(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 784 117 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.07.1997 Patentblatt 1997/29

(51) Int Cl.[6]: **D06P 1/52**, D06P 3/16, D06P 3/874

(21) Anmeldenummer: **97810002.2**

(22) Anmeldetag: **06.01.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: **11.01.1996 CH 81/96**

(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
- **Ham, Edvard**
  4058 Basel (CH)
- **Ouziel, Philippe**
  68130 Altkirch (FR)

(54) Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend mindestens ein Acrylamid-Homo- oder -Copolymer färbt. Nach dem Verfahren sind reibechte egale Färbungen mit reduziertem Setting erhältlich.

EP 0 784 117 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von Wolle oder wollhaltigen Fasermaterialien.

Es ist bekannt, Wolle oder wollhaltige Fasermaterialien in Gegenwart von Hilfsmitteln zu färben, um so Faserschädigungen entgegenzuwirken, welche insbesondere beim Hochtemperatur-Färben auftreten. Diese Hilfsmittel wirken jedoch oftmals nicht genügend dem beim Färben auftretenden Setting entgegen. Als Setting bezeichnet man eine unerwünschte während des Färbeprozesses auftretende Fixierung der Wollfasern, welche z.B. durch Umordnung der in der Wolle enthaltenen Disulfid-Brücken verursacht wird. Solche unerwünschten Fixierungen können sich z.B. in einer Deformation (Verflachung) der Wollgarne auf Spulen, einer Kompaktierung der Wollfasern sowie in einem Verlust des Volumens der Wolle äussern.

Es wurde nun überraschend ein verbessertes Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien gefunden, welches auf der Verwendung einer neuen Klasse von Antisettingmitteln basiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend mindestens ein Acrylamid-Homo- oder -Copolymer färbt.

Die Acrylamid-Homo- und -Copolymere werden vorzugsweise in Form einer wässrigen Zubereitung eingesetzt.

Bei dem als Antisettingmittel verwendeten Polymer handelt es sich z.B. um ein Acrylamid-Homopolymer oder um ein Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure oder Vinylacetat. Die bevorzugten Homo- und Copolymere bestehen aus 70 bis 100 Gew.-% Acrylamid und 0 bis 30 Gew.-% Acrylsäure oder Vinylacetat, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Acrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und hierbei insbesondere von solchen mit einem Acrylamidgehalt von ≥ 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren aus 75 bis 90 Gew.-% Acrylamid und 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

Die erfindungsgemäss verwendeten Homo- und Copolymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von z.B. 800000 bis ca. 15 Millionen, vorzugsweise 1 bis 10 Millionen und besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Millionen auf.

Die erfindungsgemäss verwendeten Homo- und Copolymere sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden; sie können durch einfaches Zugeben bzw. Vermischen der Polymere in Wasser in einfach zu handhabende wässrige Zubereitungen überführt werden. Vorteilhaft verwendet man wässrige Lösungen bzw. Dispersionen der Acrylamid-Homo- oder -Copolymeren mit einem Trockengehalt von z.B. 0,05 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%.

Die Einsatzmengen, in denen die Polymere erfindungsgemäss der Färbeflotte zugesetzt werden, bewegen sich zweckmässigerweise zwischen 0,0001 und 2 g/l Flotte, bevorzugt zwischen 0,0005 und 1 g/l Flotte und besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,5 g/l Flotte.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Wollschutzmittel können ein oder mehrere verschiedene Acrylamid-Homo- oder -Copolymere enthalten.

Die erfindungsgemäss eingesetzten wässrigen Lösungen der Acrylamid-Homo- oder -Copolymere können weitere Bestandteile aufweisen, z.B. weitere Antisettingmittel wie z.B. H_2O_2, Egalisiermittel und Färbebeschleuniger, z.B. Fettalkohol- oder Fettamin-Alkoxylate oder antibakteriell wirkende Mittel, z.B. Chloracetamid.

