

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 511 571 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92106782.3**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/673**

22 Anmeldetag: **21.04.92**

30 Priorität: **01.05.91 DE 4114214**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.92 Patentblatt 92/45

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

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

72 Erfinder: **Grütze, Joachim, Dr.**

Eschenweg 25

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Buse, Friedrich, Dipl.-Ing.**

Talkamp 4

W-4513 Belm(DE)

Erfinder: **Haas, Johannes, Dipl.-Ing.**

Im Bend 11

W-4048 Grevenbroich(DE)

Erfinder: **Hobohm, Manfred, Dipl.-Ing., Bayer
Singapur**

**Pte. Ltd., Jurong Town, No 4 Penjuru Lane
Off Jalan Buroh, Singapur 2260(SG)**

54 **Wässrige Farbstoffzubereitung.**

57 Eine verbesserte wäßrige Farbstoffzubereitung, die zum Färben oder Bedrucken von Substraten geeignet ist, enthält eine wasserlösliche Lithiumverbindung und ein Alkali, insbesondere Natriumhydroxid.

EP 0 511 571 A1

Die Erfindung betrifft eine wässrige Farbstoffzubereitung mit verbesserter Löslichkeit, die beim Färben und Drucken von Reaktivfarbstoffen die Farbstoff-Fixierung bewirkt.

Es ist bekannt und in der Färbereipraxis üblich, Harnstoff oder andere hydrotrope Substanzen, z.B. Dicyandiamid, als Löslichkeitsverbessernde Chemikalien einzusetzen. Hydrotrope Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie zwischenmolekulare Kohäsionskräfte kompensieren und somit die Aggregatbildung, z.B. von Farbstoffen, verringern. Notwendig ist dieser Zusatz bislang, da Reaktivfarbstoffe zwar relativ gut wasserlöslich sind, bei hohen Anwendungskonzentrationen jedoch Löslichkeitsgrenzen überschritten werden und bei geringen Anwendungskonzentrationen die Farbstoffsubstantivität durch Auflösen der Aggregate verringert wird. Durch Harnstoff wird eine Verbesserung der Löslichkeit und Egalität der Färbung erreicht. Neben der Löslichkeitsverbessernden Wirkung des Harnstoffs erhöht dieser bei zahlreichen Druck- und Kontinuierfärbeprozessen zusätzlich die Fixierausbeute. Es wird angenommen, daß er die Farbstoffaggregate-Bildung verringert und somit die Diffusionseigenschaften der Farbstoffmoleküle erhöht.

Neben Harnstoff und eventuellen zusätzlichen Färbereihilfsmitteln, z.B. Dispergiermitteln, müssen den Färbeflotten Fixieralkalien zugesetzt werden, die je nach Fixiertemperatur und der gewünschten Fixierzeit pH-Werte zwischen ca. 6 und 12 ergeben. Diese pH-Bereiche sind bei den praxisüblichen Fixiertemperaturen zur Ausbildung der kovalenten Farbstoff-Faser-Bindung notwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte wässrige Farbstoffzubereitung zur Verfügung zu stellen, die in der Färberei- und Druckereipraxis Harnstoff weitgehend oder vollständig ersetzt. Die Farbstoff-Fixierung mit dem Substrat soll die Zugabe von praxisüblichen Alkalien in die Anwendungsflotte bewirken.

Die Erfindung betrifft eine wässrige Farbstoffzuebreitung zum Färben oder Bedrucken von Substraten, in welcher pro 1.000 g wäßrige Zubereitung enthalten sind:

- a) 1 bis 100, insbesondere 2 bis 80 g wenigstens einer wasserlöslichen Lithium-Verbindung
 - b) 0,5 bis 150, insbesondere 5 bis 40 g Alkali
 - c) 0,1 bis 200, insbesondere 1 bis 50 g Farbstoff
- und gegebenenfalls
- d) Dispergiermittel, Komplexbildner und Kristallkeimbildungsinhibitoren.

Bevorzugte Lithiumverbindungen sind LiOH, Li₂CO₃, LiCl und insbesondere LiHCO₃. Das LiHCO₃ wird bevorzugt in Form einer Lösung eingesetzt, die hergestellt wurde durch Anschlammern von festem Li₂CO₃ und Behandeln mit CO₂.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Alkali b) Soda, Wasserglas, Natrium, Mono-, Di- oder Triphosphat, Natriumphosphat, Natriumhydrogencarbonat oder insbesondere Natriumhydroxid. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat die Zubereitung einen pH-Wert von 6 bis 12, insbesondere von 8,5 bis 12. Der erfindungsgemäß zu verwendende Farbstoff ist insbesondere ein Farbstoff, der im schwach sauren bis alkalischen Bereich zur Färbung oder zum Drucken verwendet wird, speziell ein Direktfarbstoff und insbesondere ein Reaktivfarbstoff.

