

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 583 745 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112944.9**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 1/30, D06P 3/60,
D06P 3/82**

(22) Anmeldetag: **12.08.93**

(30) Priorität: **18.08.92 DE 4227276**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.02.94 Patentblatt 94/08

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL PT

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)**

(72) Erfinder: **Hähnke, Manfred, Dr.
Behring-Strasse 13
D-65779 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Steinbach, Joachim
Heinrich-Bleicher-Strasse 53
D-60433 Frankfurt am Main(DE)**

(54) **Verfahren zur Färben von Zellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen.**

(57) Zellulosefasern werden kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Schwefelfarbstoffen nach einem Verfahren gefärbt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Färben in einem gepufferten wäßrig-alkalischen Medium in einem pH-Bereich zwischen pH 8 und 10 unter Verwendung eines sulfidfreien Reduktionsmittels durchgeführt wird.

Die Färbung kann nach dem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen zwischen 1:2 und 1:40 oder kontinuierlich nach dem Pad-Steam-, Pad-Jig oder Pad-Dry-Verfahren oder auf Kettgarn-Färbeanlagen durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren resultiert in verbesserten Echtheiten, Verringerung oder Vermeidung von Längsablauf, tieferen Schwarztönen im Falle von Schwefelschwarzfarbstoffen und einer geringeren Abwasserbelastung durch den Farbstoff.

EP 0 583 745 A1

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Färbung von Textilien mit Schwefelfarbstoffen. Die herkömmliche Färbung von Zellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen geschieht in stark alkalischem Medium im pH-Bereich zwischen pH 11 und 13 und in Anwesenheit eines Reduktionsmittels, wobei Alkali und Reduktionsmittel entweder durch die handelsübliche Präparation des Schwefelfarbstoffs mitgebracht oder durch den Färber zugesetzt werden. Als Alkali werden üblicherweise Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat oder beides als Mischung eingesetzt. Als Reduktionsmittel werden beispielsweise Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, Natriumpolysulfid, Natriumdithionit, Hydroxyaceton, Formamidinsulfinsäure, Glukose oder Mischungen der genannten Reduktionsmittel eingesetzt, wie in C. Heid, Färben mit Schwefelfarbstoffen, Ullmanns Encyklopädie 1982, Band 22 und M. Hähnke, Die Schwefelfärbung in ökologisch anspruchsvoller Umwelt, Deutscher Färbekalender 1992, und in der US-PS 4801 303 beschrieben.

Man erhält damit im Auszieh-Färbeverfahren bei mittleren Farbtiefen je nach vorliegendem Flottenverhältnis Farbstoff-Fixierausbeuten zwischen 70 und 85 % und bei hohen Farbtiefen sowie bei Schwarz je nach vorliegendem Flottenverhältnis Farbstoff-Fixierausbeuten zwischen 60 und 80 %. Je länger das Flottenverhältnis ist, desto niedriger wird die Farbstoff-Fixierausbeute. Dies gilt besonders auf Haspelkufen, auf Kettgarn-Kontinue-Färbeanlagen und besonders bei Fasermischungen mit niedrigem Zellulosefaseranteil.

Eine niedrige Farbstoffausbeute ist wegen hoher Farbstoffkosten wirtschaftlich nachteilig, führt zu ungenügenden Farbtiefen, beispielsweise wird kein Tiefschwarz erreicht, sowie zur Belastung des Abwassers durch überschüssigen Farbstoff und erhöhten chemischen Sauerstoffbedarf (CSB). Das Gesagte gilt sowohl für herkömmliche sulfidische, als auch für moderne, ökologisch vorteilhafte Reduktionsmittel. Außerdem besteht ein Bedarf an verbesserter Egalität von Ausziehfärbungen sowie an verbessertem Längsablauf, das heißt möglichst gleicher Farbton und gleiche Farbtiefe von Anfang bis Ende der Warenbahn, von Einbad-Kontinue-Färbungen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Färben von Zellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen zur Verfügung zu stellen, welches die vorstehend genannten Nachteile vermeidet und ökologisch vorteilhaft ist.

Es wurde gefunden, daß man durch eine sulfidfreie Arbeitsweise im gepufferten pH-Bereich zwischen pH 8 und 10 überraschenderweise sowohl die Farbstoff-Fixierausbeute als auch die Farbtiefe verbessern sowie die Farbigkeit und den CSB-Wert des Abwassers verringern kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Färben von Zellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Färben in einem gepufferten wäßrig-alkalischen Medium in einem pH-Bereich zwischen pH 8 und 10, vorzugsweise zwischen 8,5 und 9,5, und unter Verwendung eines sulfidfreien Reduktionsmittels durchgeführt wird.

Als Zellulosefasern kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise in Betracht: Baumwolle, mercerisierte oder laugierte Baumwolle, Regenerat-Zellulosefasern wie Viskose, Bast- oder Blattfasern, vorzugsweise aus Leinen, Kokos, Sisal, Jute, Hanf, sowie Mischungen der genannten Fasern untereinander oder Mischungen mit Synthefasern wie Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Elastomer- und Polypropylen-Fasern. Die genannten Fasermaterialien können als loses Material, beispielsweise als Flocke, als Kammzug, Garn, Web- oder als Wirkware vorliegen.