Man geht z.B. so vor, dass man das wollhaltige Fasermaterial zuerst mit dem Wollschutzmittel in einem wässrigen Bad vorbehandelt und anschliessend durch Zugabe des Farbstoffs zu diesem Bad färbt Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut gleichzeitig mit dem Wollschutzmittel und dem Farbstoff in einem wässrigen Bad behandelt.

Bei dem wollhaltigen Fasermaterial kann es sich um Wolle allein oder um Mischungen aus z.B. Wolle/Polyamid oder Wolle/Polyester handeln. Dabei werden Gemische aus Wolle und synthetischem Polyamid vorzugsweise mit anionischen Farbstoffen und Gemische aus Wolle und Polyesterfasern vorzugsweise mit Dispersions- und anionischen Farbstoffen gefärbt. Geeignete anionische Farbstoffe und Dispersionsfarbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Das Fasermaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsstadien vorliegen, z.B. in Form von Garnen, Flocken, Kammzug, Maschenware, wie Strickware oder Gewirke, als Faservliesstoff oder vorzugsweise als Gewebe.

Bei den Mischfasermaterialien handelt es sich vorzugsweise um Fasermischungen aus Wolle und Polyester, die in der Regel in einem Teilverhältnis von 20 bis 50 Gewichtsteilen Wolle zu 80-50 Gewichtsteilen Polyester vorliegen. Die für das Verfahren bevorzugten Fasermischungen enthalten 45 Teile Wolle und 55 Teile Polyesterfasern.

Das Flottenverhältnis kann beim erfindungsgemässen Verfahren innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden; es beträgt z.B. 1:1 bis 1:100 und vorzugsweise 1:10 bis 1:50.

Das Färbebad kann neben dem Farbstoff, Wasser und dem Wollhilfsmittel weitere übliche Zusätze enthalten. Zu erwähnen sind z.B. Mineralsäuren, organische Säuren und/oder deren Salze, die der Einstellung des pH-Werts des Färbebads dienen, weiterhin Elektrolyte, Egalisier-, Netz- und Entschäumungsmittel sowie, falls es sich um das Färben von Wolle/Polyester-Gemischen handelt, Carrier und/oder Dispergiermittel.

Das Färbebad weist einen pH-Wert von z.B. 2 bis 6,5, vorzugsweise 2 bis 5,5 und besonders bevorzugt 2 bis 4,5, auf. Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von z.B. 60 bis 130°C durchgeführt.

Wenn das zu färbende Material Wolle allein ist, erfolgt die Färbung zweckmässig nach dem Ausziehverfahren, z. B. bei einer Temperatur im Bereich 60 bis 106°C, vorzugsweise 95 bis 98°C. Die Färbedauer kann in Abhängigkeit von den Erfordernissen variieren, beträgt jedoch vorzugsweise 60-120 Minuten.

Die Färbungen der Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien erfolgen mit Vorteil einbadig aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Man färbt vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen, druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, zweckmässig zwischen 110 und 125°C und vorzugsweise bei 118-120°C und gegebenenfalls unter Druck.

Die Mischfasermaterialien können auch nach dem üblichen Carrier-Färbeverfahren bei Temperaturen unter 106°C, z.B. im Temperaturbereich von 75 bis 98°C in Gegenwart eines oder mehrerer Carrier gefärbt werden.

Das Färben der Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut zuerst mit dem Wollschutzmittel und gegebenenfalls dem Carrier behandelt und anschliessend färbt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut gleichzeitig mit dem Wollschutzmittel, den Farbstoffen und gegebenenfalls Hilfsmitteln behandelt Vorzugsweise geht man mit dem Textilmischfasermaterial in eine Flotte ein, die das Wollschutzmittel und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält und eine Temperatur von 40-50°C aufweist, und behandelt das Material 5 bis 15 Minuten bei dieser Temperatur. Danach erhöht man die Temperatur auf ca. 60 bis 70°C, gibt den Farbstoff zu, erhitzt langsam auf die Färbetemperatur und färbt dann ca. 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 45 Minuten, bei dieser Temperatur. Am Schluss wird die Flotte auf etwa 60°C abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich aufgearbeitet.

