

# Neue Aspekte bei der nachträglichen Alkylierung von Schwefelfärbungen im Kontinuumverfahren<sup>1</sup>

Dipl.-Chem. Ing. GERD SCHREINER, KDT, und Ing. WOLFGANG KEMTER, KDT,  
VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Direktionsbereich Forschung und Entwicklung, Strukturkomplex Farbstoffe

## 0. Einleitung

Die immer rationellere Gestaltung kontinuierlich arbeitender Veredlungsverfahren ist eine permanente Forderung. Das angestrebte Endziel ist die Kontinuumtechnologie mit optimalem Regime in allen Teilprozessen, der man sich im allgemeinen über unterscheidbare Zwischenetappen nähert. Am Anfang einer neuen Technologie liegt die Betonung eindeutig auf dem Kriterium Sicherheit in der Erfüllung der Veredlungsaufgabe. Diese Entwicklungsstufe, auf der die Mehrzahl der z. Z. praktizierten Kontinuumverfahren zu verharren scheint, wird noch vorwiegend auf empirischem Wege erreicht. Allein schon in Anbetracht des hohen Materialrisikos bei Kontinuumversuchen hat der Veredler wenig Interesse daran, diese Plattform ohne zwingende Notwendigkeit zu verlassen und unter Praxisbedingungen auf ein mögliches Optimum hinzuexperimentieren, dessen Richtung und Lage er nicht kennt. Jetzt wird es zur Aufgabe der Forschung, durch Bereitstellung der für eine gezielte Technologieoptimierung erforderlichen theoretischen Arbeitsgrundlagen als Schrittmacher wirksam zu werden. Sie muß einen Grad der wissenschaftlichen Durchdringung des technologischen Prozesses erreichen, bei dem praktisch brauchbare Beziehungen zwischen den wichtigsten einstellbaren Parametern und der jeweiligen Zielgröße herstellbar sind. Dabei sollte sich die forschungsseitige Bearbeitung und Datenaufbereitung an den realen Erfordernissen und Möglichkeiten der betrieblichen Basis orientieren, um ein Höchstmaß operativ direkt nutzbarer Kenntnisse gewinnen und weitergeben zu können.

## 1. Einige Fakten zur Chemie und Applikation der Schwefelfarbstoffe

Obwohl die Schwefelfarbstoffe mit zu den ältesten industriell hergestellten Farbstoffen zählen<sup>2</sup>, weiß man noch relativ wenig über den Ablauf der farbstoffbildenden Prozesse und die Konstitution der entstehenden farbigen Körper. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier auch größer als bei fast allen anderen Farbstoffklassen. Das Reaktionsgeschehen ist außerordentlich komplex, da die Ausgangsverbindungen in den Schwefel- bzw. Sulfidschmelzen nebeneinander reduziert, substituiert und kondensiert werden, außerdem lassen sich aus der Reaktionsmasse kaum definierte Zwischen- und Endprodukte isolieren.

Die S-Farbstoffe gliedern sich in zwei strukturell unterschiedliche Gruppen /2/ /3/:

a) Die Gruppe der "Backfarbstoffe" - benannt nach der Herstellung durch Zusammenschmelzen ("Backen") der aromatischen Ausgangsprodukte mit elementarem Schwefel oder Natriumsulfid -, die vor allem die Gelb- und Braunmarken umfaßt. Das chromophore System wird im wesentlichen von konjugierten Benzthiazolringen gebildet. Disulfidbrücken verketten die im Bild 1 schematisierten Bruchstücke zu großmolekularen, wasserunlöslichen Polymeren. In ortho-Stellung zur Disulfidgruppe befinden sich in der Regel Aminogruppen.

b) Die Gruppe der farbintensiveren Chinoniminfarbstoffe, vereinzelt auch als "Kochfarbstoffe" bezeichnet, weil sie beim "Kochen" von Indophenolen bzw. indophenolanaloge Verbindungen in wäßrigen bzw. alkoholischen Polysulfidschmelzen entstehen. Als farbgebende Gruppierungen treten Chinoniminsysteme auf, die z. B. über Thianthrenringe kondensiert sein können. Damit besteht eine strukturelle Verwandtschaft zu den Küpenfarbstoffen, deren anwendungstechnisches Verhalten in erster Linie durch ihr strukturelles Chinon- bzw. Chinoniminsystem geprägt wird. Auch hier sorgen wieder Disulfidbrücken für die Verknüpfung der im Bild 1 symbolisierten Teilstücke zu wasserunlöslichen polymeren Produkten.

Vor dem Färben müssen die Schwefelfarbstoffe aus der Pigmentform in einen wasserlöslichen, applikationsfähigen Zustand überführt werden. Das geschieht durch alkalische Reduktion der Disulfidbrücken mit Natriumsulfid (Schwefelnatrium), die man, ähnlich wie bei den Küpenfarbstoffen, auch als Verknüpfung bezeichnet. Die dabei wesentlichsten Vorgänge veranschaulicht das Reaktionsschema a im Bild 2. Zunächst erfolgt die reduktive Spaltung der Disulfidbrücken zu Merkaptogruppen, die im alkalischen Medium sofort weiter zum Na-Salz, dem Na-Merkaptid umgesetzt werden. Gleichzeitig bindet Na-Sulfid überschüssigen Schwefel als lösliches Polysulfid, den der Farbstoff noch von der Synthese her enthält. In der Merkaptidform verhalten sich die Farbstoffspaltstücke dann wie substantiv ziehende Zellulosefarbstoffe.

Beim Verküpen lassen sich zwischen den beiden Farbstoffgruppen charakteristische Unterschiede beobachten. Da die farbgebenden Benzthiazolstrukturen der Backfarbstoffe weitgehend reduktionsbeständig sind, findet beim Verküpen im allgemeinen keine gravierende Farbtonänderung statt. Anders bei den Chinoniminfarbstoffen, deren chromophores System von der Reduktion z. T. miterfaßt wird: Normaler Farbton und Küpenfarbe unterscheiden sich hier z. T. beträchtlich. Die Reduktionsvorgänge am Chinoniminsystem - bei den Schwefelfarbstoffen mehr unerwünschte Nebenreaktion, bei den Küpenfarbstoffen dagegen der ausschlaggebende Verküpenprozess - werden in Schema b (Bild 2) charakterisiert.

Nach dem Färben folgt ein möglichst gründlicher Spülprozess, in dessen Verlauf die Hydrolyse zum Merkaptan bzw. beim Chinonsystem zur Enolform (Küpensäure) einsetzt. Diese Zwischenstufen sind relativ instabil und oxydieren leicht in die wesentlich beständigeren Disulfid- bzw. Karbonylausgangsformen. Nach abgeschlossener Reoxydation liegen Schwefel- und Küpenfarbstoff innerhalb des Textilsubstrates im ursprünglichen Pigmentzustand vor. Davon ausgehend sollte man auch etwa vergleichbare Naßechtheiten bei beiden Farbstoffklassen erwarten können.

Hier erweist sich nun leider die verhältnismäßig hohe Reaktionsbereitschaft der Disulfidbrückenglieder als entscheidender Nachteil. Sie sind einmal wesentlich leichter zu reduzieren als die für Küpenfarbstoffe reaktionstypischen Carbonylgruppen<sup>3</sup>, lassen sich aber auch noch hydrolytisch und oxydativ aufspalten. Diese Spaltungsmöglichkeiten sind im Bild 3 dargestellt. Im Ergebnis entstehen an den verbleibenden Bruchstücken des Farbstoffpolymers wasserlöslichmachende Gruppen. Je nach Ausmaß der Zerstörung der Disulfidbrücken kann während des Waschprozesses ein mehr oder weniger großer Farbstoffanteil aus dem Substrat herausgelöst werden, was sich zwangsläufig in einer Verschlechterung der Waschechtheiten zeigt. Das läßt sich häufig beim intensiven Waschen stärke- oder dextrinappretierter Berufsbekleidung mit alkali- und/oder perborathaltigen Waschmitteln beobachten. Das verwaschene Aussehen schwefelgefärbter Berufsbekleidung ist leider ein heute noch zu bekanntes Erscheinungsbild. Mit Recht weisen Arbeitspsychologen daraufhin, dass die zweckentsprechende farbliche Gestaltung von Berufsbekleidung mit einer ebenfalls dem Verwendungszweck entsprechenden Waschbeständigkeit Bestandteil einer sozialistischen Produktionskultur sein muss. Sie hat als integriertes Element der Arbeitsumwelt unbestreitbar Einfluß auf Arbeitsfreude und Leistungsbereitschaft unserer Werktätigen. In verschiedenen Ländern hat man daraus Konsequenzen gezogen und färbt Berufsbekleidung beispielsweise mit Küpen- oder Reaktivfarbstoffen. Man ist aber durchaus auch mit Schwefelfarbstoffen in der Lage, erheblich höheren Echtheitsstandards genügen zu können.

<sup>1</sup> Diesem Beitrag liegt ein Vortrag des IX. Internationalen Koloristenkongresses im Oktober 1973 in Bukarest zugrunde.

