unter Verwendung folgender Bestandteile und Konzentrationen hergestellt worden ist:

3 g/l des Leukoküpenesterfarbstoffes mit der C.I. Nr. 59826 (C.I. Solubilised Vat Green 1) in handelsüblicher Form,

0,5 g/l Soda (kalziniert),

1 g/l eines Netzmittels aus Alkansulfonat als wesentlichem Bestandteil,

2 g/l Ammoniumvanadat (NH_4VO_3),

1 g/l eines Imprägnierhilfsmittels (Anlagerungsprodukt von 8,5 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Nonylphenol).

Das Gewebe wird in kontinuierlicher Weise 30 Sekunden bei 80°C Naßtemperatur und 110°C Trockentemperatur in einer Kammer behandelt und mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte der in Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung bei 25°C Flottentemperatur und 8% zusätzlicher Flottenaufnahme überklotzt. Das Gewebe wird anschließend abgetafelt und 15 Minuten bei Raumtemperatur verweilen gelassen. Nach üblichem Spülen, Neutralisieren und Seifen erhält man eine grüne Färbung mit guten Echtheiten.

Ansprüche

1. Verfahren zum halbkontinuierlichen Färben von Zellulosefasern enthaltendem Material mit einem oder mehreren Leukoküpenesterfarbstoffen, wobei der Farbstoff oder das Farbstoffgemisch aus wäßriger Lösung auf das Färbegut geklotzt, entwickelt und nachbehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Farbstoffs oder des Farbstoffgemischs ein Vanadat enthält und daß man zur Entwicklung des Farbstoffs oder der Farbstoffe das Färbegut mit einer wäßrigen Flotte, die Schwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure und/oder ein Salz der Peroxomonoschwefelsäure enthält, überklotzt und anschließend verweilen läßt oder lagert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Leukoküpenesterfarbstoffs oder des Farbstoffgemischs ein Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumvanadat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entwicklung des oder der Farbstoffe mit einer Flotte überklotzt wird, die Schwefelsäure und ein Alkali- oder Ammoniumsalz der Peroxomonoschwefelsäure enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Lösung des Farbstoffs oder des Farbstoffgemischs 0,1 bis 5 g/kg Vanadat und mit der Entwicklungsflotte 9 bis 15 g/kg Schwefelsäure und 0,25 bis 30 g/kg Peroxomonosulfat, jeweils bezogen auf das Gewicht des Zellulosefasern enthaltenden, trockenen Materials, auf das Material aufgebracht werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxomonosulfat das handelsübliche Tripelsalz $\text{K}_5(\text{HSO}_5)_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)$ verwendet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Überklotzen mit der Entwicklungsflotte das Färbegut 15 Minuten bis 5 Stunden bei Raumtemperatur lagert oder verweilen läßt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Färbegut nach dem Klotzen mit der Farbstofflösung für eine Zeit von 10 Sekunden bis 2 Minuten durch einen Luftgang geleitet wird und anschließend mit der Entwicklungsflotte naß in naß überklotzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Färbegut nach dem Klotzen mit der Farbstofflösung bei Raumtemperatur gelagert und dann mit der Entwicklungsflotte naß in naß geklotzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Färbegut nach dem Klotzen mit der Farbstofflösung getrocknet und dann mit der Entwicklungsflotte geklotzt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färbegut nach dem Klotzen mit der Farbstofflösung in kontinuierlicher Weise mit Dampf und Hitze behandelt und dann mit der Entwicklungsflotte naß in feucht überklotzt.