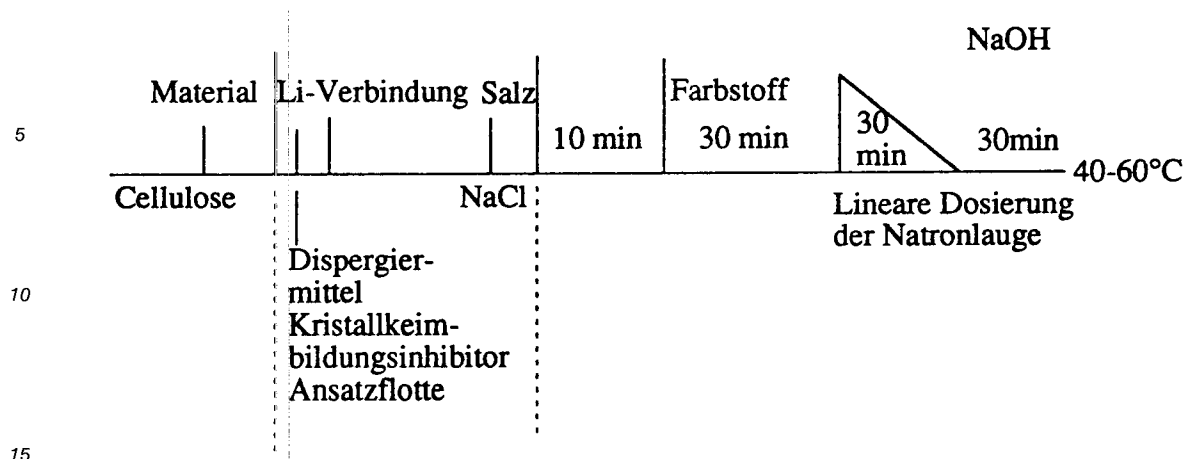
Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zubereitung keine oder jedenfalls keine wesentlichen Mengen an hydrotropen Substanzen wie insbesondere Harnstoff, Derivate davon, ε-Caprolactam und Dicyandiamid.

Die wässrige Farbstoffzubereitung ist vorzugsweise zum Färben und Drucken von Fasern aus Cellulose, Derivaten davon, Regeneratcellulose und Mischungen mit Synthesefasern geeignet.

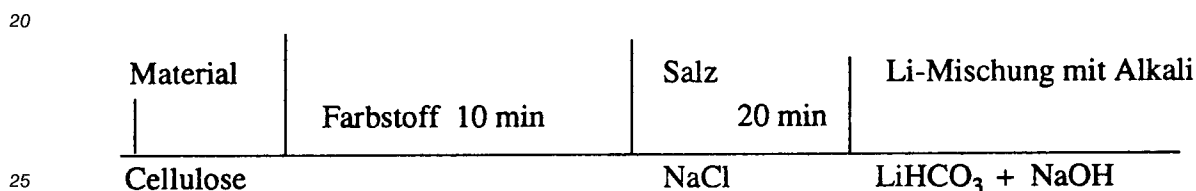
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von Substraten mit Farbstoffen, die im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Bereich zur Färbung verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in einer erfindungsgemäßen Zubereitung verwendet wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Färben aus langer Flotte mit einem Reaktivfarbstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Ansatzflotte vor Zusatz des Farbstoffs eine erfindungsgemäß zu verwendende Lithiumverbindung zugesetzt wird, anschließend in üblicher Weise ein Färbesalz (z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat), dann der Farbstoff in an sich üblicher Konzentration und dann das Alkali zur Einstellung des pH-Wertes zum Färben.

Dieses Färbeverfahren läßt sich in Form eines Diagrammes wie folgt darstellen:



Zusätzlich können den erfindungsgemäßen Li-Verbindungen in der bislang üblichen Verfahrensweise eingesetzt werden, z.B.



Es wurde gefunden, daß Lösungen von Lithiumverbindungen in praxisüblichen Färbeflotten und Druckpasten bei Abwesenheit von Harnstoff oder starker Verringerung der Harnstoffeinsatzmenge eine stark löslichkeitserhöhende Wirkung auf Reaktivfarbstoffe haben. Weiterhin wurde gefunden, daß durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung zur Lösung einer Li-Verbindung eine Fixieralkali-Mischung hergestellt werden kann, die sowohl den Harnstoffeinsatz als auch die Verwendung der anwendungsüblichen Alkalimengen erübrigt und bei geringen Einsatzmengen der Mischung hohe Fixierausbeuten erreicht werden. Das Warenbild der so erhaltenen Färbungen kann durch Zusatz von Kristallkeimbildungsinhibitoren zusätzlich verbessert werden. Dieser Zusatz ist bevorzugt, um Ausfällungen, z.B. von $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ -Mischung, zu verhindern.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält somit vorzugsweise einen geringen Bestandteil eines Kristallkeimbildungsinhibitors und eventuell eines Dispergiermittels.

Durch Verwendung der hier beschriebenen Mischung aus Lithiumverbindung und Natronlauge ist - besonders bei gleichzeitigem Einsatz von Kristallisationsinhibitoren und - trotz Abwesenheit der sonst notwendigen Mengen Harnstoff in Färbeflotten eine deutliche Verbesserung der Farbstofflöslichkeit festzustellen.

Unerwartet und überraschend ist die Tatsache, daß z.B. Harnstoffeinsatzmengen von ca. 200 g/l (Festsubstanz) und ca. 20 g/l Soda durch Einsatzmengen von 3,6 g/l LiHCO_3 und 7 ml/l NaOH (38° Be') kompensiert werden können.

Weiterhin ist es überraschend, daß die beschriebene Mischung nicht nur den Einsatz großer Mengen Harnstoff überflüssig macht, sondern gleichzeitig in der Lage ist, die sonst üblichen Alkalimengen zu ersetzen und gute Fixierausbeuten zu bewirken.

Es ergibt sich also der Vorteil, daß Reaktivfarbstoffe, die wegen ihrer limitierten Löslichkeit in Foulard-Färbeprozessen nur in hellen bis mittleren Farbtiefen anzuwenden sind, durch Einsatz der beschriebenen Mischung ein noch breiteres Einsatzgebiet erhalten. Gleichzeitig kann die Verwendung erheblicher Mengen Harnstoffs als organischem Färbereihilfsmittel verringert werden. Die erfindungsgemäße Anwendungsflotte ist darüber hinaus ebenfalls in der Lage, die sonst üblichen Fixieralkalien zu ersetzen. Es wurde also gefunden, daß die Verwendung der Lithiumverbindungen in Foulard-Färbeflotten, Druckpasten und Ausziehflotten die sonst erforderliche Verwendung organischer hydrotroper Verbindungen zur Löslichkeitsverbesserung und Fixierausbeuteverbesserung überflüssig macht, ihre Einsatzmengen stark verringert oder bei Abwesenheit löslichkeitsverbessernder Substanzen die Farbstofflöslichkeit verbessert.