<sup>2</sup> Die ersten für textile Zwecke eingesetzten Schwefelfarbstoffe (gehandelt unter der Bezeichnung „Cachou de Laval“) erhielten Croissant und Bretonnière im Jahre 1873 durch Schwefelung organischer Abfallstoffe (Sägemehl, Rinden, Kleie usw.) /1/.

<sup>3</sup> So liegen die  $\eta_{\text{H}}$ -Werte völlig reduzierter Schwefelfarbstofflösungen zwischen 8,5 und 4,0, während der größte Teil der Küpenfarbstoffe erst bei  $\eta_{\text{H}}$ -Werten um oder unter 2,0 ausreichend verküpt ist /4/.

## 2. Möglichkeiten zur permanenten Waschechtheitsverbesserung von Schwefelfärbungen

Die Disulfidbrücke stellt den „neuralgischen Punkt“ im molekularen Aufbau des S-Farbstoffpolymers dar. Ein erfolgversprechender Nachbehandlungsprozeß muß deshalb darauf abzielen, die Disulfidbrücke zu stabilisieren bzw. sie durch chemisch resistenteren Gruppierungen zu ersetzen. Dieser Weg ist gangbar, da die Disulfidbrücke, im Gegensatz zu den Carbonylgruppen der Küpenfarbstoffe, für die Farbigekeit der Schwefelfarbstoffe nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die hohe nukleophile Potenz der Merkaptidgruppen, aus denen sich dieses Brückenglied normalerweise nach Hydrolyse und Reoxydation zurückbildet, gestattet außerdem Umsetzungen unter relativ milden Bedingungen. Die drei wichtigsten Reaktionsrichtungen im Rahmen der Nachbehandlung von Schwefelfärbungen zeigt Bild 4. Neben der normalen Reoxydation durch Luftsauerstoff oder bestimmte Oxydationsmittel (Bichromat/Essigsäure, seltener Wasserstoffperoxid) ist die Metallkomplexbildung am bekanntesten. Dazu wird einfach die gespülte, aber noch nicht reoxydierte Färbung mit einem geeigneten Metallsalz oder -komplex geringer Stabilität behandelt. Am häufigsten verwendet man Kupferverbindungen in Kombination mit kationaktiven Kondensationsharzen (z.B. Wofafix S speziell vom VEB *Chemiekombinat*, Bitterfeld), die auch zur Fixierung von Nachkupferungsfarbstoffen Einsatz finden. In der Patentliteratur werden aber auch andere Übergangsmetallverbindungen und sogar Erdalkalisalze als geeignet beschrieben<sup>4</sup>. Die durch Kupferkomplexbildung erzielbare Waschechtheitsverbesserung ist im allgemeinen zufrieden stellend, auch erfolgt meist gleichzeitig eine Steigerung der Lichtechtheiten. Der wesentlichste Nachteil dieser Methode besteht in der verschiedentlich beträchtlichen Abstumpfung der schon von vornherein nicht sehr reinen Farbtöne. Die tiefe Eigenfarbe sulfidischer Kupferkomplexe verursacht hier eine sehr unangenehme Erhöhung des Grauateils der Färbungen. Dadurch engt sich der Anwendungsbereich der komplexbildenden Nachbehandlung ein.

Zum Vermeiden von Farbtonabstumpfungen müssen also Brückenglieder eingebaut werden, die keinen negativen Einfluß auf das spektrale Absorptionsverhalten der Farbstoffe ausüben. Eine Möglichkeit dafür wurde vor reichlich 20 Jahren in einem Arbeitskreis um Rath gefunden. Man stellte dort fest, daß durch Umsetzung von noch nicht reoxydierten Schwefelfärbungen mit bifunktionellen Alkylierungsmitteln auffallende Verbesserungen der Sodakochwaschechtheiten erzielt werden können. In /6/ (erweitert durch einige Zusatzpatente) ist eine ganze Reihe dieser Alkylierungsmittel beschrieben /7/. Für einen Einsatz in der Praxis waren sie jedoch noch nicht geeignet. Nach einer offenbar mehrjährigen Ruheperiode griff man dann dieses Prinzip bei der Firma *Cassella Farbwerke Mainkur* /8/ /9/ /10/ und einige Zeit später auch im VEB *Chemiekombinat*, Bitterfeld, auf /11/ /12/. Warum trotzdem erst Mitte der sechziger Jahre das erste Handelsprodukt zur alkylierenden Nachbehandlung von Schwefelfärbungen erschien, läßt sich vielleicht aus der Vielzahl schwer erfüllbarer Forderungen verstehen, die die Praxis an eine solche Verbindung stellt. Stichpunktartig seien davon genannt: Wasserlöslichkeit, Substantivität (in diesem Falle gleichzusetzen mit Kationaktivität), genügend hohe Reaktivität, aber gleichzeitig Selektivität zu den Merkaptidgruppen (kein Angriff der Enolatgruppen des reduzierten chromophoren Systems der Chinoniminfarbstoffe), ausreichende Lagerbeständigkeit und Hydrolysenstabilität in alkalischen Applikationsflotten, kein negativer Einfluß auf das übrige Echtheitsbild der Färbungen, dermatologische Unbedenklichkeit, annehmbarer Preis usw. Zu diesen Forderungen der Anwender kommen weitere Probleme bei der Produktherstellung im Chemiebetrieb. So sind es bis heute sehr wenige Verbindungen geblieben, die in Anbetracht aller einschränkenden Randbedingungen als akzeptable Kompromißlösungen angesehen werden können.

Das erste Produkt brachte die Firma *Cassella Farbwerke* unter dem Namen Solidurit IH auf den Markt. Es war ein Umsetzungsprodukt aliphatischer Polyamine mit Chlorazetylenchlorid und stellte sich dem Anwender als sauer gestelltes, kationisches<sup>5</sup> Flüssigprodukt dar. Der Nachbehandlungsvorgang wurde im Kontinuierverfahren in der auf Foulard und Dämpfer folgenden Rollenkufenstraße eingebaut /13/ /14/. Nach einem Spülen in drei bis vier Rollenkuren passierte die Warenbahn ein kurzes Applikationsbad mit etwa 40 g/l Solidurit IH und 20 g/l Soda bei Normaltemperatur und nahm hier eine bestimmte Substanzmenge auf, die in entsprechender Weise ergänzt werden mußte. Beim Durchgang durch die nachfolgenden zwei auf Kochtemperatur gehaltenen Kufen fand der eigentliche Alkylierungsprozeß des Farbstoffes statt. Ein letztes Spülen beendete den Nachbehandlungsvorgang.

Die mit dieser Methode erzielbaren Waschechtheitsverbesserungen waren erheblich, außerdem trat keine Farbtonabtrübung auf. Allerdings konnten Reduktionsempfindliche Chinoniminsysteme, die sich vor der Applikation noch nicht vollständig regeneriert hatten, durch das relativ hohe Alkylierungspotential von Solidurit IH in der Leukoform veräthert werden. Deshalb ergaben sich teilweise Schwierigkeiten in der Farbtonreduzierbarkeit bei Chinoniminfarbstoffen.

Der Hersteller suchte das Problem später durch eine mehr oder weniger gesteuerte Voroxydation des chromophoren Systems zu lösen, für die er ein zusätzliches Produkt unter der Bezeichnung Oxydurit in den Handel brachte. Zum besseren Verständnis des Folgenden nun einige Bemerkungen zur Kinetik der Vorgänge, mit denen in einem kontinuierlich durchlaufenden Applikationsbad gerechnet werden muß (Bild 5): Zunächst gelangt die gefärbte und gespülte Warenbahn in eine alkalische Flotte, die das Alkylierungsmittel  $RX_2$  enthält. Aus dem bereits während des Spülvorganges zum Merkaptan hydrolysierten Farbstoff wird nun wieder Merkaptid gebildet. Dieses Merkaptid kann einmal, entsprechend der Lage des Sorptionsgleichgewichtes, desorbiert, aber auch mit dem Nachbehandlungsmittel im Substrat irreversibel zum gewünschten Thioätherderivat umgesetzt werden. Welcher Vorgang am stärksten beteiligt ist, ergibt sich aus dem Größenverhältnis der Geschwindigkeitskonstanten. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$  gegenüber der Desorptionskonstante  $k_1$  ist, desto bevorzugter läuft die Modifizierung des Farbstoffes gegenüber der Ablösung der Farbstoffmerkaptide durch die Flotte ab. Ist dieser Unterschied weniger ausgeprägt, reicht sich desorbierter Farbstoff im Applikationsbad bzw. im folgenden Fixierbad an, wird dort zum Thioäther alkyliert und kann sich dann als unlösliches Partikel oberflächlich auf der Ware ablagern. Das wirkt sich u. a. sehr nachteilig auf die Reibechtheiten aus. Zur Beeinflussung des Größenunterschiedes von  $k_1$  und  $k_2$  gibt es produktseitig zwei Möglichkeiten:

a) Man wählt Alkylierungsmittel mit möglichst hoher Reaktivität (Vergrößerung von  $k_2$ ). Hier existiert aber eine natürliche Grenze, denn höheres Alkylierungspotential bedeutet gleichzeitig verminderte Hydrolysenstabilität in alkalischen Applikationsflotten und herabgesetzte Selektivität gegenüber der Reaktion mit den Merkaptidgruppen des Farbstoffes. Falls sich das chromophore Chinoniminsystem beim Eintritt in das Applikationsbad noch nicht vollständig zurückgebildet hat, wird dann auch das in seiner Leukoform irreversibel veräthert. Das hat, wie bereits erwähnt Konsequenzen für die Farbtonreduzierbarkeit.