Für das erfindungsgemäße Farbeverfahren kommen vor allem die Ausziehfärbung in üblichen Flottenverhältnissen zwischen 1:2 und 1:40 auf Apparaten für loses Material, Kammzug, Kreuzspulen, Kettbäume unter atmosphärischen oder Hochtemperatur (HT)-Bedingungen, auf Haspelkufen, auf Jets und auf Jiggern, daneben aber auch die Kontinue-Färbung auf Pad-Steam-, Pad-Jig-, Pad-Dry- und Kettgarn-Anlagen in Betracht.

Der erfindungsgemäße, gepufferte pH-Bereich der Farbeflotte kann vorzugsweise durch den Einsatz von Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat, aber auch unter Verwendung von Alkaliphosphaten, Alkalipolyphosphaten, Alkaliboraten, NH_3 oder von anderen geeigneten Puffersystemen eingestellt werden. Unter "Alkali" wird bevorzugt Natrium oder Kaum, insbesondere Natrium, verstanden. Auch die Ammoniumsalze der genannten Anionen sind für den erfindungsgemäßen Zusatz geeignet. Bevorzugt sind weiterhin Gemische der vorstehend genannten Verbindungen, die geeignet sind, den erfindungsgemäßen Pufferbereich einzustellen. Insbesondere werden erfindungsgemäß Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat im gewichtsmäßigen Verhältnis zwischen 2:1 und 1:2 eingesetzt.

Für das erfindungsgemäße Farbeverfahren werden die Mengen der Alkalisalze und gegebenenfalls der anderen puffernden Verbindungen stets so dimensioniert, daß sie durch das Reduktionsmittel und den Farbstoff nicht völlig verbraucht werden, so daß der pH-Wert der Farbeflotte am Ende des Färbeverfahrens noch im erfindungsgemäßen Bereich bleibt.

Als sulfidfreie Reduktionsmittel sind für das erfindungsgemäße Verfahren von Interesse: Formamidinsulfinsäure oder ein Salz der Formamidinsulfinsäure, vorzugsweise das Natriumsalz, Alkalidithionit, Alkalih-

ydroxymethansulfonat, Alkalihydroxyethansulfonat, wobei Alkali vorzugsweise Natrium bedeutet, Hydroxyacetone, ein Gemisch der genannten Reduktionsmittel untereinander sowie ein Gemisch oder Umsetzungsprodukt der genannten Reduktionsmittel mit Glukose. Besonders bevorzugt ist Formamidinsulfinsäure oder das Natriumsalz dieser Säure.

5 Die Menge des erfindungsgemäßen Reduktionsmittels wird so bemessen, daß es durch Lufteinwirkung während des Färbeprozesses oder durch den Farbstoff nicht völlig verbraucht wird und ein gewisser Überschuß an Reduktionsmittel in der Färbeflotte verbleibt. Die Festlegung dieser Menge entspricht praxisüblicher Rezeptierweise.

Die für die erfindungsgemäße pH-Einstellung erforderlichen Puffer-Verbindungen und/oder das erfindungsgemäße Reduktionsmittel können vollständig oder teilweise auch bereits mit dem Schwefelfarbstoff vermisch vorliegen. Vorzugsweise fallen unter diese Variante Mischungen eines Schwefelfarbstoffs mit Na-Hydrogencarbonat.

10 Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens besteht im Einsatz einer fertigen Mischung aus den Puffer-Verbindungen für die pH-Einstellung und dem Reduktionsmittel, vorzugsweise einer Mischung aus Na-Hydrogencarbonat und Na-Carbonat im gewichtsmäßigen Verhältnis von 2:1 bis 1:2 mit Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz im gewichtsmäßigen Verhältnis von 1 Teil Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Mischung mit 0,5 bis 3 Gewichtsteilen Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz. Besonders vorteilhaft ist eine Mischung aus gleichen Teilen Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat (1:1) und Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz.

20 Als Schwefelfarbstoffe kommen für das erfindungsgemäße Verfahren sulfidarme oder sulfidfreie Schwarz-, aber auch entsprechende Buntfarbstoffe aus der Reihe der sulfidfreien Farbstoff-Thioschwefelsäureester (C.I. Solubilized Sulphur), der sulfidarmen, vorreduzierten Schwefelfarbstoffe (C.I. Leuko Sulphur) und der sulfidfreien, feinstdispargierten Schwefelfarbstoffe (C.I. Sulphur) sowie die im Colour Index als C.I. Vat Blue 7 (C.I. No. 70 305) und Vat Blue 43 (C.I. No. 53 630) geführten Schwefelfarbstoffe oder eine 25 Mischung von 2 bis 4, vorzugsweise 2, der besagten Schwefelfarbstoffe in Betracht.