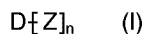
Weiterhin wurde gefunden, daß die wässrige Farbstoffzubereitung im Ausziehverfahren den Einsatz des

sonst üblichen Alkalis erübrigt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die wässrige Farbstoffzubereitung die üblichen, hohen Harnstoffmengen im Textildruck auf ca. 1/3 verringern kann.

Die wässrige Farbstoffzubereitungen enthält als Farbstoff insbesondere einen Reaktivfarbstoff mit wenigstens einem faserreaktiven Rest Z.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man für die erfindungsgemäßen Färbeverfahren Reaktivfarbstoffe der Formel (I) einsetzt.



10

D symbolisiert den Rest eines sulfogruppenhaltigen Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarimid-Reihe.

15 $[Z]_n$ steht für n = 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Reaktivreste.

Geeignete faserreaktive Reste Z, d.h. solche, die mit den OH- oder NH-Gruppen der Faser unter Färbebedingungen unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren, sind insbesondere solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischheterocyclischen Ring gebunden, enthalten, bspw. an einen Monoazin-, Diazin- oder Triazinring, insbesondere einen Pyridin-, Pyrimidin-, 20 Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatisch-carbocyclische Ringe aufweist, beispielsweise ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ring-System.

Besonders bevorzugte Farbstoffe dieser Klasse sind Farbstoffe der Formel (Ia):

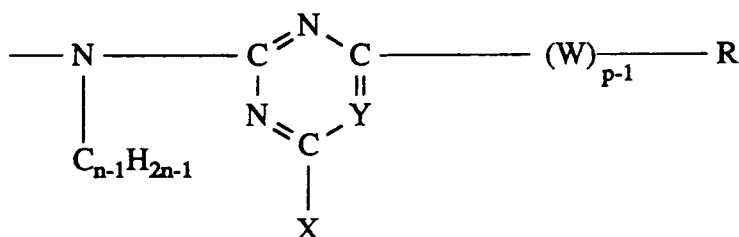
25



worin

D die unter Formel (1) angegebene Bedeutung hat,

30 Z' eine Gruppe der Formel



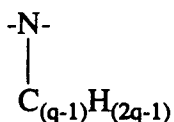
35

40

bedeutet, worin

W

45



50

X Halogen, vorzugsweise Cl oder F,

Y = N-, = CH- oder = CX-,

n 1 oder 2, vorzugsweise 1,

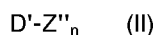
p 1 oder 2, und

55 q 1 bis 3 darstellen,

wobei

wenn p 2 ist, R gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl, Phenyl oder Naphthyl ist, und wenn p 1 ist, R Halogen, Niederalkoxy oder Alkoxyalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder -NH₂ sein kann.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Faserreaktivfarbstoffen sind die Farbstoffe der Formel (II)



5 worin

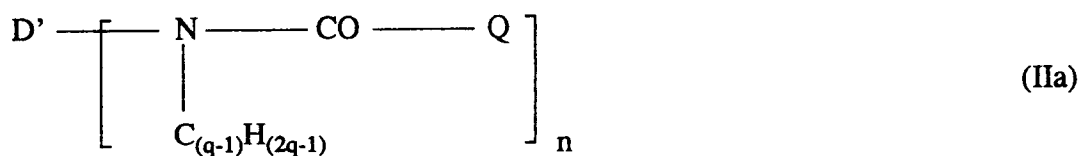
D' den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Azo-, Nitro-, Pyrazolon-, Thioxanthon-, Oxazin-, Anthrachinon-, Stilben- oder Phthalocyaninfarbstoffs oder tricyclischen Azometallkomplexfarbstoffs oder ortho-Disazo-Metallkomplexes, der eine oder mehrere wasserlöslich-machende Gruppen aufweist,

10 Z'' eine Acylgruppe von einer Carbonsäure, die mindestens ein abspaltbares Halogenatom aufweist, und

n 1 oder 2 bedeuten.

Bevorzugte Farbstoffe dieser Klasse sind Farbstoffe der Formel (IIa)

15

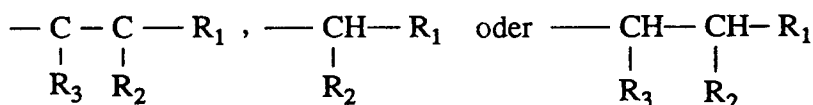


20

worin

25 D' und n die unter Formel (II) angegebene Bedeutung haben, Q

30



35

wobei ein oder zwei der Substituenten R₁, R₂ und R₃ Halogen, vorzugsweise Br und Cl, und die anderen Wasserstoff sind, und q die Zahlen 1 bis 3 bedeuten.

Reaktivfarbstoffe werden hauptsächlich auf Cellulose angewendet. Diese erhält zum Teil erhebliche Mengen wasserlöslicher Calcium-Salze, z.B. Calciumchlorid, die aus dem Ernteprozess stammen können.

40

Bei Einsatz der bislang üblichen Fixieralkalien NaHCO₃, NaHCO₃/Na₂CO₃ und Na₂CO₃/NaOH können diese Calciumsalze mit den Fixieralkalien unter Fixierbedingungen wasserunlösliches Calciumcarbonat bilden, das häufig als sogenannter "Grauschleier" auf der Farbware zu sehen ist. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Farbstoffzubereitung wird dieser Grauschleier - besonders bei zusätzlicher Verwendung geringer Mengen eines Kristallisationskeim-inhibitors - nicht beobachtet, so daß sich ein "volleres", "ruhigeres" und somit gleichmäßigeres Warenbild ergibt.