b) Die Geschwindigkeit der Desorption  $k_1$  wird maximal verkleinert, indem das Farbstoffmerkaptid mit einer quaternären Alkylierungskomponente zunächst in ein wasserunlösliches, salzartiges Addukt überführt wird, das sich dann im folgenden Fixierprozess zum stabilen Thioätherderivat des Schwefelfarbstoffes umwandelt. Durch quaternäre Substanzen wird bei einigen Farbstoffen die Lichtechtheit der Färbungen jedoch etwas beeinträchtigt. Aufgrund der realen Gebrauchsbeanspruchungen von Berufsbekleidung und ähnlichen Strapazierartikeln, die mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, besitzt dieser Umstand keine allzu große Bedeutung.

Der letztere Weg wurde bei der Entwicklung des Produktes Wofafix KDS im VEB *Chemiekombinat*, Bitterfeld, beschritten, das sich seit Mitte 1968 im Praxiseinsatz befindet /15/ /16/.

Abschließend zu diesen einführenden Betrachtungen sollten die verschiedenen Nachbehandlungsvarianten mit einem Punktsystem bewertet werden. Hierbei wurden einige Kriterien zur Qualität der fertigen Färbungen und einige ökonomisch-technologische Kriterien berücksichtigt. Bei den Qualitätskriterien entspricht das Erreichen der jeweils höchsten Echtheitsnote (Note 5 bei den Waschechtheiten bzw. Note 8 bei

<sup>4</sup> Bis zu einem bestimmten Grad gehört auch die Reoxydation mit Bichromat/Essigsäure dazu: Die bei der Reduktion des Bichromates entstehenden  $Cr^{3+}$ -Ionen werden ebenfalls durch den Farbstoffkomplex gebunden und bewirken eine feststellbare Echtheitsverbesserung gegenüber luftoxydierten Färbungen.

<sup>5</sup> Es handelt sich um keine echte quaternäre Substanz, sondern um ein tertiäres Amin, das im sauren Bereich als kationisches Salz vorliegt. Bei pH-Werten über 7 geht die Kationaktivität verloren, da die Aminbase freigesetzt wird.

der Lichtechtheit) einem Wert von 100 Punkten. Die Beurteilung des Farbtones erfolgte subjektiv im Vergleich zu einer farbtönen- und farbtiefenentsprechenden Küpenfärbung. Die Punktzahlen in der Tafel 1 stellen Mittelwerte für eine größere Zahl von Farbstoffen dar, die bei der „koloristischen Hauptprüfung“ des Produktes Wofafix KDS im Herstellungsbetrieb erfaßt wurden.

Tafel 1 Qualitative Bewertung der Verfahrensvarianten für die Nachbehandlung von Schwefelfärbungen

a) Qualitätskriterien	Varianten				farbtön- mäßig vergleich- bare Küpen- färbung	Wich- tungs- faktor
	A	B	C	D		
Waschechtheit °C	44	53	60	86	100	1,0
(Wäsche 95°C)	44	53	60	86	100	
Peroxidwaschechtheit	32	41	47	83	100	1,0
95 °C	32	41	47	83	100	
Farbton	50	40	30	75	100	0,8
	40	32	24	60	80	
Lichtechtheit	48	52	58	40	80	0,5
	24	26	29	20	40	
Summe	140	152	160	249	320	
Qualitative Wertigkeit gegenüber einer Küpenfärbung in %	44	48	50	78	100	

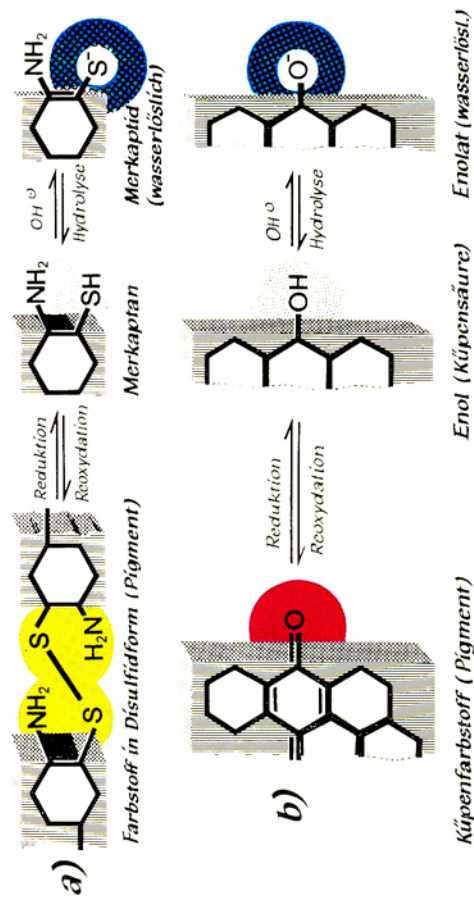
b) ökonomisch- technologische Kriterien	Varianten				Küpen- färbung	Wich- tungs- faktor
	A	B	C	D		
1. Kostenaufwand (Gesamtfärbekosten)	100	80	70	70	0	1,0
2. technologischer Aufwand	100	60	60	50	60	0,2
	20	12	12	10	12	
3. Reproduzierbarkeit	80	60	60	80	90	0,3
Produktions-sicherheit	24	18	18	24	27	
4. Abwasserbelastung	100	30	30	90	100	0,1
	10	3	3	9	10	
5. dermatologische Bedenklichkeit der Applikationsflotten	100	50	80	80	100	0,1
	10	5	8	8	10	
Summe	164	118	111	121	59	
aufwandbezogene Wertigkeit	100	72	68	74	36	

- Variante A: normale Luftreoxydation
- B: Nachbehandlung mit Bichromat/Essigsäure
- C: komplexbildende Nachbehandlung mit Wofafix S. spez. (VEB Chemiekombinat, Bitterfeld)
- D: alkylierende Nachbehandlung mit Wofafix KDS (VEB Chemiekombinat, Bitterfeld)

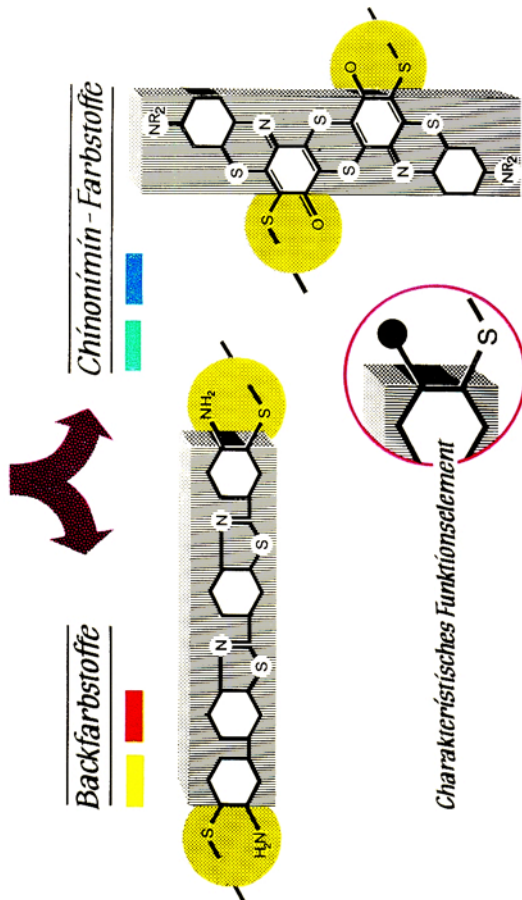
Nach der Bedeutung der einzelnen Kriterien für den Gebrauchswert einer Berufsbekleidung wurden Wichtungsfaktoren festgelegt. Nach Multiplikation der Punktzahlen mit diesen Wichtungsfaktoren erfolgte die Summierung der sich ergebenden Zahlenwerte. Auf die Punktzahl der vergleichbaren Küpenfärbungen bezogen resultiert ein Index, den man als "qualitative Wertigkeit" der jeweiligen Schwefelfärbung gegenüber der Küpenfärbung bezeichnen kann. Dabei ergibt sich die bemerkenswerte Feststellung, daß durch eine alkylierende Nachbehandlung von Schwefelfärbungen über 75 % des Gebrauchswertes vergleichbarer Küpenfärbungen erreicht werden können.