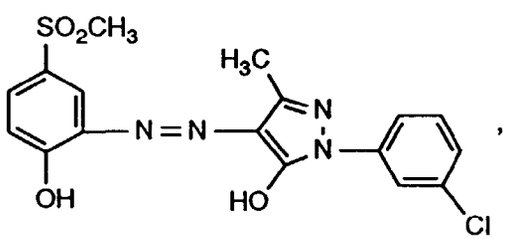
Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens ist es möglich, Wolle oder Wolle/Polyester-Fasergemische mit deutlich verringertem Setting zu färben.

Der Antisetting-Effekt eines Wollschutzmittels kann z.B. in Anlehnung an A.M. Wemyss und M.A. White, Proc. Ind. Japan-Australia, Joint Symp. on Objective Measurement, Kyoto (1985), Seite 165, bestimmt werden, indem man Rondelle aus Woll-Testgewebe ausstanzt, in der Mitte faltet und am Rand zusammennäht. Die Prüflinge werden dann in gepresstem Zustand in Gegenwart des Wollschutzmittels gefärbt, anschliessend die Gewebemuster geöffnet und jeweils ein oder mehrere Fäden herausgezogen. Nach einer Erholungsphase in warmem Wasser wird der Winkel der Fäden gemessen. Je mehr sich das vorher zusammengepresste Garn geöffnet hat und um so mehr sich der gemessene Winkel an 180° annähert, um so besser ist der Antisetting-Effekt des Wollschutzmittels. Ein gemessener Winkel von ca. 90 bis 180° und insbesondere 140 bis 180° zeigt einen guten Anti-Setting-Effekt an.

Die in Gegenwart eines erfindungsgemässen Antisettingmittels gefärbten wollhaltigen Fasermaterialien weisen im allgemeinen eine erhöhte Gewebe-, Reiss- und Scheuerfestigkeit auf, man beobachtet eine verminderte hygrale Expansion und weniger Deformation des Textilmaterials, und die Ware verfilzt weniger und weist einen besseren Griff auf.

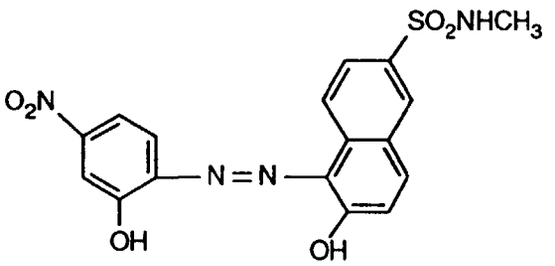
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1: 100 Teile eines Wollgewebes werden in einem Ahiba-Färbeapparat mit einer Flotte, die 2,5 Teile einer 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) und 0,75 Teile eines Alkylarylpolyglykolethersulfats (z.B. Albegal®FFA) in 2500 Teilen Wasser enthält und mit Essigsäure auf pH 4,5 eingestellt ist, 10 min. bei 40°C vorbehandelt. Dann werden 1 Teil eines Egalisiermittels (z.B. Albegal®SET), 2,5 Teile Natriumacetat und 5 Teile Glaubersalz hinzugegeben und weitere 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Zugabe von 1 Teil einer Farbstoffmischung bestehend aus 5,5 Gew.-% der Verbindung der Formel