Die genannten Farbstoffe liegen pulverförmig oder als wäßrige Zubereitung vor. Unter "sulfidarm" ist hierbei ein Gehalt von weniger als 2 % Sulfid (S^{2-}) im Farbstoff zu verstehen.

Von besonderem Interesse sind die Schwarzfarbstoffe C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) und C.I. Leuko Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 185) allein oder in Mischung mit 1 bis 3, vorzugsweise 1, 30 anderen Farbstoff(en) oder gegebenenfalls in Mischung mit Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat und/oder Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz.

Die Färbetemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen im Bereich zwischen 60 und 135 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 120 °C, insbesondere zwischen 85 und 100 °C, wobei alle praxisüblichen Färbeverfahren, vorzugsweise aber die Auszieh-Färbung, in Betracht kommen. Eine Färbetemperatur bis 35 135 °C wird vorzugsweise bei einer Färbung nach dem Pad-Dry-Verfahren angewendet.

Beim Auszieh-Färbeverfahren beträgt die Färbetemperatur vorzugsweise 95 bis 100 °C, es kann aber auch unter Hochtemperatur (HT)-Bedingungen bis 120 °C oder, beispielsweise bei Viskose oder Polyacrylnitril-Zellulose-Mischungen, bei Temperaturen zwischen 80 und 90 °C gefärbt werden. Beim Kontinue-Färbeverfahren auf Stückware nach. Pad-Steam liegt die Färbetemperatur im Bereich zwischen 100 und 40 105 °C, nach Pad-Dry zunächst im gleichen Bereich, mit abnehmender Restfeuchtigkeit auch darüber, nach Pad-Roll zwischen 90 und 105 °C, wobei die jeweilige Klotzflottentemperatur zwischen Raum- und Kochtemperatur liegt.

Eine besondere Gestaltung der erfindungsgemäßen Färbeweise nach Kontinue-Färbeverfahren unter Einsatz von Schwefelfarbstoff-Thioschwefelsäureestern besteht darin, kalt zu klotzen und erst im Vorheizschacht, Dämpfer oder Trockenaggregat eine Färbetemperatur zwischen 100 und 105 °C einzustellen. Für 45 Kettgarn, das nach dem Kontinue-Färbeverfahren ohne Dämpfer gefärbt wird, liegt die Färbetemperatur vorzugsweise im Bereich zwischen 60 und 95 °C.

Eine besondere Gestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, im Auszieh-Färbeverfahren bei einem pH-Wert der Färbeflotte von über pH 10, eingestellt beispielsweise mit Natriumhydroxid oder 50 Natriumcarbonat, zu beginnen und anschließend durch Zugabe oder Zudosierung, die linear, progressiv oder degressiv sein kann, beispielsweise von Natriumhydrogencarbonat, auf den erfindungsgemäßen pH-Bereich umzustellen und die Färbung zu komplettieren.

Die erfindungsgemäße Färbung nach dem Auszieh-Färbeverfahren kann konventionell unter Zusatz von Natriumchlorid oder Natriumsulfat, aber auch ohne deren Zusatz durchgeführt werden.

55 Nach dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren erzielt man eine außerordentlich gute Farbstoff-Fixierung, das heißt, es gelangt nur wenig unfixierter Restfarbstoff in das Abwasser. Dadurch resultiert eine niedrigere Farbigkeit des Abwassers, als wenn herkömmlich gefärbt wird. Darüber hinaus resultiert ein niedrigerer CSB-Wert und eine niedrigere Salzfracht im Abwasser.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist von großer Bedeutung, daß man im Vergleich zur herkömmlichen Färbeweise eine vorgegebene Farbtiefe mit weniger Farbstoffeinsatz erzielen kann. Beispielsweise beträgt die Einsparung an Farbstoff beim Auszieh-Färbeverfahren je nach Flottenverhältnis zwischen 10 und 25 %; dies gilt für Schwarz und für Bunttöne.

Coloristisch gesehen, führt das erfindungsgemäße Färbeverfahren zu mehreren Vorteilen: Man erzielt mit Schwefelschwarz-Farbstoffen, besonders bei C.I. Solubilized Sulphur Black 1, C.I. Leuko Sulphur Black 1 und C.I. Sulphur Black 1, im Vergleich zur herkömmlichen Färbeweise ein Tiefschwarz, das bisher nicht erreichbar war. Der erfindungsgemäße, niedrigere pH-Wert führt zu einer geringeren Quellung der Zellulosefaser, so daß man bei der Kreuzspul- oder Baumfärbung eine bessere Färbeflotten-Zirkulation erzielt, als wenn konventionell gefärbt wird. Insbesondere bei stark quellenden Fasern wie Viskose oder Leinen erzielt man daher eine bessere Farbegalität. Die vorstehend beschriebene Variante des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens beim Ausziehverfahren, wobei zu Beginn der Färbung im stärker alkalischen Medium gearbeitet wird, führt ebenfalls zu einer ausgezeichneten Egalität und Farbausbeute. Bei allen Färbeverfahren führt die erfindungsgemäße Färbeweise bei Schwarz und bei tiefen Blautönen zu einer verringerten Bronzierungsneigung, das heißt, zu einem hohen Farbaufbau ohne Abgleiten des Farbtons ins Braune.