Etwas problematischer ist die Bewertung von ökonomischen, technologischen und arbeits- bzw. umweltschutzcharakterisierenden Kriterien. Hier spiegeln die Punktzahlen und Wichtungsfaktoren Schätzwerte für eine angenommene betriebliche Durchschnittssituation wider.

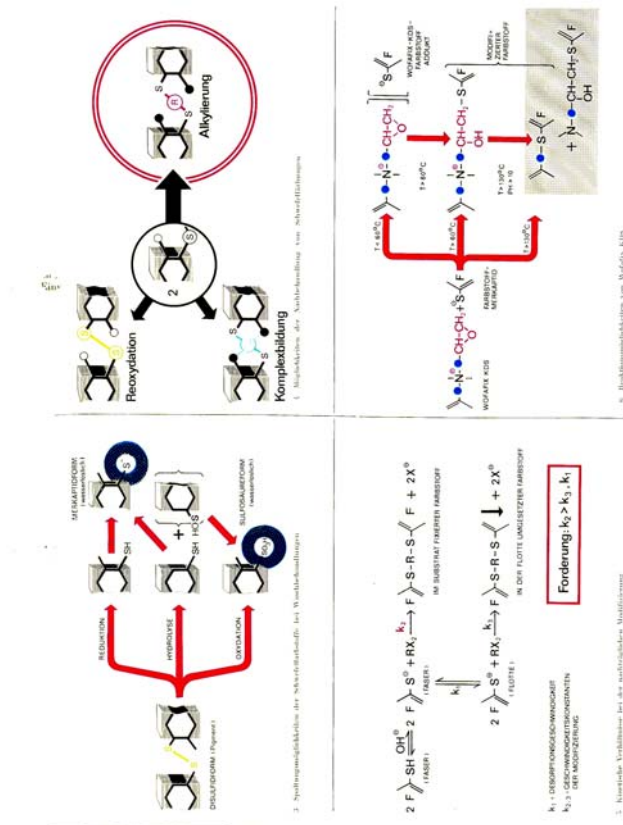
6 Die Bewertung dieses Kriteriums hängt von den jeweils gültigen gesetzlichen Bestimmungen zum Schutze der Oberflächengewässer und den vorhandenen Anlagen für die Abwasserreinigung ab. Kationische Substanzen verhalten sich deshalb günstig, weil sie durch die im Abwasser von Veredlungsbetrieben stets vorhandenen anionischen Farbstoffe und Tenside ausgefällt werden.



2 Reaktionsschema zum Färbeprozess



1 Schwefelfarbstoffe



Bezugsbasis für die summierten Punkte war die luftoxydierte Schwefelfärbung, die sich hinsichtlich des Aufwandes als günstigste Variante darstellt.

**3. Weg zur optimalen Verfahrensgestaltung der alkylierenden Nachbehandlung mit Wofafix KDS**

**3.1. Einige Bemerkungen zum Entwicklungsgang**

Bei der Entwicklung neuer Veredlungsprodukte und darauf aufbauender Applikationstechnologien läßt sich eine bestimmte Etappenfolge erkennen. Am Anfang steht die Phase der Produktentwicklung im Forschungslabor, deren Effektivität u. a. wesentlich von der Leistungsfähigkeit der theoretischen Konzeption über den Wirkungsmechanismus des zu schaffenden Produktes und von der Qualität des Zusammenspiels von Chemiker und Anwendungstechniker mitbestimmt wird. Hat sich ein Syntheseprodukt herausgehoben, das den gestellten Normen weitgehend gerecht wird, beginnt die Phase der vertieften anwendungstechnischen Prüfung. In dieser Etappe geht die Initiative schwerpunktmäßig auf den Anwendungstechniker über, der nun versuchen muß, die für den späteren Praxiseinsatz relevanten Daten bereitzustellen. Im vorliegenden Falle waren das: die Ermittlung der Echtheitsveränderungen bei einer größeren Zahl produktionsinteressanter Schwefelfarbstoffe, Aussagen über den Einfluß von Produktkonzentration, Applikationstemperatur, Fixiertemperatur, -dauer und -pH-Wert auf den Nachbehandlungseffekt. Zu diesem Zeitpunkt konnten alle diese Einflußgrößen nur über Echtheitsprüfungen bewertet werden, die gerade bei Schwefelfärbungen ziemlich streuende Aussagen liefern können. Eine Methode zur differenzierten Feststellung des jeweiligen Veredlungserfolges stand damals noch nicht zur Verfügung. Das gleiche traf auch auf die analytische Erfassung der Konzentration von Wofafix KDS im Applikationsbad zu. Die Methoden der Zweiphasen-Titration kationaktiver Substanzen erwiesen sich hier als zu aufwendig in der Handhabung und zu ungenau in der Aussage. Nachdem schließlich ein bestimmter Erfahrungsbestand bei der alkylierenden Nachbehandlung mit Wofafix KDS im Labormaßstab und bei kleineren Praxiseinsätzen erreicht war, der das Risikoelement großtechnischer Versuche auf ein schon verantwortbares Maß beschränkte, konnte die Phase der technischen Erprobung begonnen werden.

<sup>7</sup> Man bewertet in der Regel am stärksten das "Anbluten" der Begleitgewe, weil die Farbton- und tiefenänderungen des Prüflings im Grunde das Hauptkriterium - wesentlich schwerer zu registrieren sind. Bei den meisten Farbstoffklassen besteht eine weitgehende Korrelation zwischen dem vom Probstreifen abgehenden Farbstoff und der Anfärbung der ursprünglich weißen Begleitgewebe. Bei den Schwefelfarbstoffen ist dieser Zusammenhang aus verschiedenen Gründen leider nicht so eindeutig.

Dabei ergab sich eine problematische Situation: Der Einsatz mußte im Veredlungsbetrieb sofort im Kontinuierverfahren erfolgen, unter Bedingungen also, die - vor allem wenn es sich um Vorgänge in der Rollenkufenstraße handelt - labormäßig nur ungenügend zu simulieren sind. Kontinuierprozesse selbst sind aber ein ausgesprochen schlechtes Experimentierfeld. Angesichts der Tatsache, daß für einen einigermaßen aussagekräftigen Versuch mindestens eine 5000-m-Partie gefahren werden muß, konnte von einer systematischen Technologieoptimierung unter Praxisbedingungen von vornherein keine Rede sein. Das Nahziel bestand zunächst in der Aufstellung einer genügend produktions-sicheren Technologie zur kontinuierlichen Alkylierung von Schwefelfärbungen mit Wofafix KDS.

Um das Risiko so gering wie möglich zu halten, wurde das neue Produkt in weitgehender Anlehnung an bereits erprobte und in etwa vergleichbare Technologien eingesetzt. In Ermangelung besseren Wissens um die quantitativen Sorptionsverhältnisse beim Durchgang der Warenbahn durch das Applikationsbad wurde eine Nachsatzberechnung zum Ausgleich des Produktionsaustrages vorgenommen, deren grundlegende Annahmen (wie das spätere Untersuchungen zeigten) sich als unrichtig erwiesen, von der Praxis aber scheinbar bestätigt wurden. Etwa 80000 m nachbehandelten Berufsköpers wiesen bei völliger Farbtonkonstanz über die gesamte Metrage Waschechtheitsnoten auf, die über den gestellten und ohne Nachbehandlung nicht garantierten Normen lagen. Damit war der Nachweis stabiler Sorptions- und Reaktionsbedingungen im Rahmen der vorgeschlagenen Technologie erbracht, die damit als „Standardtechnologie“ gelten konnte, Jetzt war es an der Zeit, zur Phase der Marktleinführung überzugehen. Hier muß das Erfahrungsmaterial der bisherigen Etappen in übermittlungsfähiger Form, am besten in ein System einfacher Regeln gefaßt, vorliegen, um auch entfernt stehenden Anwendern die Beherrschung des neuen Produktes in der Praxis zu ermöglichen. Die gezielte Weiterentwicklung der Standardtechnologie wurde vorerst noch durch das Fehlen quantitativer Angaben zur Kinetik der Produktsorption im Applikationsbad und der nachfolgenden Farbstoffalkylierungsreaktion behindert. Erst gestützt auf derartige Daten läßt sich abschätzen, welche Teilprozesse des Nachbehandlungsvorganges kritisch sind und an welcher Stelle noch technologischer Spielraum zur Anpassung an unterschiedliche Betriebsverhältnisse gegeben ist. Allerdings bestand bei den absatzmäßig interessantesten potentiellen Produktverbrauchern fast überall die Voraussetzung zur Realisierung der Standardtechnologie.