45

Die wässrige Farbstoffzubereitung ist für folgende Einsatzgebiete besonders geeignet:

50

- chemische Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle, ihrer Mischung mit Synthefasern und chemischen Derivaten der Baumwolle, z.B. Zellwolle.
- chemische Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf animalischen Fasern, z.B. Wolle und Seide.
- Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf den oben beschriebenen Materialien im Klotz-Kaltverweil-Verfahren und in kontinuierlich durchgeführten Foulardverfahren bei erhöhter Fixiertemperatur.
- Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf den oben beschriebenen Materialien im Ausziehverfahren aus langer Flotte.

In diesem Anwendungsgebiet kann durch die beschriebene Alkalilösung der sonst übliche Einsatz erheblicher Mengen Natriumcarbonat (bis 40 g/l, entsprechend 200 ml Sodalösung) ersetzt werden durch Einsatz von 60 ml Alkalilösung.

55

Die bei anderen Fixieralkalien zu beobachtende Tendenz, daß sich die Farbstofflösungen in die Einzelkomponenten auftrennen, kann vermieden werden.

- Fixieren von Reaktivfarbstoffen auf den oben beschriebenen Materialien im Textildruck.

Beispiele

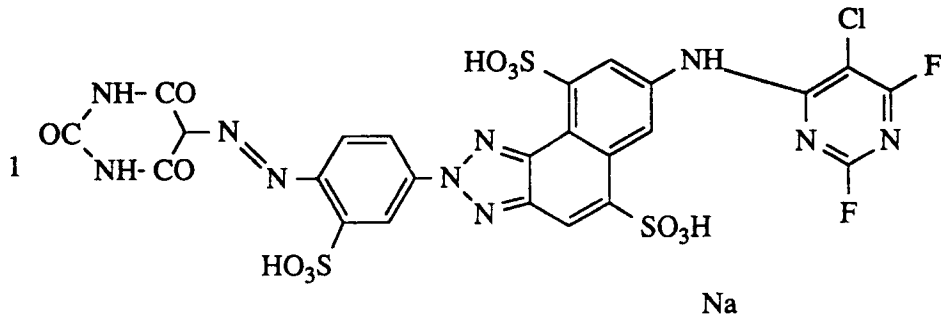
Die im folgenden angegebenen Farbstoffe haben folgende Struktur:

5

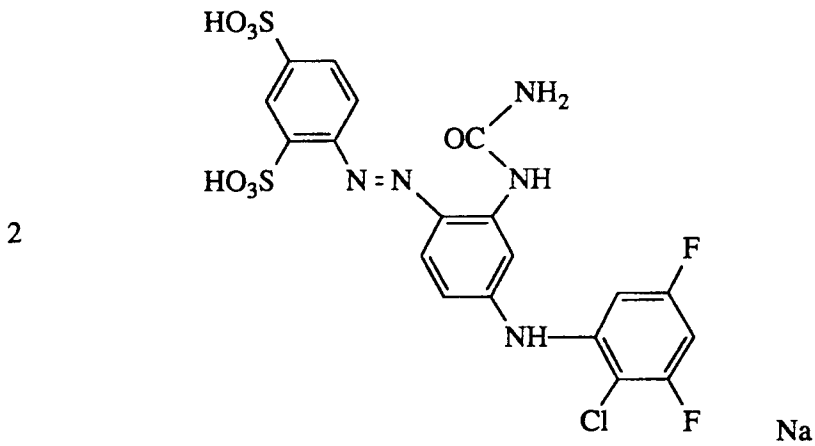
Farbstoff Nr.

