



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
16.03.94 Patentblatt 94/11

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 3/66, D06P 1/382,**
D06P 1/384, D06P 1/00

②① Anmeldenummer : **91106186.9**

②② Anmeldetag : **18.04.91**

⑤④ **Färben mit Reaktivfarbstoffen aus stehenden Bädern nach dem Ausziehverfahren.**

③⑩ Priorität : **01.05.90 DE 4013987**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 204 656
FR-A- 1 504 076

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.11.91 Patentblatt 91/45

⑦③ Patentinhaber : **BAYER AG**
D-51368 Leverkusen (DE)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
16.03.94 Patentblatt 94/11

⑦② Erfinder : **Hildebrand, Dietrich, Dr.**
Wingensiefer Kamp 13
W-5068 Odenthal (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR IT

EP 0 455 055 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Verfahren zum salzeinsparenden Färben von Cellulosefasermaterial mit Reaktivfarbstoffen aus elektrolythaltigen Bädern bei 40° C bis 130° C nach der Ausziehmethode.

Das Färben von Cellulosefasermaterialien wie Baumwolle, Zellwollmaterialien und Leinen erfolgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des verwendeten Farbstoffs üblicherweise aus 5 bis 120 g/l Kochsalz oder Natriumsulfat enthaltenden Färbebädern, welche je nach Färbetemperatur einen pH-Wert von 6 bis 12 aufweisen bei 40 bis 130° C.

Hinsichtlich der Prozeßführung unterscheidet man grundsätzlich zwei Prinzipien, um den Färbeablauf so zu gestalten, daß ein egales, d.h. gleichmäßig angefärbtes Textilmaterial erhalten wird.

Bei dem einen Verfahren wird das zum Aufziehen des Farbstoffs auf das Fasermaterial notwendige Salz am Anfang des Färbeprozesses vor dem Farbstoff und bei dem anderen Verfahren nach Zugabe des Farbstoffs zugesetzt. Die Zugabe des Salzes vor der Farbstoffzugabe wird aus technischen Gründen wegen der einfacheren Handhabung bevorzugt. Der Start des Färbeprozesses mit der das Salz enthaltenden Flotte ist daher eine technisch eingeführte Verfahrensweise. Das Einbringen des Salzes in die Färbeflotte kann durch Verwendung von Salz, d.h. Einlassen einer hochkonzentrierten Salzlösung oder durch Zugabe von Salz in fester Form auf die Zirkulierende Flotte erfolgen.

Nach Beendigung des Färbeprozesses wird die das Salz enthaltende Flotte abgelassen und das gefärbte Textilmaterial von nicht fixiertem Restfarbstoff durch Spülen und Waschen gereinigt. Der Salzgehalt der abgelassenen Restflotte beträgt je nach Farbtiefe der durchgeführten Färbung 5 bis 120 g/l.

Der Gesamtsalzverbrauch der Färbung beträgt je nach Farbtiefe 2,5 bis 250 kg pro 100 kg gefärbtes Material.

Der Salzgehalt der Reaktivfärberestflotten ist somit nicht nur eine ökologische Belastung des Abwassers, sondern repräsentiert auch einen wesentlichen Wertanteil der für die Erstellung der Reaktivfärbung insgesamt aufzuwendenden Chemikalienkosten.

Es wurde nun ein Verfahren zum Färben von Cellulosematerialien aus Salz enthaltenden Bädern mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das für die vorhergehende Färbung benutzte erschöpfte Bad nach Einstellung des für die jeweils nächste Färbung erforderlichen Volumens, Salzgehaltes, Anfangs-pH-Wertes und Farbstoffkonzentration ohne weitere Reinigungsoperation wiederverwendet.

Die Wiederverwendung einer bereits benutzten Färbeflotte gestattet damit eine zumindest teilweise Wiederverwendung der für die vorausgehende Färbung verwendeten Salzmenge.