**3.2. Qualitatives Reaktionsmodell von Wofafix KDS**

Bereits in der Entwicklungs- und Laborerprobungsphase waren Modellvorstellungen über den Wirkungsmechanismus des neuen Produktes konzipiert wurden, die sich später noch als tragfähig erwiesen, Bild 6 zeigt die wichtigsten funktionellen Elemente von Wofafix KDS und die sich daraus ableitenden Reaktionsmöglichkeiten. Hervorzuheben sind im molekularen Aufbau das quaternäre Stickstoffatom als Träger der positiven Ionenladung (verantwortlich für Wasserlöslichkeit und Substantivität) und die reaktive Epoxygruppe als Reaktionspartner des in Merkaptidform vorliegenden Schwefelfarbstoffes<sup>8</sup>. Bei der Nachbehandlung! noch nicht reoxydierter Schwefelfärbungen wird im Temperaturbereich bis etwa 60 °C zunächst sehr schnell ein kaum wasserlösliches Wofafix-KDS-Farbstoff-Addukt gebildet, daß sich bei Temperaturerhöhung zunehmend in das stabile Thioätherderivat des Farbstoffes umwandelt. An dieser Stelle ist das Ziel des Nachbehandlungsvorganges erreicht.

Bei manchen Farbstoffen ist der Übergang vom Addukt zum Thioätherderivat von einer merklichen Farbtonminderung begleitet. Als weitere Reaktionsmöglichkeit ist dann noch die Spaltung des Thioätherderivates am N-Atom im Sinne eines Hofmann-Abbaus gegeben, die bei Temperaturen über 130°C und starker Alkalität einsetzen kann. Die Praxis hat inzwischen bewiesen, daß diese Weiterreaktion wieder mit einer rapiden Waschechtheitsverschlechterung verbunden ist. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß eine Zerlegung des polymeren Farbstoffthioäthers stattfindet und an einem Teil der Bruchstücke hydrophile Gruppen zurückbleiben.

<sup>8</sup> Wofafix KDS ist eine bifunktionelle Alkylierungskomponente, die die im Schema dargestellten funktionellen Gruppen/Molekül zweimal enthält.

<sup>9</sup> Daß die Adduktbildung selbst noch nicht zur permanenten Waschechtheitsverbesserung führt, läßt sich mit der analogen Grundverbindung beweisen, die anstelle der Epoxygruppe einen Alkylrest trägt.

Das dargestellte Reaktionsschema hat sich bis heute als eine im wesentlichen adäquate Widerspiegelung der tatsächlichen Verhältnisse mit hohem heuristischem Wert für technologische Entscheidungen erwiesen. Trotzdem bleibt es aber nur ein qualitatives Modell, das kaum Ansatzpunkte für eine zielgerichtete Prozeßoptimierung bietet. Der damalige Erkenntnisstand ließ auch keine weitere Verfeinerung in Richtung auf eine quantitative Präzisierung ohne zusätzlichen Forschungsaufwand zu. Dafür bestand vorerst noch keine zwingende Notwendigkeit, da die Standardtechnologie in mehreren Betrieben des In- und Auslandes in größerem Umfang und ohne Komplikationen lief.

Die Impulse für den weiteren Ausbau des vorhandenen Wissensstandes kamen unerwartet aus einem Veredlungsbetrieb, der nur eine geringe Produktmenge verarbeitete. Man beobachtete hier gravierende Waschschlechtseinbrüche behandelte Schwefelfärbungen bei nachfolgenden Krumpfprozessen. Diese Erscheinung war nach den übermittelten Angaben labormäßig nicht zu reproduzieren und stand ganz im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen. Hitzebehandlungen hatten sich stets günstig auf den Nachbehandlungseffekt ausgewirkt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden umfangreiche Untersuchungen zum gesamten Problemkomplex eingeleitet.

### 3.3. Methodische Voraussetzungen

Grundlegende Fortschritte konnten nur dann erzielt werden, wenn es gelang, den Nachbehandlungseffekt als Maß für den Veredlungserfolg wesentlich genauer und sicherer als früher zu bestimmen. Nur so konnte man wichtige Tendenzen erkennen, die vorher im Unsicherheitsbereich der Echtheitsprüfungen untergingen. Nach einigem Bemühen wurde schließlich eine Möglichkeit gefunden, die einen Ausweg versprach. Es stellte sich heraus, daß zwischen normal reoxydiertem Schwefelfarbstoff und seinem durch Alkylierung mit Wofafix KDS entstehenden Thioätherderivat ein markanter Löslichkeitsunterschied in wäßrigen Dimethylformamid (DMF)-Gemischen existiert. Normaler Farbstoff löst sich relativ gut, alkylierter Schwefelfarbstoff ist praktisch unlöslich. Diese Erscheinung konnte als Grundlage einer einfach zu handhabenden Methode dienen. Von dem zu prüfenden Material wird eine Durchschnittsprobe entnommen, zerkleinert, davon 1 g absolut trockene Substanz mit 100 ml 60 Vol-%igem DMF-Wassergemisch 120 min bei 50 °C unter guter mechanischer Durchmischung (am besten eignet sich hierfür das "Linitest"-Laborfärbegerät bzw. ähnliche Konstruktionen) extrahiert, anschließend das Fasermaterial abfiltriert und die Extinktion des DMF-Extraktes gegen eine Blindprobe des Lösungsmittelgemisches gemessen. Für den Fixiergrad  $y_F$  der nachbehandelten Färbung wurde definitiv festgelegt:

$$y_F = 100 \left( 1 - \frac{E}{E_0} \right) \text{ in \%} \quad (1)$$

$y_F$  Umsetzungs- oder Fixiergrad des Schwefelfarbstoffes  
 $E$  Extinktionswert beim nachbehandelten Material  
 $E_0$  Extinktionswert bei der unbehandelten Färbung

Grundsätzlich erfolgten Doppelbestimmungen, die immer wieder zeigten, daß diese Methode bei sorgfältiger Handhabung wenig streuende und gut reproduzierbare Werte liefert.

Eine weitere, ebenfalls recht genaue Methode zur Bestimmung der Produktionskonzentration im Applikationsbad lieferte die Ultraviolettspektroskopie. Sie beruht darauf, daß Wofafix KDS aufgrund seines aromatischen Kernes eine quantitativ gut auswertbare Absorptionsstelle bei 276 nm besitzt. Bei dieser Wellenlänge wurde die Extinktion der entsprechend verdünnten wäßrigen Applikationsflotten gemessen und aus den erhaltenen Werten mit Hilfe einer Eichkurve die jeweilige Produktkonzentration ermittelt.

Mit der Erarbeitung dieser beiden Analysemethoden war die prinzipielle Voraussetzung geschaffen, die bisherigen Modellvorstellungen zu überprüfen und wesentliche Zusammenhänge zwischen einstellbaren Parametern des Applikations- und Fixierprozesses und den erzielten Veredlungserfolg in bestimmten Grenzen auch quantitativ ausdrücken zu können.

### 3.4. Kinetische Verhältnisse im Applikationsbad

Die Untersuchung von Prozessen unter Produktionsbedin-

gungen ist im allgemeinen durch das komplexe Zusammenwirken einer Vielzahl von Einflußfaktoren erschwert. Um praktisch brauchbare Näherungen zu erhalten, muß man sich auf die wesentlichsten Variablen beschränken, über die der interessierende Vorgang gesteuert werden kann. Zu dieser Kategorie gehören beim Applikationsprozeß Produktkonzentration, Temperatur, pH-Wert und die Verweilzeit der Warenbahn im Applikationsbad. Ungleich schwerer zu erfassen sind die von der konstruktiven Gestaltung der Kontinuanlage und der Warengeschwindigkeit maßgeblich beeinflussten hydrodynamischen Verhältnisse an der Warenbahn, die eine große Rolle für den Stoffaustausch im Applikationsbad spielen. Andere schwer kontrollierbare Faktoren, wie Wasserbeschaffenheit und Materialzustand, der u. a. von der jeweiligen technologischen Vorgeschichte und der Spülintensität zwischen Dämpfer und Applikationsbad abhängt, mußten in diesem Rahmen vorerst unberücksichtigt bleiben. Trotzdem können gerade hier in der Praxis Fehlerquellen liegen.

In ersten Versuchsreihen wurde festgestellt:

1. Die Temperatur besitzt überraschenderweise geringen Einfluß auf die Sorptionskinetik im Applikationsbad. Immerhin ließ sich ein bestimmtes Optimum bei einer Temperatur von 40 °C erkennen.

2. Die pH-Abhängigkeit des Sorptionsvorganges ist ausgeprägt. Die Sorptionsgeschwindigkeit von Wofafix KDS hatte ein Maximum bei pH 9 und fiel bei niederen und höheren pH-Werten deutlich ab.

3. Der Einfluß des Farbstoffgehaltes im Material auf die Gleichgewichtssorption erwies sich geringer als erwartet. Die beiden letzten Befunde deuten darauf hin, daß der pH-Wert hauptsächlich über das Zeta-Potential an der Substratoberfläche auf die Sorptionskinetik wirkt. Als technologische Konsequenz aus diesen Resultaten ergab sich die Erkenntnis, daß die ursprünglich empfohlenen Sodamengen für das Applikationsbad um fast eine Zehnerpotenz zu hoch lagen.