Farbstoff

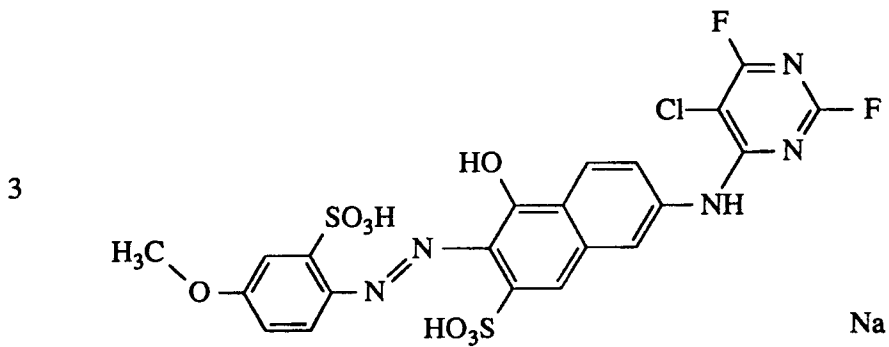
10



20



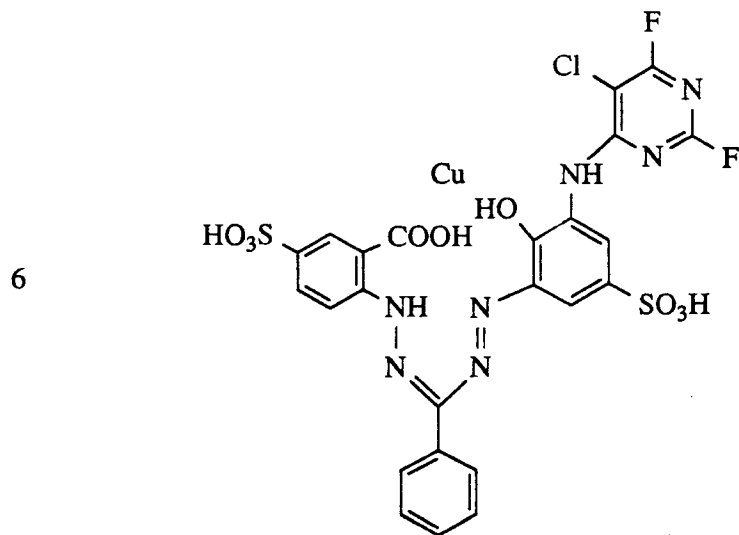
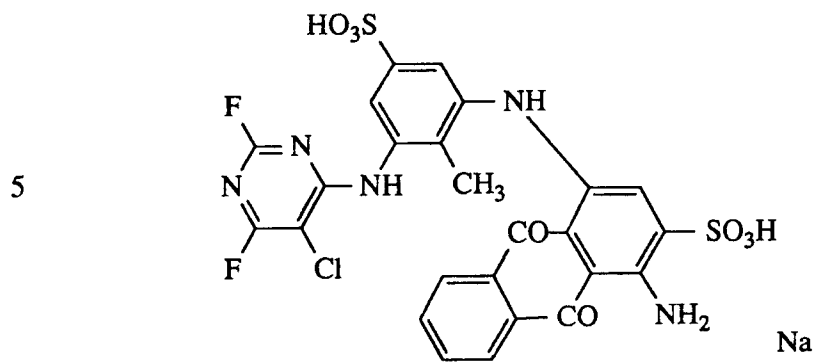
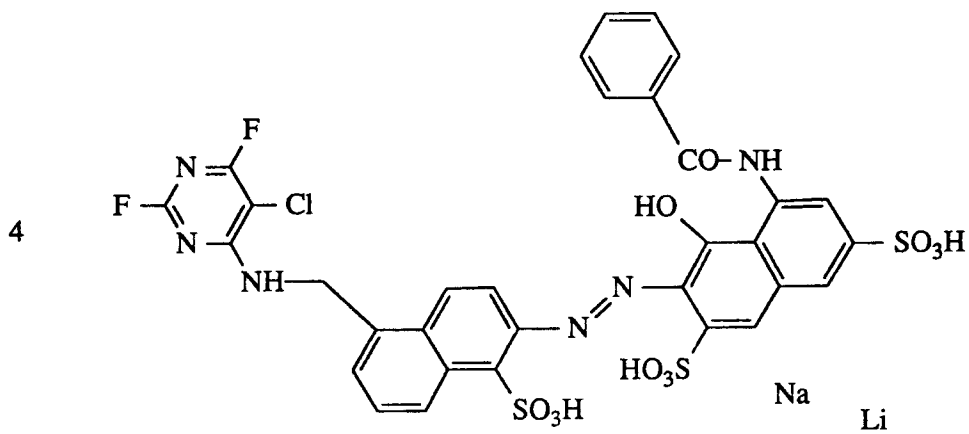
30

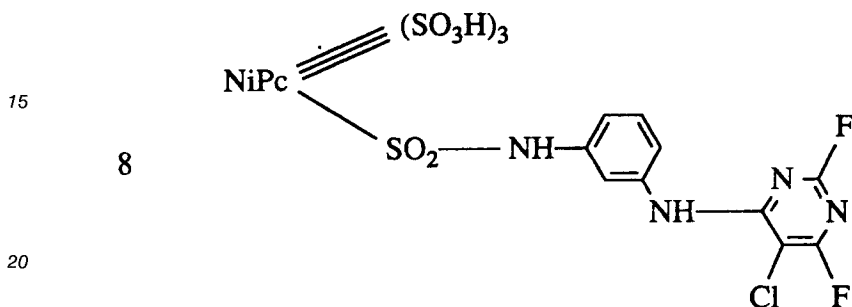
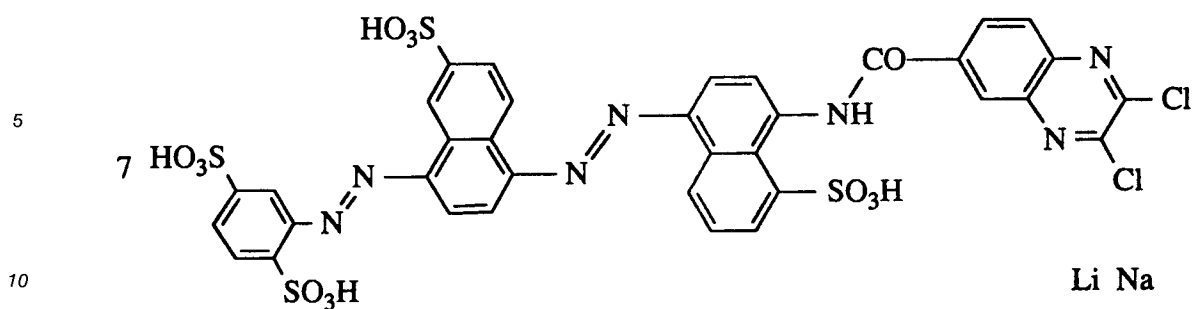


45

50

55





25 Färbeverfahren

1. Halb- und Kontinue-Verfahren

a) Klotz-Kaltverweil-Verfahren

30 Der definierte Auftrag der Färbeflotte erfolgt durch Imprägnierung des Substrats mit der reaktionsfähigen Anwendungsflotte, mit anschließender Abquetschung durch Foulard-Walzen und Verweilung in aufgedeckter Form.

Dabei erfolgt die gemäß der Flottenzusammensetzung zeitabhängige Fixierung der Farbstoffe bei Raumtemperatur.

35 b) Klotz-Aufdock-Verfahren

Der Auftrag der wässrigen Farbstoffzubereitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Die Warenkaule verweilt in einer geschlossenen Verweilkammer unter definierten Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen.

c) Thermofixierverfahren

40 Der Auftrag der wässrigen Farbstoffzubereitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Anschließend wird auf einer Trockenanlage (Hotflue) uniform getrocknet und der Farbstoff durch Temperatureinwirkung (z.B. 30 bis 90 Sekunden bei 150 °C) fixiert.

d) Naßdampf-Verfahren

45 Der Auftrag der wässrigen Farbstoffzubereitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Anschließend wird auf einer Trockenanlage (Hotflue) uniform getrocknet und der Farbstoff durch Dämpfen (z.B. 30 bis 60 Sekunden im Satttdampf bei 102 °C) fixiert.