Der Anteil der Restflotte, der nach dem Färben bei der Trennung von Färbegut und Restflotte im Färbegut verbleibt, wird durch einen wiederholten Spülprozeß entfernt. Die im vom Färbegut gebundenen Restflottenanteil enthaltenen Salzmengen gehen somit in die Spülflotte über und sind wegen ihrer geringen Konzentration nur in Sonderfällen von Interesse. Die Spülflotten können jedoch teilweise ebenfalls gesammelt und für eine nachfolgende Färbung wieder verwendet werden.

Zur Wiederverwendung einer Färbeflotte werden die im Färbegut gebundenen und durch den Spülprozeß abgeführten Salzmengen durch Zugabe von frischem Salz der gleichen Art ersetzt. Je nach Maschinenbedingungen beträgt die Menge des vom Färbegut gebundenen Restflottenanteils 200 -300 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten Textilmaterials. Dementsprechend kann durch eine Wiederverwendung von Reaktivfarbstoff-Restflotten je nach Farbtiefe, Flottenlänge und Rückhaltevermögen der Ware 1 bis 200 kg Salz (Kochsalz oder Natriumsulfat) pro 100 kg des zu färbenden Textilmaterials eingespart werden.

Die Wiederverwendung von Färbeflotten ist in der Textilindustrie unter der Bezeichnung Färben auf stehenden Bädern bekannt und wird zum Färben von verschiedenen Fasermaterialien eingesetzt. Das Färben von Cellulosematerialien mit Reaktivfarbstoffen auf stehenden Bädern wurde bislang nicht beschrieben. Es bestand ganz im Gegenteil in der Fachwelt ein Vorurteil gegen ein derartiges Verfahren, da man annahm, in der nachfolgenden Färbung würden Tonverschiebungen und Ausbeuteverluste auftreten. Überraschenderweise tritt dies bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dabei die zum Erreichen der gewünschten Farbtiefe erforderliche Färbezeit um etwa 15-60 Minuten verlängert und/oder die Färbetemperatur nach Erreichen der gewünschten Farbtiefe erhöht, beispielsweise um 10° C bis 20° C.

Die Färbung erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise durch automatisierte Steuerung der Alkalizugabe bzw. des pH-Wertes (vgl. Le A 25 166). Zweckmäßigerweise verwendet man Färbeaggregate die eine Leitfähigkeitsmeßzelle zur automatischen Regelung und Einstellung eines definierten Elektrolytgehaltes aufweisen.

Die Färbeaggregate enthalten zweckmäßigerweise ein zusätzliches Gefäß zur Aufnahme der genannten Färbeflotte.

Vorzugsweise verwendet man als Fixieralkali Alkalihydroxide (LiOH, NaOH, KOH). Es kann aber auch bei-

spielsweise Soda verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich unter Verwendung gleicher oder verschiedener Farbstoffe nacheinander färben.

5 Als Reaktivfarbstoffe kommen alle wasserlöslichen Reaktivfarbstoffe in Betracht, beispielsweise solche der Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Triphendioxazin-Reihe.

Das Verfahren eignet sich bevorzugt für Farbstoffe mit einem reaktiven Substituenten an einem 5- oder 6-gliedrigen aromatisch-heterocyclischen Ring, beispielsweise einen sym. Triazinyl-, Pyrimidinyl- oder Chinoxalanyl-Ring. Als reaktive Substituenten kommen beispielsweise in Frage Cl, Br, F, Ammonium, Hydrazinium, Pyridinium (mit Substituenten wie COOH, CH₃).

10 Weiterhin eignet sich das Verfahren auch besonders für Farbstoffe mit der Gruppierung -SO₂CH₂CH₂X (X = Cl, OSO₃H) oder der Gruppierung -SO₂CH=CH₂. Besonders geeignet ist das Verfahren für Farbstoffe mit Monochlortriazinyl-, Monofluortriazinyl-, Mono-nicotinyltriazinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-pyrimidinyl- oder 5-Chlor-6-fluorpyrimidinyl-Rest.

15 Beispiel 1

100 Teile eines gebleichten Baumwollmaterials werden während einer Stunde in einem Färbeaggregat mit 2000 Teilen einer 50° C warmen wäßrigen Flotte behandelt, welche 2 Teile des Farbstoffs I, 1 Teil Natriumbicarbonat, 12,6 Teile Ätznatron sowie 100 Teile Natriumchlorid gelöst enthält.