Überraschenderweise führt das erfindungsgemäße Färbeverfahren auch zu verbesserten Echtheiten, wobei besonders die Reibechtheit und die Waschechtheit unter verschiedenen Prüfbedingungen in bezug auf die Anschmutzung des Begleitmaterials zu erwähnen sind. Bei Einsatz von Schwefelfarbstoffen des Typs C.I. Solubilized Sulphur führt das erfindungsgemäße Färbeverfahren im Fall der Verwendung von Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz, Na-Hydroxymethansulfinsäure, Na-Hydroxyethylsulfinsäure oder deren Mischung mit Glukose zur Verringerung oder gar zur Vermeidung von Längsablauf, so daß keine Nachsatzverstärkung oder Ansatzabschwächung nötig ist. Nach dem Kettgarn-Kontinue-Verfahren auf unmercerisierter oder mercerisierter Baumwolle erzielt man ausgeprägte Mantelfärbungen, das heißt Anfärbungen der äußeren Teile eines Fadens oder einer Faser bei ungefärbtem oder hellem innerem Teil. Solche Kettgarne mit Mantelfärbungscharakter führen bei der Verarbeitung zu Denim zu besonders ausgeprägten Stone-wash-Effekten. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren führt im Vergleich zur konventionellen Färbeweise durch die bessere Farbstoff-Fixierausbeute zu einer Einsparung an Spülwasser bei der Fertigstellung. Die Färbesicherheit und Reproduzierbarkeit der erfindungsgemäßen Färbeweise ist sehr gut. Die Ausführungsform, bei der Präparate aus Alkali und Reduktionsmittel, insbesondere solche aus Na-Hydrogencarbonat, Na-Carbonat, Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz eingesetzt werden, führt darüber hinaus zur Einsparung von Arbeitsaufwand und zur Verringerung von Wiegefehlern.

In der DE-OS 38 04 700 (US-PS 4 917 706) werden flüssige Farbstoffzubereitungen beschrieben, die mindestens einen in der reduzierten Leukoform vorliegenden Schwefelfarbstoff und eine reduzierende Verbindung für diesen Farbstoff aus der Reihe eines Sulfids, das in situ gebildet wird oder von der Sulfierung entstammt, und eines reduzierenden Zuckers enthält, wobei die Zubereitung einen totalen anorganischen Sulfidgehalt von weniger oder gleich 3 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komposition. Weiterhin ist in dieser Druckschrift ein Verfahren zur Herstellung von solchen flüssigen Schwefelfarbstoff-Zubereitungen offenbart, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Schwefelfarbstoff in einem alkalisch-wäßrigen Medium reduziert, vorzugsweise in einem pH-Bereich zwischen pH 9 und 14, welches als Reduktionsmittel für den Schwefelfarbstoff einen reduzierenden Zucker und/oder ein Sulfid enthält. Die flüssige Schwefelfarbstoff-Zubereitung kann einem Färbebad oder einer Druckpaste zugegeben werden, das Färbeverfahren selbst entspricht jedoch dem Stand der Technik.

Durch das erfindungsgemäße Färbeverfahren erzielt man im Vergleich zur konventionellen Färbeweise Vorteile, welche den Sinn und Wert von Färbungen mit Schwefelfarbstoffen beträchtlich erhöhen. Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Erfindungsgedankens. Teile bedeuten Gewichtsteile, Prozente bedeuten Gewichtsprozent.

Beispiel 1

a) 100 Teile eines Garnes aus nicht mercerisierter Baumwolle werden als Kreuzspule im Flottenverhältnis 1:10 unter Einsatz von 1 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 3 g/l Na-Hydrogencarbonat, 3 g/l Na-Carbonat, 3 g/l Formamidinsulfinsäure, 20 g/l Kochsalz und 10 Teilen eines handelsüblichen sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) gefärbt, wobei bei 40 °C und einem pH-Wert von 8,8 begonnen und innerhalb von 30 Minuten auf 100 °C aufgeheizt wird, 45 Minuten bei 100 °C und einem pH-Wert von 8,1 belassen, schließlich auf 70 °C gekühlt und dann im Überlauf gespült wird. Nach praxisüblicher Reoxidation mittels Wasserstoffperoxid unter schwach saurem pH bei 70 °C erhält man eine tiefe, blumige Schwarzfärbung mit ausgezeichneten Echtheiten.

b) Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man 2,5 g/l Na-Carbonat und 3,6 g/l Na-Formamidinsulfinat verwendet, ansonsten aber wie unter a) beschrieben verfährt.