1a. Klotz-Kaltverweil-Verfahren (KKV)

50 Die Anwendung von Reaktivfarbstoffen erfordert bei großen Farbstoffeinsatzmengen die Verwendung von erheblichen Mengen Harnstoff; dies gilt besonders für mittlere und tiefe Nuancen. Abhängig ist diese Harnstoffeinsatzmenge von der individuellen Löslichkeit des Farbstoffs unter anwendungstechnischen Bedingungen.

Rezepturbeispiel für die bislang übliche und für die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

55

EP 0 511 571 A1

Konventionelle Arbeitsweise			Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
Harnstoff	[g/l]	200	0	
Na ₂ CO ₃	[g/l]	20	0	
NaOH 38° Be'	[ml/l]	0	7	
LiHCO ₃	[g/l]	0	3,6	
Klotzhilfsmittel	[g/l]	2	2	
Farbstoff	[g/l]	50	50	

Über diese Richt Einsatzmengen hinaus sind folgende Farbstoff- und Chemikalieneinsatzmengen charakteristisch:

a) 10 g/l Farbstoff Nr. 1

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
200 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
20 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

b) 50 g/l Farbstoff Nr. 2

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
200 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

c) 50 g/l Farbstoff Nr. 3

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
200 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
35 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

d) 80 g/l Farbstoff Nr. 4

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
130 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

e) 60 g/l Farbstoff Nr. 5

EP 0 511 571 A1

5

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
100 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	8 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

f) 80 g/l Farbstoff Nr. 6

10

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
150 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

15

g) 80 g/l Farbstoff Nr. 7

20

Konventionelle Arbeitsweise		Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
200 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

25

h) 60 g/l Farbstoff Nr. 8

30

Konventionelle	Arbeitsweise	Erfindungsgemäße Arbeitsweise	
200 g/l	Harnstoff	50 ml/l	LiHCO ₃ -Lösung 7,2 %ig
40 g/l	Soda	7 ml/l	NaOH 38° Be'
2 g/l	Klotzhilfsmittel	2 g/l	Klotzhilfsmittel
		2 ml/l	Kristallisationskeimbildungsinhibitor

35

Das Klotzhilfsmittel basiert auf Ethyl-hexylphosphorsäureestern in wäßrig-alkalischer Phase.
 Der Kristallkeimbildungsinhibitor ist die wäßrige Lösung der 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonensäure.
 Mit diesen Rezepturen werden die folgenden Fixierausbeuten erreicht:

40

45

50

55

Tabelle 1

5 KKV-Färbungen: Konventionelle Methode (mit Harnstoff)
 verglichen mit Alkalimischung (ohne Harnstoff)

10 Material: Baumwoll-Gabardine, gebleicht; 80 %; Verweilzeit 24 Stdn.

Farbstoff-Nr.		Relative Fixierausbeute in % (Reflexionsmessung)		Effektive Fixierausbeute in % (Totalhydrolysat)	
		Konventionelle Methode mit Harnstoff	erfindungsgemäße Methode ohne Harnstoff	Konventionelle Methode mit Harnstoff	erfindungsgemäße Methode ohne Harnstoff
10 g/l	1	100	96	84	78
50 g/l	2	100	100	89	87
50 g/l	3	100	100	89	87
80 g/l	4	100	93	88	83
60 g/l	5	100	94	76	73
80 g/l	6	100	98	70	65
80 g/l	7	100	80	80	59
50 g/l	8	100	93	50	45

35 1a. Naßdampf-Verfahren

40

45

50

55

EP 0 511 571 A1

Konventionelle Arbeitsweise			Erfindung			
5	a)	Harnstoff	[g/l]	150	0	
		Migrationsinhibitor	[g/l]	10	10	
		Klotzhilfsmittel	[g/l]	2	2	
		Na ₂ CO ₃	[g/l]	15	0	
		LiHCO ₃	[g/l]	0	3,6	
		NaOH 38° Be'	[ml/l]	0	7	
10	b)	Harnstoff	[g/l]	150	0	
		Migrationsinhibitor	[g/l]	10	10	
		Klotzhilfsmittel	[g/l]	2	2	
		NaHCO ₃	[g/l]	20	0	
		LiHCO ₃	[g/l]	0	3,6	
		NaOH 38° Be'	[ml/l]	0	7	
15		Kristallkeimbildungsinhibitor	[ml/l]	0	2	
	20	c)	Harnstoff	[g/l]	150	0
			Migrationsinhibitor	[g/l]	10	10
			Klotzhilfsmittel	[g/l]	2	2
			NaHCO ₃	[g/l]	10	0
			NaHCO ₃	[g/l]	10	0
		LiHCO ₃	[g/l]	0	3,6	
		NaOH 38° Be'	[ml/l]	0	7	
		Kristallkeimbildungsinhibitor	[ml/l]	0	2	
25						

Für diese Richtrezepturen sind folgende Farbstoffeinsatzmengen charakteristisch:

a)	10 g/l	Farbstoff Nr.1	
b)	50 g/l	Farbstoff Nr.2	
c)	50 g/l	Farbstoff Nr.3	
d)	50 g/l	Farbstoff Nr.4	
e)	50 g/l	Farbstoff Nr.5	
f)	50 g/l	Farbstoff Nr.6	
35	g)	50 g/l	Farbstoff Nr.7
	h)	50 g/l	Farbstoff Nr.8

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Naßdampf-Färbungen: Konventionelle Methode verglichen mit Alkalimischung

Material: Baumwoll-Gabardine, gebleicht: FA ca. 72 %; Dämpfzeit: 90 s bei 102°C (Mathis-Dämpfer).