20 Danach läßt man das erschöpfte Färbebad in einen Vorratsbehälter ablaufen. Das Rückhaltevermögen der Ware beträgt 300 Teile der eingesetzten Flotte. Die abgelaufene Flotte besteht aus 1700 Teilen der ursprünglichen Flotte. Das Färbeaggregat wird dann zweimal mit frischem Wasser von 60° C gefüllt und jeweils nach einer Behandlung von 5 Minuten abgelassen. Die abgelassene Flotte wird in das Abwassersystem geleitet.

25 Anschließend wird die Färbung zweimal jeweils 10 Minuten mit Wasser von 80° C behandelt. Die angefärbten Flotten werden abgelassen. Im Anschluß daran wird mit 1700 Teilen frischem Wasser aufgefüllt, auf Kochtemperatur gebracht und 10 Minuten kochend behandelt. Die Flotte wird abgelassen mit frischem Wasser kalt gespült und die Färbung dem Färbeaggregat entnommen.

30 Das Färbeaggregat wird dann mit 100 Teilen eines gebleichten ungefärbten Baumwollmaterials bestückt. Der in den Vorratsbehälter übergeführten Restflotte der ersten Färbung werden 60 Teile Kochsalz in fester Form zugegeben und mittels eines Rührwerkes in Lösung gebracht. Daraufhin wird die alkalisch reagierende Flotte unter Verwendung einer verdünnten Salzsäure gelöst in 25 Teilen Wasser auf pH 6 eingestellt, wobei die erforderliche Säure in einem Vorversuch ermittelt wurde. Die neutrale, salzhaltige Flotte wird anschließend in das Färbeaggregat zurückgepumpt und auf 50° C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird eine 50° C warme Lösung von 4 Teilen des Farbstoffs II in 150 Teilen Wasser hergestellt, während 45 Minuten linear zudosiert.

35 Anschließend werden 1 Teil Natriumbicarbonat in 25 Teilen 50° C warmen Wasser gelöst in 15 Minuten zugegeben und danach 1,38 Teile Ätznatron in 100 Teilen 20° C warmen Wasser gelöst, linear über 60 Minuten zudosiert. Nach 60 Minuten Färben bei 50° C läßt man das erschöpfte Färbebad in einem Vorratsbehälter ablaufen. Das Färbeaggregat wird dann zweimal mit frischem Wasser von 60° C gefüllt und jeweils nach einer Behandlung von 5 Minuten abgelassen. Die abgelassene Flotte wird in das Abwassersystem geleitet.

40 Anschließend wird die Färbung zweimal jeweils 10 Minuten mit Wasser von 80° C behandelt. Die angefärbten Flotten werden abgelassen. Im Anschluß daran wird mit 1700 Teilen frischem Wasser aufgefüllt, auf Kochtemperatur gebracht und 10 Minuten kochend behandelt. Die Flotte wird abgelassen, mit frischem Wasser kalt gespült und die Färbung dem Färbeaggregat entnommen.

Man erhält im ersten Färbeprozess eine Blaufärbung und im zweiten Färbeprozess eine Rotfärbung mit jeweils guten Echtheitseigenschaften.

50 Beispiel 2

100 Teile eines gebleichten Baumwollmaterials werden während einer Stunde in einem Färbeaggregat mit 1000 Teilen einer 80° C warmen wäßrigen Flotte von pH 9,4 behandelt, welche 2 Teile des Farbstoffs III, 2 Teile Natriumbicarbonat, 4 Teile Soda und 80 Teile Natriumchlorid enthält. Danach wird 10 Minuten bei 95° C behandelt und die Flotte abgepumpt und in ein Ansatzgefäß übergeführt, welches ein Volumen aufweist das 100 % des Färbevolumens des Färbeaggregates entspricht. Die abgepumpte Flotte besteht aus 700 Teilen der ursprünglichen Färbeflotte.