Das nächste Teilziel bestand in der Suche nach einem bequemen funktionellen Zusammenhang zwischen der Produktkonzentration im Applikationsbad und der Produktmenge, die von der Gewebbahn beim Durchlauf aufgenommen wird. Damit sollte auch die wichtige Frage beantwortet werden, in welchen Grenzen Konzentrationschwankungen des Applikationsbades, mit denen unter Produktionsbedingungen stets gerechnet werden muß, auf die vom Material aufgenommene Wofafix KDS-Menge durchschlagen und sich im Nachbehandlungseffekt auswirken.

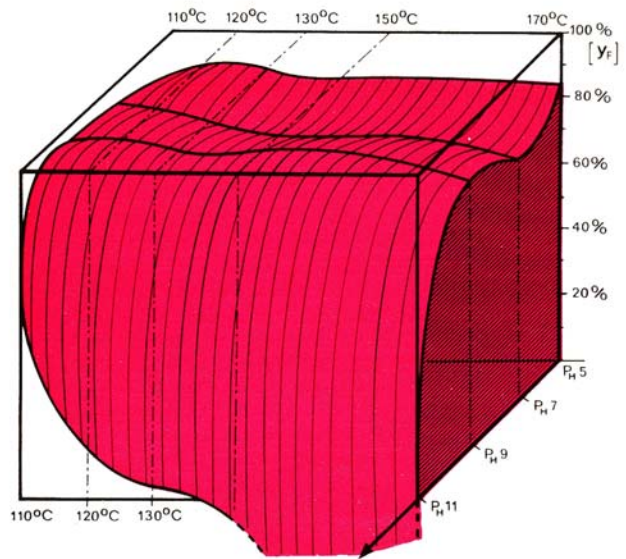
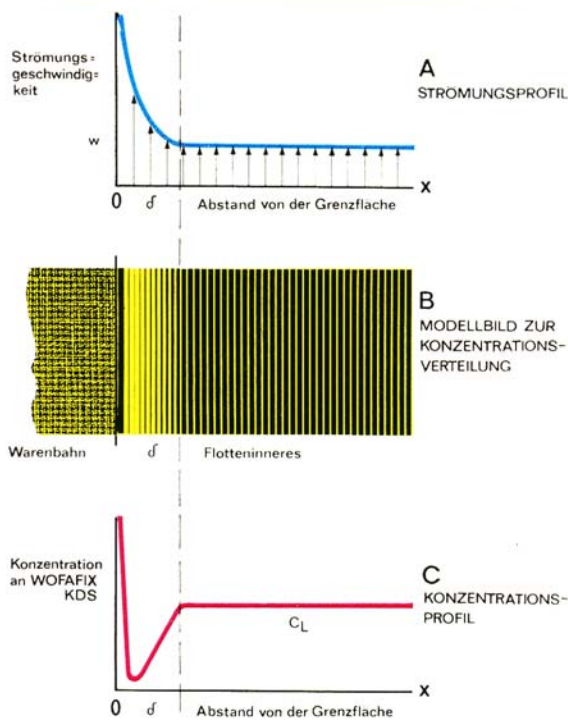
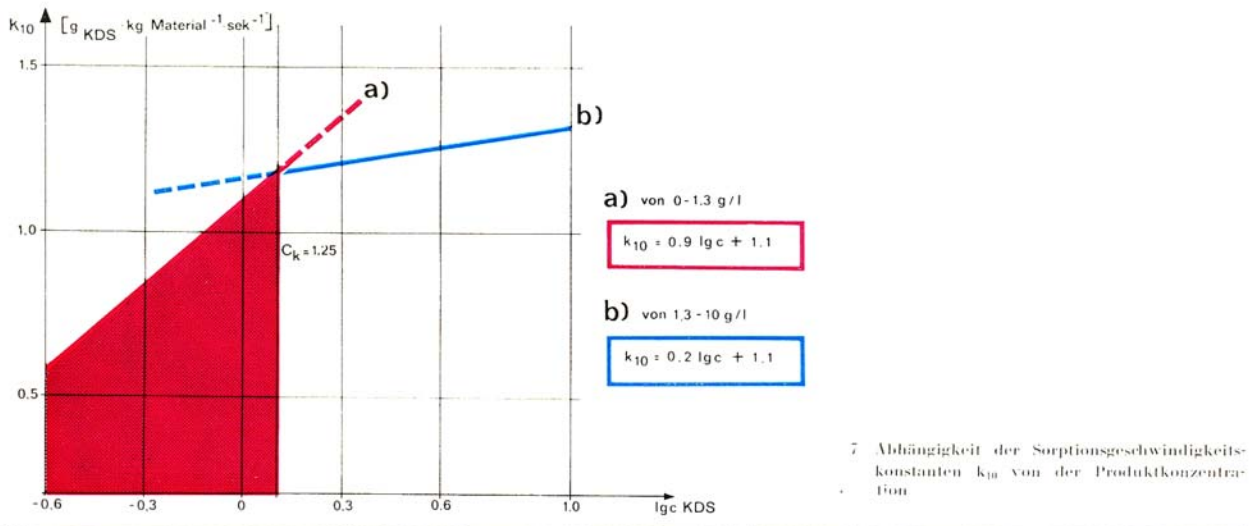
Die durch das Material aus dem Applikationsbad abtransportierte Produktmenge mußte sich aus zwei Anteilen zusammensetzen:

- aus dem während der Passage aktiv adsorbierten, d. h. substantiv aufziehenden Anteil und
- einem weiteren Teil, der in der vom Gewebe mechanisch ausgetragenen Applikationsflotte enthalten ist.

Der erste Betrag ließ sich näherungsweise durch Laborversuche ermitteln. Gefärbte Gewebeproben bekannter Masse wurden dazu verschiedene Zeiten in Applikationsflotten definierter Wofafix KDS-Konzentration behandelt, mit 100% Abquetscheffekt abgequetscht, zweimal in einem bestimmten Volumen destillierten Wassers kurz gespült und jeweils wieder abgequetscht. Rest- und Spülflotten wurden vereinigt und die darin enthaltene Produktmenge über UV-Extinktionsmessungen bestimmt.

Der Einfachheit halber wurde der wichtigste Teil der erhaltenen kinetischen Sorptionskurven durch Geraden ersetzt, die im Koordinatenursprung beginnen und beim Sorptionswert nach 10 s enden. Die Zeit von 10 s entspricht etwa der mittleren Verweilzeit der Warenbahn in einer Rollenkuhle bei den in der Praxis häufigsten Arbeitsgeschwindigkeiten zwischen 40 und 70 m/min.

Der Anstieg dieser Geraden wurde als Geschwindigkeitskonstante der Produktsorption bezeichnet und hat die Dimension  $g_{\text{Wofafix KDS}} \cdot \text{kg Material}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Mit dem  $k_{10}$  Wert kann natürlich nicht mehr bei längeren Kontaktzeiten gerechnet werden, wie sie bei diskontinuierlichen Nachbehandlungen auftreten. Aber auch hier reicht es im Prinzip aus, wenn nur das Intervall bis 10 s berücksichtigt wird, da nach dieser Zeit bereits 70 bis 80% des Gleichgewichtssorptionswertes erreicht sind.



8 Verhältnisse im grenzflächen nahen Bereich bei der Passage des Applikationsbades  
 9 Einfluß des End-pH-Wertes auf den Fixiergrad bei nachfolgenden Kontakthitzbehandlungen

Mit befriedigender Übereinstimmung ließen sich weiter lineare Abhängigkeiten zwischen den  $k_{10}$ -Werten und den Logarithmen der Produktkonzentration im Applikationsbad formulieren. Hierbei ergab sich die interessante Feststellung, daß die  $k_{10}$ -Werten bis zu Einsatzkonzentrationen um 1,3 g/l Wofafix KDS verhältnismäßig stark, oberhalb davon nur noch schwach konzentrationsabhängig sind. Für das erste Konzentrationsintervall gilt mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 10\%$

$$k_{10} = 0,9 \lg c_{KDS} + 1,1 \quad (2a)$$

und für Konzentrationen über 1,3 g/l

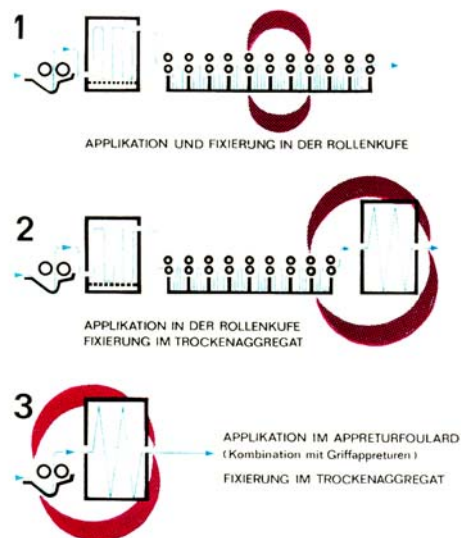
$$k_{10} = 0,2 \lg c_{KDS} + 1,1 \quad (2b)$$

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten beträgt hier etwa  $\pm 5\%$ .