Beispiel 2

5

100 Teile Viskose werden als loses Material im Flottenverhältnis 1:8 in einem Färbeapparat nach dem Packsystem zunächst mit 4 g/l K-Hydrogencarbonat, 2 g/l NH₄-Carbonat, 5 g/l Na-Dithionit und 10 g/l Natriumsulfat vorlaufen gelassen, anschließend gibt man 18 Teile einer handelsüblichen, sulfidarmen, flüssigen Zubereitung von C.I. Leuko Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 185) zu, der pH-Wert der Färbeflotte beträgt 9,8 und färbt nach dem Aufheizen auf 85 bis 90 °C 45 Minuten (End-pH-Wert: 9,2). Nach dem Spülen und Reoxidieren mittels Wasserstoffperoxid erhält man eine tiefe Schwarzfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.

10

Beispiel 3

15

100 Teile eines Gewebes aus mercerisierter Baumwolle werden wie praxisüblich auf dem Jigger im Flottenverhältnis 1:3 bei Kochtemperatur unter Verwendung von 8 g/l Na-Hydrogencarbonat, 10 g/l Na-Carbonat, 10 g/l Formamidinsulfinsäure, 5 g/l Glukose, 10 g/l Kochsalz, 18 Teilen einer handelsüblichen, sulfidfreien, wäßrigen Zubereitung von 6.1. Solubilized Sulphur Black 1 (6.1. No. 53 186) und 2 Teilen eines sulfidfreien, handelsüblichen Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Blue 11 (C.I. No. 53 236) mit einem Anfangs-pH von 9,2 und einem End-pH von 8,5 gefärbt. Man erhält eine tiefe, blaustichige Schwarzfärbung mit guter Anfang/Ende-Egalität und guten Echtheiten.

20

Beispiel 4

25

100 Teile eines Garnes, bestehend aus etwa 50 % Polyesterfaser und etwa 50 % Baumwolle mit Effekt-Beimengungen aus Polyacrylnitrilfasern und Polypropylenfasern in Mengen unter 2 %, werden als Kettbaum in einem entsprechenden Färbeapparat beim Flottenverhältnis 1:8 bei 110 °C 30 Minuten gefärbt unter Einsatz von 3 g/l Di-Na-Phosphat, 3 g/l Tri-Na-Phosphat, 5 g/l Na-Hydroxymethansulfinat, 3 Teilen eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) mit einem Anfangs-pH von 10,0 und einem End-pH von 9,0. Nach dem Abkühlen, Spülen, praxisüblichen Reoxidieren mittels Na-Bromat/Na-meta-Vanadat und nochmaligem Spülen erhält man eine egale anthrazitfarbene Färbung auf dem Baumwollanteil bei guter Reservierung des Polyesterfaser-, Polyacrylnitrilfaser- und Polypropylenfaser-Anteils.

30

35

Beispiel 5

a) 100 g eines Baumwoll-Garnes werden als Strang in einem entsprechenden Färbeapparat beim Flottenverhältnis 1:12 für 10 Minuten bei 40 °C mit einer Färbeflotte vorbehandelt, die aus 4 g/l Na-Carbonat, 20 g/l Kochsalz, 4 g/l Formamidinsulfinsäure und 10 g/l eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) besteht. Man erhitzt rasch auf 95 bis 98 °C und dosiert linear innerhalb von 20 Minuten 50 cm³ einer 10%igen wäßrigen Lösung von Na-Hydrogencarbonat zu (End-pH: 8,0). Nach weiteren 30 Minuten bei 95 bis 98 °C wird im Überlauf gespült und wie üblich oxidiert. Man erhält eine völlig egale, tiefe Schwarzfärbung.

40

b) Führt man die Zudosierung der Na-Hydrogencarbonat-Lösung mit progressivem oder degressivem Gradienten durch, erhält man ein gleich gutes Resultat.

45

Beispiel 6

Verfährt man wie in Beispiel 5 beschrieben, aber unter Verwendung von 4 cm³/l Na-Hydroxid 38° Bé (32,5 %ig) anstelle von Na-Carbonat, so erzielt man ein gleichwertiges Resultat.

50

Beispiel 7

Na-Hydrogencarbonat, Na-Carbonat und Formamidinsulfinsäure werden in gleichen Mengenanteilen gemischt. 6 Teile dieses Präparats werden in einer Haspelkufe in 1000 Teilen Wasser bei etwa 22 °C vorgelegt. Man gibt der Reihe nach 20 Teile Kochsalz und 3 Teile eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) zu, der pH-Wert der Flotte beträgt 9,0 und fährt

55

mit 25 Teilen einer Baumwoll-Wirkware ein. Es wird in 30 Minuten auf Kochtemperatur erhitzt, 45 Minuten gefärbt (End-pH: 8,2), im Überlauf gespült und reoxidiert. Man erhält eine egale Tiefschwarz-Färbung.