Das Färbeaggregat wird dann zweimal mit frischem Wasser von 60° C gefüllt und jeweils nach 5 Minuten abgelassen; die abgelassene Flotte wird in das Abwassersystem geleitet. Anschließend wird die Färbung zwei-

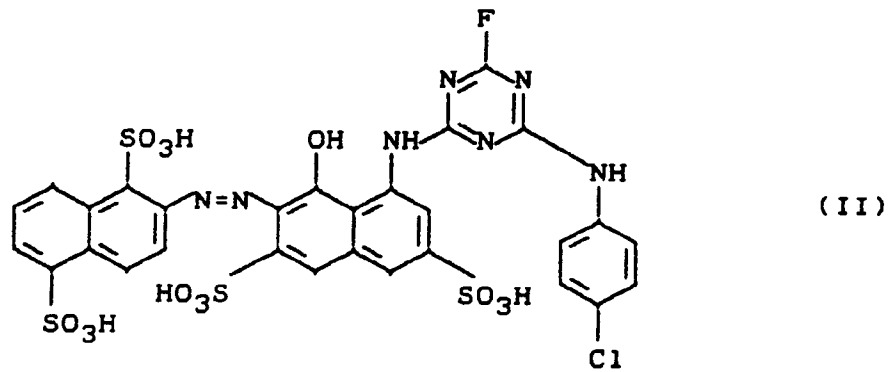
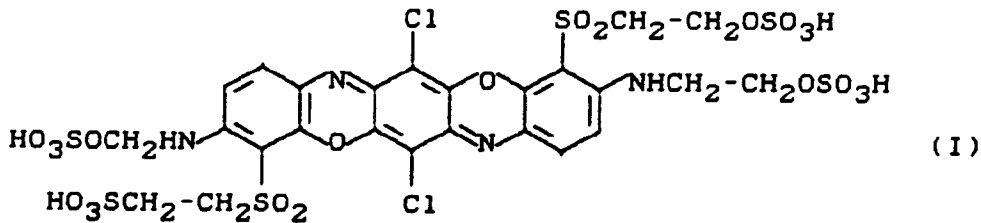
mal jeweils 10 Minuten mit Wasser von 80° C behandelt. Die jeweils angefärbten Flotten werden abgelassen. Im Anschluß daran wird mit 700 Teilen frischem Wasser aufgefüllt, auf Kochtemperatur gebracht und 15 Minuten kochend behandelt. Daraufhin wird mit kaltem Wasser gespült und die Färbung dem Färbeaggregat entnommen. Das Färbeaggregat wird dann mit 100 Teilen eines entsprechenden ungefärbten Baumwollmaterials bestückt. Die in das Ansatzgefäß übergeführte Restflotte der ersten Färbung wird mit 100 Teilen einer verdünnten Salzsäure enthaltenden wäßrigen Lösung auf pH 6 gestellt und mit 100 Teilen einer wäßrigen Lösung versetzt, welche 20 Teile Kochsalz gelöst enthalten, anschließend werden 2 Teile des Farbstoffs III gelöst in 100 Teilen Wasser zugesetzt und die erhaltene Färbeflotte in das Färbeaggregat übergeführt.

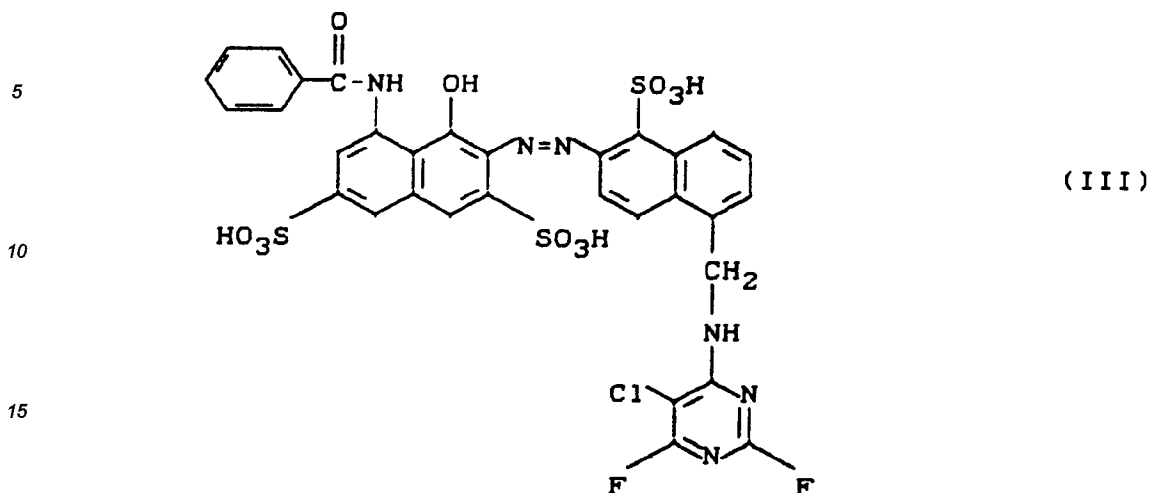
Die Flotte wird auf 80° C erwärmt und 30 Minuten mit der Ware zirkulieren gelassen.