Farbstoff-Nr.	Konventionelle Methode: Fixierausbeute in % 2 g/l Klotzhilfsmittel 10 g/l Migrationsinhibitor				Alkalimischung: Fixierausbeute in % 2 g/l Klotzhilfsmittel 10 g/l Migrationsinhibitor
	Harnstoff	10 g/l NaHCO ₃ 10 g/l Na ₂ CO ₃	15 g/l Na ₂ CO ₃	20 g/l NaHCO ₃	50 ccm/l LiHCO ₃ 7,2% 7 ccm/l NaOH 38° Be' 2 g/l Kristallkeimbil- dungsinhibitor
10 g/l 1	200	100	95	95	98
50 g/l 2	200	100	100	96	101
50 g/l 3	200	100	99	96	98
50 g/l 4	100	100	101	94	96
50 g/l 5	100	100	99	86	94
50 g/l 6	150	100	100	99	98
50 g/l 7	200	100	105	84	99
50 g/l 8	200	100	124	86	101

Färbeverfahren:

Dämpfzeit: 90 s bei 102°C; 100 % Feuchte.

Bei Verwendung der LiHCO₃/NaOH-Mischung liegen die Fixierausbeuten der geprüften Reaktivfarbstoffe in dem Bereich, wie bei der Verwendung von Harnstoff als löslichkeitsverbessernde und Fixierausbeute erhöhende Hilfssubstanz üblich ist.

Bei praxisüblichen Farbstoffansatzflotten können während der Anwendung in Gegenwart von Alkali gelegentlich Phasentrennungen beobachtet werden.

Nach Zugabe des bislang üblichen Fixieralkalis Na₂CO₃ tritt gelegentlich eine teilweise Entmischung der homogen gemischten Farbstoffe in ihre Einzelkomponenten ein. Diese Entmischung kann zu unegal Färbungen führen.

Durch Ersatz der bislang üblichen Soda durch die erfindungsgemäße wässrige Farbstoffzubereitung wird eine Auftrennung der Farbstoffmischung vermieden, daraus resultiert eine bessere Egalität der Färbung und Kosteneinsparung bei der Anwendung der Farbstoffe.

Darüber hinaus führt die Verwendung der Alkalimischung zu einem sehr guten Warenbild und sehr guten Fixierausbeuten.

2. Ausziehverfahren aus langer Flotte

Das zu färbende Substrat wird mit der wässrigen Farbstoffzubereitung in Kontakt gebracht, dabei kann sich das Material stationär (Garnfärberei) oder im Umlauf (Stückfärberei) befinden. Durch gezielten Einsatz von Elektrolyt und Alkali und Temperaturführung folgt das Aufziehen bzw. die Fixierung der Farbstoffe auf das Substrat.

Ausziehfärbungen: Konventionelles Verfahren verglichen mit Alkalimischung

Material: Baumwoll-Trikot gebleicht: Flottenverhältnis: 1:20: Färbetemperatur: 50 ° C; Färbezeit: 90 Minuten

Alkalimischung:

847 Teile LiHCO₃-Lsg., 7,2 %ig

34 Teile Kristallkeimbildungsinhibitor

119 Teile NaOH 38° Be'

Tabelle 3

Farbstoff-Nr.	konventionelles Verfahren			Alkalimischung ccm/l	Relative Fixierausausbeute in %	
	g/l NaCl	g/l Na ₂ CO ₃	ccm/l NaOH 38° Be'		Konventionelles Verfahren	Alkali-Mischung
1% 1	40	2	0,5	30	100	100
5% 2	50	4	1,0	30	100	100
5% 3	50	4	1,0	30	100	102
5% 4	50	4	1,0	30	100	101
5% 5	50	4	1,0	30	100	100
5% 6	50	4	1,0	30	100	98
5% 7	50	4	1,0	30	100	95
5% 8	50	4	1,0	30	100	105

3. Textildruck

Wird die erfindungsgemäße wässrige Farbstoffzubereitung im Textildruck eingesetzt, so kann die bislang notwendige Menge an Harnstoff auf ca. 1/3 verringert werden, um eine vergleichbare Fixierausbeute zu erhalten, Tab. 4.

Tabelle 4

Textildruck: Konventionelle Methode, verglichen mit Alkalimischung und reduzierter Harnstoffmenge

Material: Baumwoll-Nessel, gebleicht; 10 min bei 90°C getrocknet; 8 min bei 102°C fixiert

Stammansätze:	mit Harnstoff	ohne Harnstoff	Harnstoffreduzierung a)	Harnstoffreduzierung b)
	500g Na-Alginat 4% 10g Reduktionsverhinderer 2g Komplexierungsmittel 150g Harnstoff 20g Na-Bicarbonat 278g Wasser	500g Na-Alginat 4% 10g Reduktionsverhinderer 2g Komplexierungsmittel 50g LiHCO ₃ 7,2% 9,5 g NaOH 38° Be' 338,5g Wasser	500g Na-Alginat 4% 10g Reduktionsverhinderer 2g Komplexierungsmittel 50g LiHCO ₃ 7,2% 9,5g NaOH 38° Be' 25g Harnstoff 363,5g Wasser	500g Na-Alginat 4% 10g Reduktionsverhinderer 2g Komplexierungsmittel 50g LiHCO ₃ 7,2% 9,5g NaOH 38° Be' 50g Harnstoff 33,5g Wasser
	960g 40g Farbstoff Nr. 3 unter Rühren eingestreut	960g 40g Farbstoff Nr. 3 unter Rühren eingestreut	960g 40g Farbstoff Nr. 3 unter Rühren eingestreut	960g 40g Farbstoff Nr. 3 unter Rühren eingestreut
	1000g	1000g	1000g	1000g
Relative Fixierausbeute (Reflexion)	100 % (= Bezug)	70 %	82 %	89 %
Effektive Fixierausbeute (Totalhydrolyse)	69 % 100 % (= Bezug)	38 % = 55 %*	51 % 74 %*	64 % 93 %*