Beispiel 8

100 Teile eines Baumwollgarnes werden in einem entsprechenden Färbeapparat im Flottenverhältnis 1:10 unter Einsatz von 3 g/l Na-Hydrogencarbonat, 3 g/l Na-Carbonat, 3 g/l Borax, 4 g/l Formamidinsulfinsäure, 20 Teilen eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 185) vorliegend in 50 %ig mit Dispergiermittel-Zusatz gefinishter, feinstdispergierter Form, bei 100 °C gefärbt (Anfangs-pH: 8,8, End-pH: 8,5). Man erhält eine Tiefschwarz-Färbung mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 9

100 Teile eines Baumwollgarnes werden im Flottenverhältnis 1:20 während 45 Minuten bei Kochtemperatur mit 15 Teilen eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Leuko Sulphur Black 1 unter Verwendung folgender Zusätze gefärbt: Die Varianten a und b sind Vergleichsbeispiele, c entspricht dem erfindungsgemäßen Verfahren.

	a	b	c	
Natronlauge 38 ° Bé		6		cm ³ /l
Na-Carbonat	4	6	4	g/l
Na-Hydrogencarbonat			4	g/l
Na-Hydrogensulfid, 30 %ig	15			cm ³ /l
Na-Polysulfid, 30 %ig	2			cm ³ /l
Glukose		5		g/l
Na-Dithionit		4		g/l
Formamidinsulfinsäure			4	g/l
Kochsalz	20	20	20	g/l
Anfangs-pH	11,6	12,2	9,0	
End-pH	11,2	11,8	8,2	

Nach Fertigstellung der Färbungen und nach Durchführung jeweils einer Nachzugfärbung im Restfärbbad mit gleicher Menge frischem Baumwollgarn für wiederum 45 Minuten bei Kochtemperatur zeigt sich folgendes Resultat:

	a	b	c
Fixierausbeute	70 %	70 %	95 %
Farbtiefe	Vergleich	100 %	120%
Farbton	Vergleich	wie Vergleich	blauer
Reibechtheit trocken gemäß DIN 54021	3-4	3-4	4
Abwasser-Farbigkeit*	Vergleich	95 %	20 %
Abwasser-CSB**	Vergleich	80 %	40 %

* = gemessen durch Gesamt-Extinktionsmessung von 400 bis 700 nm nach Sammlung des Restfärbekades und aller Spülbäder.

** = Gesamt-CSB nach Sammlung des Restfärbekades und aller Spülbäder.

Beispiel 10

100 m eines Gewebes aus nicht mercerisierter Baumwolle werden mit einer Flottenaufnahme von 80 % mit einer Klotzflotte von etwa 25 °C geklotzt, die 2 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 40 g/l Na-Hydrogencarbonat, 40 g/l Na-Carbonat, 50 g/l Formamidinsulfinsäure und 120 g/l eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186) enthält und einen pH-Wert von 9,2 hat. Anschließend wird über einen IR-Vorheizschacht kontinuierlich in einen Dämpfer eingefahren und 1 Minute bei 102 - 103 °C gedämpft. Nach der Passage durch Wasserschloß, Spülabschleife, Reoxinationsbad,

enthaltend Wasserstoffperoxid, alkalisch, spülabteil und Trockner zeigt sich eine Tiefschwarz-Färbung ohne Bronzierungsneigung.

Beispiel 11

5

Verfährt man wie in Beispiel 9 beschrieben, setzt man aber statt des dort verwendeten Farbstoffs 50 g/l des sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Brown 51 (C.I. No. 53 328) ein, so erhält man eine gelbstichige Braunfärbung mit sehr guten Echtheiten ohne Längsablauf, das heißt, ohne Farbton-/Farbtiefen-Änderungen von Anfang bis Ende der Warenbahn.

10

Beispiel 12

100 m eines Gewebes aus mercerisierter Baumwolle werden bei 40 °C und einer Flottenaufnahme von 75 % mit einer Klotzflotte geklotzt, die 2 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 60 g/l Na-Carbonat, 30 g/l Na-Hydrogencarbonat und 50 g/l eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Brown 94 enthält und einen pH-Wert von 9,8 hat. Es wird in einer Hotflue zwischengetrocknet, anschließend bei 40 °C und einer Flottenaufnahme von 80 % mit einer Klotzflotte überklotzt, die 1 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 40 g/l Na-Dithionit und 50 g/l der verwendeten Farbstoffklotzflotte enthält; anschließend wird 1 Minute bei 100 - 103 °C gedämpft und wie üblich fertiggestellt. Man erhält mit hoher Farbausbeute eine Rotbraun-Färbung ohne Längsablauf und mit guten Echtheiten.

20

Beispiel 13

100 m eines Baumwollgewebes werden mit einer Flottenaufnahme von 70 % mit einer Klotzflotte kalt geklotzt, die 3 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 30 g/l Na-Carbonat, 60 g/l Na-Hydrogencarbonat, 20 g/l Na-Hydroxymethansulfonat, 20 g/l Na-Hydroxyethansulfonat, 80 g/l eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Blue 19 und 10 g/l eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Green 9 (C.I. No. 53 006) enthält und einen pH-Wert von 8,8 hat. Anschließend fährt man kontinuierlich durch einen Trockner von 130 - 135 °C. Nach dem Spülen und Reoxidieren erhält man mit hoher Farbausbeute eine Dunkelblau-Färbung ohne Längsablauf.