Anschließend werden 100 Teile einer wäßrigen Lösung, welche 2 Teile Natriumbicarbonat und 4 Teile Soda enthalten, nach einer linearen Dosierkurve über 30 Minuten gleichmäßig bei lebhafter Flottenzirkulation zudosiert.

Anschließend wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt und danach wie bei der ersten Färbung die Restflotte abgepumpt und die Färbung gespült und nachbehandelt.

Für die beiden Färbungen wurden anstelle von insgesamt 160 Teilen Kochsalz bei dem üblichen Verfahren mit jeweils neuer Färbeflotte lediglich 100 Teile benötigt. Der Prozeß kann beliebig oft wiederholt werden, indem jeweils der Fehlbetrag von 20 Teilen Kochsalz sowie Farbstoff und Wasser nachgesetzt wird.





Patentansprüche

- 25
- 30
- 35
1. Verfahren zum aufeinanderfolgenden Färben von Cellulosefasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren aus einem einzigen Bad, dadurch gekennzeichnet, daß man das für die vorhergehende Färbung benutzte erschöpfte Bad nach Einstellung des für die jeweils nächste Färbung erforderlichen Volumens, Salzgehaltes, Anfangs-pH-Wertes und Farbstoffkonzentration ohne weitere Reinigungsoperation wiederverwendet.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Erreichen der gewünschten Färbtiefe 15 bis 60 Minuten auf der entsprechenden Färbetemperatur bzw. 10 bis 20° C über der entsprechenden Färbetemperatur hält.
 3. Verfahren nach Ansprüchen 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Ergänzung der Färbebad der vorhergehenden Färbung die Spülflotten aus der vorhergehenden Färbung eingesetzt werden.

Claims

- 40
- 45
- 50
1. Process for successive dyeing of cellulose fibre materials with reactive dyestuffs by the exhaustion process from a single bath, characterized in that the exhausted bath used for the preceding dyeing is re-used without a further purification operation, after adjustment of the volume, salt content, initial pH and dyestuff concentration required for the respective subsequent dyeing.
 2. Process according to Claim 1, characterized in that after the desired depth of colour has been reached, the bath is kept at the corresponding dyeing temperature or at 10 to 20°C above the corresponding dyeing temperature for 15 to 60 minutes.
 3. Process according to Claims 1-2, characterized in that the rinsing liquors from the preceding dyeing are employed for topping up the dye bath of the preceding dyeing.

Revendications

- 55
1. Procédé de teinture par étapes successives de matières à base de fibres cellulosiques à l'aide de colorants réactifs d'après la technique de l'épuisement en bain unique, caractérisé en ce qu'on réutilise le bain épuisé ayant servi à la teinture précédente, après ajustement du volume, de la teneur en sel, de la valeur initiale de pH et de la concentration en colorant nécessaires pour chaque teinture suivante sans autre opé-

ration de purification.

5 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que lorsque la profondeur de teinte désirée a été atteinte, on maintient la température de teinture pendant 15 à 60 minutes à la valeur correspondante ou à 10-20°C au-dessus de la valeur correspondante.

10 3. Procédé suivant les revendications 1-2, caractérisé en ce qu'on utilise, pour compléter le bain de teinture de l'opération de teinture précédente, les bains de rinçage venant de l'opération de teinture précédente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55