Aus diesen Resultaten, die im Bild 7 graphisch dargestellt sind, leitete sich eine sehr wichtige technologische Schlußfolgerung ab: Solange man dafür Sorge trägt, daß die Produktkonzentration nicht unter den sehr niedrigen, kritischen Wert von 1,3 g/l absinkt, besitzt das Applikationsbad gegenüber Konzentrationschwankungen weitgehende Stabilität und Puffereigenschaften.

Da die substantive Produktaufnahme die entscheidende Rolle für den Nachbehandlungseffekt spielt, muß das durch das Produkt ausgetragene Hilfsmittel nicht unbedingt kontinuierlich ergänzt, sondern kann bei ungünstigen technischen

Voraussetzungen auch periodisch nachgegeben werden.



10 Technologische Varianten bei der kontinuierlichen Nachbehandlung mit WOFAFIX KDS

Die Produktabführung- durch Substantivität läßt sich unter Berücksichtigung der Formel (2) durch die Beziehung

$$m_S = k_{10} \cdot t_v \cdot M_1 \cdot \omega \cdot t \tag{3}$$

- $m_S$  Produktaustrag durch Substantivität
  - $t_v$  Verweilzeit der Ware im Applikationsbad in s
  - $M_1$  Masse des laufenden Meters in kg
  - $\omega$  Warengeschwindigkeit in m/min
  - $t$  Warenlaufzeit in min
- approximativ berechnen.

Problematisch, weil nicht im Laborversuch erfassbar, war die Ermittlung des mechanisch ausgetragenen Produktanteils. Hier mußte zunächst rein rechnerisch vorgegangen werden, wobei der Rechnung folgende Vorstellung zu Grunde lag: Die Warenbahn passiert nach dem letzten Spülbad ein Quetschwerk und schleppt ein Volumen  $V_{E,t}$  Spülflotte in das Applikationsbad ein, das sich mit diesem vollständig vermischt. Sie verläßt das Applikationsbad mit einem Volumen  $V_{A,t}$  Applikationsflotte der dort momentan, d. h. nach der Verdünnung mit dem Spülwasser vorliegenden Produktkonzentration beladen. Eine unvollständige Vermischung von Spül- und Applikationsflotte ist dann durch einen Faktor zu berücksichtigen, der den Charakter eines Austauschwirkungsgrades besitzt und nur im Praxisversuch am konkreten Aggregat bestimmt werden kann. Er hängt u. a. von der Produktkonzentration und den von der Konstruktion der Rollenkuße beeinflussten hydrodynamischen Verhältnissen in der Stoffaustauschzone des Materials ab. Damit ergab sich der Ansatz

$$m_A = f \left[ m_o - \frac{m_o(V_o - \Delta V)}{V_o + V_{E,t}} \right] \tag{4}$$

mit

$$V_{E,t} = \frac{\omega \cdot t \cdot M_1 \cdot q_E}{100 \cdot \rho_{sp}} \tag{4a} \quad V_{A,t} = \frac{\omega \cdot t \cdot M_1 \cdot q_E}{100 \cdot \rho_{app}} \tag{4b}$$

und

$$\Delta V = V_{A,t} - V_{E,t} = \frac{\omega \cdot t \cdot M_1}{100} \left( \frac{q_A}{\rho_{app}} - q_E \right) \tag{4c}$$

da  $\rho_{sp} \approx 1$  ist

- $m_A$  mechanisch ausgetragenes Produkt
- $f$  Austauschwirkungsgrad
- $V_o$  Volumen des Applikationsbades in l
- $m_o$  Produktmenge im Applikationsbad in kg
- $V_{E,t}$  Volumen an eingetragener Spülflotte in l
- $V_{A,t}$  Volumen an ausgetragener Applikationsflotte in l
- $q_E, q_A$  Abquetscheffekt am Eingang bzw. Ausgang des Applikationsbades
- $\rho_{sp}, \rho_{app}$  Dichten von Spül- bzw. Applikationsflotte in kg/l

Für die Erreichung stationärer Verhältnisse im kontinuierlich durchlaufenen Applikationsbad muß im statistischen Mittel gelten

$$m_S + m_A + m_N = 0 \tag{5}$$

d. h. die substantiv und mechanisch bedingten Produktverluste müssen durch Nachsatz ausgeglichen werden. Am bequemsten erreicht man das durch eine Druckdifferenz der Quetschwerke am Eingang und Ausgang des Applikationsbades und hält den Flottenstand durch kontinuierliche Ergänzung des abtransportierten Flottenvolumens  $\Delta V$  konstant. Die erforderliche Nachsatzkonzentration ergibt sich in diesem Falle zu

$$c_N = \frac{m_N}{\Delta V} \tag{6}$$

$c_N$  Nachsatzkonzentration

Gestattet die Konstruktion der Rollenkußen keine definierte Abquetschdruckdifferenz, wie man das an Kontinuumanlagen älterer Bauart antrifft, oder besteht nicht die Möglichkeit des kontinuierlichen Nachlaufes über Hochbehälter bzw. Dosierpumpen, dann kann der Produktverlust aufgrund der

günstigen Sorptionseigenschaften von Wofafix KDS auch periodisch ausgeglichen werden. Man setzt dann das unverdünnte Produkt etwa nach jeweils 10 min manuell nach.

In Praxisversuchen konnten die Formeln (3) und (4) recht gut bestätigt werden, besonders bei Produktkonzentrationen um oder über 20 g/l. Bei niedrigeren Konzentrationen verarmt das Applikationsbad langsamer, was formelmäßig in einer Abnahme des Austauschfaktors  $f$  zum Ausdruck kommt. An einer Textima-Kontinuumfärbearbeitung ergaben sich z. B. folgende Werte: Badkonzentration an

Wofafix KDS in g/l	20,0	14,0	11,3	8,6	7,7
Allaustauschfaktor $f$	0,9	0,82	0,53	0,33	0,19

Unterhalb einer effektiven Badkonzentration von etwa 15 g/l Wofafix KDS fällt der Austauschfaktor rapide ab, ohne daß ein einfacher funktioneller Zusammenhang zur Konzentrationsänderung erkennbar ist.

Die hydrodynamischen Verhältnisse, die für Stoffaustauschprozesse im grenzflächennahen Bereich der Warenbahn eine maßgebende Rolle spielen, sind unter Praxisbedingungen sehr schwer zu erfassen. Hier besteht noch ein interessantes Feld für eine verfahrenstechnisch orientierte Forschung. Vielversprechende Versuche, die bereits zu vergleichbaren Problemen auf dem Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik vorliegenden Ansätze und Lösungen auf Prozesse der Textilveredlung zu übertragen, sind in neuerer Zeit von Kretschmer unternommen worden /17/. Auf diesem Wege kommt man wahrscheinlich zur wesentlich effektiveren Gestaltung zahlreicher Spül- und Applikationsprozesse. Für den vorliegenden Fall sollen einige Bemerkungen genügen.

Im Bild 8 sind die für den Produktübergang aus der Flotte wesentlichsten Vorgänge illustriert. Im obersten Teil wird das schematische Strömungsprofil der Flotte als Funktion des Abstandes von der Wasseroberfläche gezeigt. Man denkt sich dabei die Flotte als Paket dünner, aufeinander abgleitender Schichten. Infolge der wirkenden Grenzflächenkräfte bewegt sich die unmittelbar am Textilgut anliegende Flottenschicht praktisch mit der Warengeschwindigkeit. Die jeweils etwas entfernteren Schichten werden in Warenrichtung beschleunigt und in Richtung Badinneres durch die Trägheitskräfte der ursprünglich ruhenden Flotte abgebremst. Im Laufe der Zeit erfolgt eine zunehmende Verwirbelung der Applikationsflotte. Es stellen sich dort im Durchschnitt konstante Strömungsgeschwindigkeiten mit räumlich sehr unterschiedlichen Strömungsrichtungen ein. Das führt zur wirksamen Durchmischung des Applikationsbades und zum schnellen Ausgleich örtlicher Konzentrationsunterschiede. Anders liegen die Verhältnisse in Grenzflächennähe, wo die Flottenschichten durch die Reibungskräfte gezwungen werden, sich weitgehend parallel zur Warenbahn zu bewegen. Dieser Übergangsbereich, in dem die Strömungsgeschwindigkeit von der Warenbahngeschwindigkeit auf den Durchschnittswert der freien, vorwiegend turbulenten Strömung im Flotteninneren abfällt, bezeichnet man als adhärierende, laminaire oder Nernstsche Grenzschicht. Der Stofftransport durch diese Grenzschicht kann nur durch molekularen Platzwechsel quer zur Strömungsrichtung, d. h. nur durch Diffusion erfolgen. Gelangt schließlich das kationaktive Produkt auf einige 10 Å an die Substratoberfläche heran, dann wird es unter der beschleunigenden Wirkung des im alkalischen pH-Bereich negativen Zeta-Potentialfeldes sehr schnell adsorbiert. Da die Adsorption aber mit wesentlich höherer Geschwindigkeit abläuft, als die Nachlieferung neuen Produktes durch die adhärierende Grenzschicht aus dem Flotteninneren erfolgen kann, fällt die Produktkonzentration in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche auf ihren Minimalwert, den man aus dem Verteilungskoeffizienten bei sehr niedrigen Produktangeboten abschätzen kann. Im unteren Teil des Bildes 8 wird das an Hand des Konzentrationsprofils ausgedrückt. Das Konzentrationsgefälle innerhalb der Grenzschicht bildet die Triebkraft des Ausgleichvorganges durch Diffusion. Für den geschwindigkeitslimitierenden Diffusionsschritt des Sorptionsprozesses kann man das 1. Ficksche Gesetz in der Form

$$\frac{dc}{dt} = F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot (c_{KDS} - c_{min}) \tag{6}$$