30

Beispiel 14

Ein Baumwoll-Kettgarn wird kontinuierlich bei 85 - 90 °C durch ein Tauchbad gefahren, welches 5 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 20 g/l Na-Hydrogencarbonat, 20 g/l Na-Carbonat, 20 g/l Formamidinsulfinsäure, 100 g/l eines handelsüblichen, sulfidarmen Farbstoffs C.I. Leuko Sulphur Brown 94 enthält und einen pH-Wert von 9,6 aufweist. Nach einer Verweilzeit von 3 Sekunden im Tauchbad wird abgequetscht, über einen Luftgang (20 Sekunden) in ein Spülbad und dann in ein Reoxidationsbad gefahren. Man erhält nach dem Verweben dieses orangebraun gefärbten Kettgarnes mit weißem Baumwollschuß ein Denim-Gewebe mit starkem Mantelfärbungs-Charakter und mit ausgeprägtem Wash-out-Effekt bei einer praxisüblichen Stone-wash-Behandlung.

40

Beispiel 15

Ein Gewirke, bestehend aus 40 % Polyamidfaser 6,6, 10 % Elastomermaser, 30 % Baumwolle und 20 % Leinen, wird auf einer Jet-Färbeanlage im Flottenverhältnis 1:12 bei 100-105 °C während 30 Minuten gefärbt unter Einsatz von 6 %, bezogen auf das Warengewicht eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186), 8 %, bezogen auf das Warengewicht, eines handelsüblichen, sulfidfreien Farbstoffs C.I. Sulphur Black 11 (C.I. No. 53 290) in 50 %ig mittels Dispergiermittelzusatz gefinishter, feinstdispergierter Form, 1 g/l eines handelsüblichen Netzmittels, 8 g/l Na-Hydrogencarbonat, 8 g/l Na-Carbonat, 8 g/l Formamidinsulfinsäure, 5 g/l Hydroxyaceton und 20 g/l Na-Sulfat (Anfangs-pH: 9,4, End-pH: 8,7).

50

Nach Färbeende wird indirekt bis auf 80 °C gekühlt, im Überlauf gespült und bei 60 °C in schwach essigsaurer Lösung mittels Wasserstoffperoxid reoxidiert. Man erhält eine tiefschwarze Ton-in-Ton-Färbung mit sehr guten Echtheiten.

55

EP 0 583 745 A1

Weitere Beispiele

Verwendet man in den Verfahrensvarianten, wie sie in den Beispielen 1 bis 15 beschrieben sind, die Farbstoffe der nachstehenden Tabelle, so zeigen sich die gleichen vorteilhaften Resultate.

5

10

15

20

25

30

35

Beispiel	C.I. Solubilized Sulphur	C.I. No.	Farbton
16	Yellow 20		gelb
17	Yellow 19		rotstichig gelb
18	Brown 46	53 016	orangebraun
19	Brown 51	53 328	gelbstichig braun
20	Brown 52	53 321	orangebraun
21	Brown 16	53 286	braun
22	Brown 94		rotstichig braun
23	Red 11		gelbstichig rot
24	Brown 93		rotbraun
25	Blue 10	53 471	klar blau
26	Blue 7	53 441	blau
27	Blue 11	53 236	dunkelblau
28	Green 2	53 572	grün
29	Green 9	53 006	olivgrün
30	Green 19		olivgrün
31	Black 1	53 186	schwarz
32	Blue 5	53 236	dunkelblau
33	Blue 15	53 541	blau
34	Blue 4	53 236	marine
35	Brown 10	53 056	braun
36	Brown 8	53 021	braun
37	Brown 14	53 248	dunkelbraun
38	Red 6	53 723	bordo
39	Yellow 23		gelb
40	Green 3	53 573	grün
41	Orange 5		orange
42	Black 2	53 196	schwarz

40

45

50

55

Beispiel	C.I. Leuko Sulphur	C.I. No.	Farbton
43	Brown 46		orangebraun
44	Brown 94		rotstichig braun
45	Blue 19		blau
46	Green 9		olivgrün
47	Black 1	53 185	schwarz
48	Yellow 22		gelb
49	Orange 1		orange
50	Brown 52		orange
51	Brown 10	53 055	gelbbraun
52	Brown 1:1		braun
53	Brown 96		rotbraun
54	Red 10		bordo
55	Red 14		rot
56	Green 16		olivgrün
57	Green 36		grün
58	Blue 13	53 450	blau
59	Black 11	53 290	schwarz
60	Black 2	53195	schwarz

Beispiel	C.I. Sulphur (gefinisht, dispergiert)	C.I. No.	Farbton
61	Brown 51	53 327	gelbstichig braun
62	Brown 94		rotstichig braun
63	Red 11		gelbstichig rot
64	Blue 13	53 450	klar blau
65	Blue 7	53 440	blau
66	Green 14		olivgrün
67	Black 11	53 290	schwarz
68	Black 6	53 295	schwarz