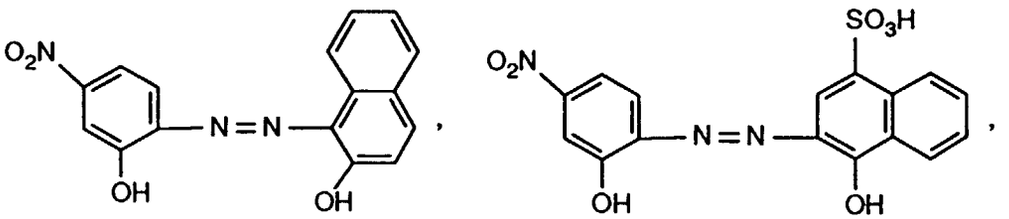


,

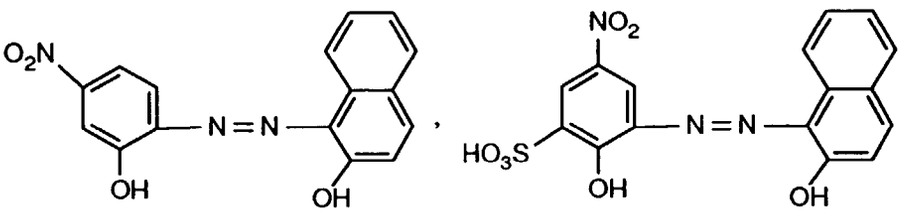
1:2 Cr-Komplex,
23,2 Gew.-% der Verbindung der Formel



1:2 Co-Komplex,
21 Gew.-% der Verbindung der Formel



asymmetrischer 1:2 Cr-Komplex,
32,7 Gew.-% der Verbindung der Formel



asymmetrischer 1:2 Cr-Komplex, und
17,6 Gew.-% Sulfitablauge,
wird die Flotte mit einer Aufheizrate von 1,5°C/min auf 80°C erhitzt, 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, weiter auf Kochtemperatur (ca. 98°C) erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird eine Nachwäsche in üblicher Weise durchgeführt. Man erhält eine reibechte, egale, graue Färbung mit einem geringen Setting.

Beispiel 2: Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und setzt zusätzlich zu den 2,5 Teilen der 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) 2,5 Teile 35%ige H_2O_2-Lösung zu, so erhält man ebenfalls Färbungen mit guten Eigenschaften und einem geringen Setting.

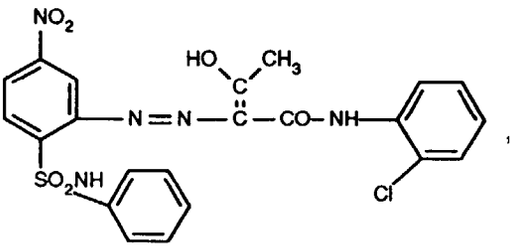
Beispiel 3: Verfährt man wie im Beispiel 2 beschrieben und verwendet anstelle der 2,5 Teile einer 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) 2,5 Teile einer 1%igen Lösung eines Polyacrylamid-Homopolymers mit einem Molekulargewicht ≥ 2 Millionen, so erhält man ebenfalls Färbungen mit guten Eigenschaften und einem geringen Setting.

Beispiel 4: Verfährt man wie im Beispiel 2 beschrieben und verwendet anstelle der 2,5 Teile einer 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) 2,5 Teile einer 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid (Molekulargewicht ≤ 1 Million), so erhält man ebenfalls eine Färbung mit guten Eigenschaften und einem geringen Setting.

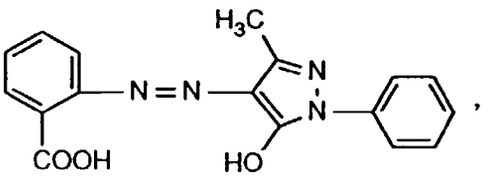
Vergleichsbeispiel 1: Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, und färbt ohne Zugabe der 2,5 Teile der 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen), wird eine Färbung mit einem hohen Setting erhalten.

Beispiel 5: 100 Teile eines Wollgewebes werden in 2000 Teilen einer wässrigen Flotte enthaltend 4 Teile einer 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) und 1,5 Teile eines Egalisiermittels (z.B. Miralan® TOP) 10 min. bei 40°C vorbehandelt. Danach wird eine Farbstoffmischung enthaltend