* des Bezugs

Reduktionsverhinderer: sulfiertes Nitrobenzol

Komplexierungsmittel: Polyphosphat

Herstellung der LiHCO₃-Lösung

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Stabilität von wäßrigen LiHCO₃-Lösungen überraschenderweise dadurch verbessert werden kann, daß diese zur Stabilisierung wenigstens einen Kristallkeimbildungsinhibitor enthält. Ein besonders geeigneter Kristallkeimbildungsinhibitor ist 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Die Herstellung einer stabilisierten LiHCO₃-Lösung wird im folgenden beispielhaft angegeben:

Bei 25°C werden unter Rühren 34 ml einer wäßrigen Lösung 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure zu 847 ml einer 7,2 %igen wäßrigen Lösung von Lithiumhydrogencarbonat innerhalb 10 min gegeben. Anschließend werden bei gleichzeitigem Kühlen und Rühren innerhalb 15 min 119 ml einer 44,1 %igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid bei 25°C hinzugefügt.

Somit ergeben sich für den hier beschriebenen Einsatz von Lithiumsalzen in der Naßveredlung folgende Einsatzmöglichkeiten:

I. Lithiumsalze mit Alkalien und Kristallkeimbildungsinhibitor

- 1) Textildruck mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Teil-Ersatz des bislang verwendeten Harnstoffs
 - b) Voll-Ersatz der bislang verwendeten Alkalien
- 5 2) Foulardfärberei mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Voll-Ersatz des Harnstoffs bei Hochtemperatur-Verfahren
 - b) Voll-Ersatz bislang verwendeten Alkalien bei Hochtemperatur-Verfahren
 - c) Voll-Ersatz des Harnstoffs bei Semikontinue-Verfahren
 - d) Voll-Ersatz des Alkalien bei Semikontinue-Verfahren
- 10 3) Ausziehverfahren von Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Voll-Ersatz des Alkalien bei allen Verfahren aus langer Flotte, vorzugsweise bei in Zukunft noch weiter verringerten Flottenverhältnissen.

II. Lithiumsalz mit Kristallkeimbildungsinhibitor ohne Alkali

- 15 1) Textildruck mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Teil-Ersatz des bislang verwendeten Harnstoffs
- 2) Foulardfärberei mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Voll-Ersatz des Harnstoffs bei Hochtemperatur-Verfahren
 - b) Voll-Ersatz des Harnstoffs bei Semikontinue-Verfahren
- 20 3) Ausziehverfahren von Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle
 - a) Egalisierendes Färbereihilfsmittel zur Verbesserung des Warenbildes unter Verwendung der bisher verwendeten Alkalimischungen
 - b) Egalisierendes Färbereihilfsmittel zur Verfahrensbegleitung des LEVAMETERING-Verfahrens unter Verwendung von Natronlaugedosierung
 - 25 c) Egalisierendes Färbereihilfsmittel zur ökonomischen Verfahrensdurchführung.

Patentansprüche

- 30 1. Wässrige Farbstoffzubereitung zum Färben und Bedrucken, in welcher pro 1.000 g wässrige Zubereitung enthaltend sind:
 - a) 1 bis 100, insbesondere 2 bis 80 g wenigstens einer wasserlöslichen Li-Verbindung
 - b) 0,5 bis 150, insbesondere 5 bis 40 g Alkali
 - c) 0,1 bis 200, insbesondere 1 bis 50 g Farbstoff
 - und gegebenenfalls
 - 35 d) Dispergiermittel, Komplexbildner und Kristallkeimbildungsinhibitoren.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithiumverbindung LiHCO_3 und das Alkali b) Soda, Wasserglas, Natriumphosphat oder insbesondere Natriumhydroxid ist.
- 40 3. Zubereitung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 6-12 hat.
4. Zubereitung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein Farbstoff ist, der zwischen pH 6 und pH 12 zur Färbung oder zum Drucken verwendet wird.
- 45 5. Zubereitung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein Direktfarbstoff oder insbesondere ein Reaktivfarbstoff ist.
- 50 6. Zubereitung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung keine wesentlichen Mengen hydrotroper Substanzen wie Harnstoff, Derivate davon, ϵ -Caprolactam und Dicyandiamid enthält.
7. Zubereitung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zum Färben von Fasern aus Cellulose, Derivaten davon, Regeneratcellulose und Mischungen mit Synthesefasern geeignet ist.
- 55 8. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Substraten mit Farbstoffen, die im alkalischen Bereich zur

EP 0 511 571 A1

Färbung verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in einer Zubereitung gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet wird.

- 5 9. Verfahren zum Färben aus langer Flotte mit einem Reaktivfarbstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Flotte vor Zusatz des Farbstoffes eine wasserlösliche Lithiumverbindung zugesetzt wird, anschließend in üblicher Weise ein Färbesalz, dann der Farbstoff in an sich üblicher Konzentration und dann das Alkali zur Einstellung des Färbe-pH-Wertes.
- 10 10. Wäßrige LiHCO_3 -Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Stabilisierung wenigstens einen Kristallkeimbildungsinhibitor enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 6782

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	CH-D-1 284 072 (CIBA) * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 26 * -----	1-10	D06P1/673
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlussdatum der Recherche 03 AUGUST 1992	Prüfer J-F DELZANT	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P0460)