Beispiel	C.I. Vat (gefinisht, dispergiert)	C.I. No.	Farbton
69	Blue 43	53 630	rotstichig blau

Patentansprüche

- Verfahren zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Färben von Zellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Färben in einem gepufferten wäßrig-alkalischen Medium in einem pH-Bereich zwischen pH 8 und 10 und unter Verwendung eines sulfidfreien Reduktionsmittels durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Färben in einem gepufferten wäßrig-alkalischen Medium in einem pH-Bereich zwischen pH 8,5 und 9,5 und unter Verwendung eines sulfidfreien Reduktionsmittels durchgeführt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung nach dem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen zwischen 1:2 und 1:40 und bei Färbetemperaturen im Bereich zwischen 80 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 85 und 100 °C, insbesondere 95 bis 100 °C, durchgeführt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung kontinuierlich nach dem Pad-Steam-, Pad-Jig- oder Pad-Dry-Verfahren oder auf Kettgarn-Färbeanlagen durchgeführt wird.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Zellulosefasern Baumwolle, mercerisierte Baumwolle, Viskose, Leinen, andere Bastfasern und Blattfasern, vorzugsweise aus Kokos, Sisal, Jute oder Hanf, deren Mischungen untereinander sowie deren Mischungen mit Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyacrylnitrilfasern, Elastomerfasern und Polypropylenfasern eingesetzt werden und daß die genannten Fasern als Flocke, Garn, Web- oder Wirkware vorliegen.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Schwefelfarbstoff ein sulfidarmer Schwefelfarbstoff mit einem Sulfidgehalt unter 2 % oder ein sulfidfreier Schwefelfarbstoff oder eine Mischung von 2 bis 4 der besagten Schwefelfarbstoffe eingesetzt wird.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Schwefelfarbstoffe sulfidfreie Farbstoff-Thioschwefelsäureester (C.I. Solubilized Sulphur), vorreduzierte, sulfidarme Schwefelfarbstoffe (C.I. Leuko Sulphur), die sulfidfreien feinstdispergierten Schwefelfarbstoffe C.I. Vat Blue 7 und C.I. Vat Blue 43 oder eine Mischung von 2 bis 4 der genannten Schwefelfarbstoffe eingesetzt werden.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Schwefelfarbstoff C.I. Solubilized Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 186), C.I. Leuko Sulphur Black 1 (C.I. No. 53 185) oder eine Mischung der genannten Schwefelfarbstoffe zum Einsatz kommt.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der gepufferte pH-Bereich durch Na-Hydrogencarbonat und Na-Carbonat im Mischungsverhältnis zwischen 2:1 und

1:2 eingestellt wird.

- 5 **10.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbung nach dem Ausziehverfahren bei einem pH-Wert der Färbeflotte größer als pH 10 begonnen wird, und daß dann durch lineare, progressive oder degressive Zudosierung von Na-Hydrogencarbonat der pH-Wert der Färbeflotte auf einen Wert zwischen pH 8 und 10, vorzugsweise zwischen pH 8,5 und 9,5, eingestellt und die Färbung komplettiert wird.
- 10 **11.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Formamidinsulfinsäure oder ein Salz der Formamidinsulfinsäure, vorzugsweise das Natriumsalz, Alkalidithionit, Alkalihydroxymethansulfonat, Alkalihydroxyethansulfonat, wobei Alkali vorzugsweise Natrium bedeutet, Hydroxyaceton, ein Gemisch der genannten Reduktionsmittel untereinander sowie ein Gemisch oder Umsetzungsprodukt der genannten Reduktionsmittel mit Glukose eingesetzt wird.
- 15 **12.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zum Färben ein vorgemischtes Präparat, das die genannten pH-puffernden Substanzen, Reduktionsmittel und gegebenenfalls auch den Schwefelfarbstoff enthält, verwendet wird.
- 20 **13.** Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgemischte Präparat ein Teil einer Mischung aus Na-Hydrogencarbonat und Na-Carbonat im Verhältnis 2:1 bis 1:2, vorzugsweise 1:1, und 0,5 bis 3 Teile, vorzugsweise 1 Teil, Formamidinsulfinsäure oder deren Na-Salz enthält.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 2944

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
1 X D	GB-A-2 201 165 (SANDOZ) * das ganze Dokument * & US-A-4 917 706 ---	1-13	D06P1/30 D06P3/60 D06P3/82
2 X	FR-A-2 635 795 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1-13	
7 A	DR. OTTO-ALBRECHT NEUMÜLLER 'Römpps Chemie-Lexikon', FRANCK'SCHE VERLAGHANDLUNG, STUTTGART, DE * Seite 1356, Definition von Formamidinsulfinsäure * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			D06P C09B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. November 1993	Prüfer DELZANT, J
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 : nichtschriftliche 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			