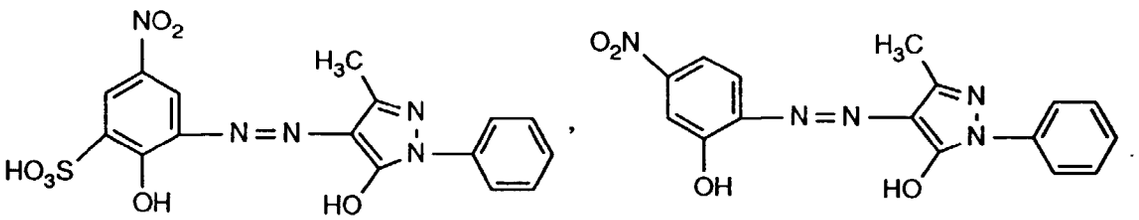
0,3 Teile Farbstoffmischung enthaltend die Verbindungen der Formeln



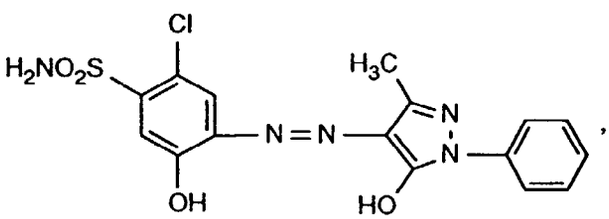
1:2-Co-Komplex, und



1:2-Cr-Komplex,
0,6 Teile Farbstoffmischung enthaltend die Verbindungen der Formeln



asymmetrischer 1:2-Cr-Komplex, und



1:2-Cr-Komplex, und
0,2 Teile der Farbstoffmischung gemäss Beispiel 1,
zugesetzt und der pH der Färbeflotte mit Ameisensäure auf pH 4 eingestellt. Danach erhitzt man mit einer Aufheizrate von 1,5°C/min auf Kochtemperatur (ca. 98°C), färbt 20 Minuten bei dieser Temperatur und kühlt dann auf 70°C ab. Nach einer üblichen Nachwäsche erhält man eine reibechte, egale, braune Färbung mit einem geringen Setting.

Vergleichsbeispiel 2: Verfährt man wie im Beispiel 5 beschrieben, und färbt ohne Zugabe der 2 Teile der 1%igen Lösung eines Copolymers aus ca. 15 % Acrylsäure und 85 % Acrylamid (Molekulargewicht ca. 2 Millionen) und ohne die 1,5 Teile Egalisiermittel, wird eine Färbung mit einem hohen Setting erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von wollhaltigen Fasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien in Gegenwart eines Wollschutzmittels enthaltend mindestens ein Acrylamid-Homo-

oder -Copolymer färbt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo-oder -Copolymer in Form einer wässrigen Zubereitung vorliegt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo- oder -Copolymer ein Molekulargewicht von 800000 bis 15 Millionen aufweist.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo- oder -Copolymer ein Acrylamid-Homopolymer oder ein Acrylamid/Acrylsäure oder Acrylamid/Vinylacetat-Copolymer ist.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo- oder -Copolymer ein Homo- oder Copolymer aus 70 bis 100 Gew.-% Acrylamid und 0 bis 30 Gew.-% Acrylsäure oder Vinylacetat, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo- oder -Copolymer ein Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer mit einem Acrylamidgehalt von $\geq$ 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer aus 75 bis 90 Gew.-% Acrylamid und 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure, jeweils bezogen auf das Gewicht der Monomeren, besteht.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylamid/Acrylsäure-Homo- oder Copolymer ein Molekulargewicht von 1 bis 15 Millionen und bevorzugt 1,5 bis 3 Millionen aufweist.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylamid-Homo- oder Copolymer in der Färbeflotte in einer Menge von 0,0001 bis 2 g/l Flotte und vorzugsweise 0,0005 bis 1 g/l Flotte anwesend ist.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Wollschutzmittel zusätzlich H_2O_2 enthält.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das wollhaltige Fasermaterial in einem wässrigen, das Arylamid-Homo- oder Copolymer enthaltenden Färbebad bei pH 2 bis 6,5 und einer Temperatur von 60 bis 130°C mit dem Farbstoff in Kontakt bringt.

12. Verwendung von Polyacrylamid-Homo- oder -Copolymeren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 8 als Antisettingmittel beim Ausziehfärben von wollhaltigen Fasermaterialien.