$F$	Austauschfläche zwischen Flotte und Textilgut
$D$	Diffusionskoeffizient von Wofafix KDS (in der Größenordnung von $10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s)
$\delta$	Dicke der adhärierenden Grenzschicht in cm
$c_{KDS}$	Produktkonzentration im Applikationsbad in g/l
$c_{min}$	Minimalwert der Produktkonzentration in Grenzflächennähe (im Anfangsstadium der Adsorption unter $1 \cdot 10^{-3}$ g/l)

verwenden. Daraus läßt sich unmittelbar die Bedeutung der Grenzschichtdicke für die Gesamtgeschwindigkeit des Stoffüberganges erkennen. Der Wert für  $\delta$  ist nicht direkt zu ermitteln, sondern kann nur aus hydrodynamischen und kinetischen Messungen abgegrenzt werden. Man nimmt an, daß er bei den in konventionellen Färbeaggregaten auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  cm liegt. Möglicherweise wird die Größenordnung von  $10^{-3}$  cm für die Grenzschichtdicke in Kontinuanlagen im Umschlingungsbereich der Leitwalzen noch unterschritten, da hier der anliegende Flottenfilm von der Unterseite her mit Antriebsdrücken bis 200 kpcm<sup>-2</sup> durch das Material hindurchgepreßt wird. Die hieraus resultierenden hohen Beschleunigungswerte für die Materialdurchströmung dürften eine der wesentlichsten Ursachen für die Intensivierung der Stoffaustauschvorgänge in Kontinuanlagen gegenüber diskontinuierlich arbeitenden Aggregaten sein.

### 3.5. Einfluß der technologischen Folgeprozesse auf den Behandlungseffekt

Im Rahmen der Standardtechnologie folgt unmittelbar auf die Passage des Applikationsbades der Fixierprozeß in zwei auf Kochtemperatur gehaltenen Rollenkufern. Entsprechende Versuche hatten den Beweis erbracht, daß die Ausdehnung der Fixierdauer bei Kochtemperatur über 20 s hinaus – das entspricht etwa der mittleren Verweilzeit in zwei hintereinandergeschalteten Rollenkufern – keinen wesentlichen Fortschritt mehr bringt. Wenn es die Bauart der Kufen zuläßt, arbeitet man zweckmäßig mit geringem Flottenstand, um etwa die Verhältnisse eines Dämpfers zu erreichen. Kondensierender Naßdampf kann wesentlich höhere Wärmemengen auf die Warenbahn übertragen, als das eine Passage durch die kochende Flotte ermöglicht. Erwartungsgemäß hängt der Fixiergrad bei gleicher Produktaufnahme vom pH-Wert an der Warenbahn zum Zeitpunkt der Fixierung ab. Optimale Verhältnisse werden bei pH10 erreicht, der durch einmalige Zugabe von 1 g/l Soda zum ersten Fixierbad mit genügender Sicherheit eingestellt wird. Bei Beachtung dieser Richtwerte stellt sich auch die Fixierung als unkritische Prozeßstufe dar. An dieser Stelle erhebt sich die Frage, welche Produktaufnahme – optimale Fixierbedingungen vorausgesetzt – welchem Fixiergrad entspricht und wie Fixiergrad und Waschechtheitsnote funktionell zusammenhängen. Auf diese Fragestellung läßt sich leider z. Z. noch keine allgemeingültige Antwort geben, denn hier spielt das individuell recht verschiedene Verhalten der Farbstoffe herein. Im Einzelfall sind solche Zusammenhänge natürlich herstellbar. So wurde z. B. für den Farbstoff Schwefeldirektblau B im Intervall von 6,0 bis 14,2 g Wofafix KDS · kg Material<sup>-1</sup> ein nahezu linearer Kurvenanteil gefunden, der durch die Beziehung

$$y_F = 6,8 C_{KDS}$$

$C_{KDS}$  Sorptionswert in g/kg Material<sup>-1</sup>

wiedergegeben werden kann.

Beim gleichen Farbstoff korrespondierten die Fixiergrade  $y_F$  mit den Echtheitsnoten für die Wäsche C (95°C) bei einer größeren Probenzahl wie in Tafel 2 dargestellt.

Welche Unsicherheiten in diese Gegenüberstellung durch die Echtheitsprüfung hereinkommen, geht aus dem an früherer Stelle Gesagten hervor.

Abschließend noch einige Bemerkungen über den Einfluß des End-pH-Wertes am Material auf den Fixiergrad bei nachfolgenden Kontaktthermbehandlungen, wie sie im Textilfinish üblich sind (krumpfarme Ausrüstung u. ä.). Schwierigkeiten auf diesem Gebiet bildeten den Anlaß der erneuten Untersuchungen über die alkylierende Nachbehandlung von Schwefelfärbungen mit Wofafix KDS.

Dazu wurden Schwefelfärbungen im Ausziehverfahren mit Produkt gesättigt, bei optimalen Bedingungen fixiert und auf definierte pH-Werte eingestellt. Die so vorbereiteten Färbungen wurden auf einen den Praxisverhältnissen entsprechenden Restfeuchtegehalt gebracht und der Kontaktthermbehandlung im Fixotest-Gerät bei variierten Zeiten und Temperaturen vorgelegt. Bild 9 zeigt als instruktives Beispiel den Einfluß von End-pH-Wert und Kontakttemperatur auf den Fixiergrad 5%iger Schwefeldirektblau B-Färbungen nach einer thermischen Belastung von 5 min.

Tafel 2

Fixiergrad $y_F$ (%)	Echtheitscode (Anbluten des Begleitmaterials)
0 bis 60	2
60 bis 85	3
Über 85	4

Die Grundfläche des von Koordinatenabschnitten gebildeten Würfels entspricht dem Niveau der unbehandelten (nicht alkylierten) Ausgangsfärbung, die Deckfläche einer 100%igen Fixierung. Neben mehreren lokalen Optimalgebieten im Bereich der dargestellten Funktionsfläche fällt besonders der markante Absturz des Fixiergrades bei starker Restalkalität und höheren Kontakttemperaturen auf, der oberhalb von 130 °C weit unter das Echtheitsniveau der unbehandelten Färbung führt<sup>10</sup>). Die Erklärung für das Phänomen des Echtheitseinbruches ergibt sich aus dem Reaktionsschema des Bildes 6. Bei ungenügender Spülintensität am Ausgang der Kontinuanlage und den hohen Sodamengen, die die ursprüngliche Applikationsempfehlung vorsah, konnten solche Kalamitäten in der Praxis vorkommen.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Am Beispiel der nachträglichen Modifizierung (Alkylierung) von Schwefelfarbstoffen wurde versucht, die Problematik einer Verfahrensentwicklung darzustellen. Trotz des speziellen Betrachtungsgebietes lassen sich einige allgemeinere Momente herausarbeiten. Im Frühstadium der beschriebenen Entwicklung herrschte ein im wesentlichen empirisches Herangehen an technologische Problemstellungen vor. Bestimmte Orientierungshilfen gab das qualitativ-heuristische Funktionsmodell der neuen Alkylierungskomponente Wofafix KDS, in dem das während der Laborerprobungsphase gesammelte Erfahrungsmaterial verdichtet vorlag. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Bewertung der verschiedenen Einsatzvarianten ausschließlich über Echtheitsprüfungen, deren Unschärfbereich nur Grobausagen gestattete. Überhaupt ermöglichte das noch wenig entwickelte methodische Instrumentarium keine quantitative Präzisierung der technologischen Teilvorgänge. Die Forschungsarbeiten fanden ihren vorläufigen Abschluß in der Festlegung einer produktionssicheren Applikationstechnologie im Kontinuumverfahren. Kennzeichnend für den erreichten Grad der Verfahrensbeherrschung war die starre Bindung an die erprobten Parameter der Standardtechnologie. Wesentliche Abweichungen hiervon enthielten ein schwer kalkulierbares Risiko und mußten möglichst vermieden werden.

Eine unerwartet auftretende Problemsituation, für deren Klärung die vorhandenen Kenntnisse nicht ausreichten, zwang zur erneuten Untersuchung des Applikationsprozesses. Zunächst mußten differenziertere Untersuchungsmethoden mit quantitativer Bewertungsmöglichkeit gefunden werden. Die erarbeitete Methode zur Bestimmung des erreichten Fixiergrades der Schwefelfärbung und die exakte Ermittlung der Produktkonzentration über UV-Extinktionsmessungen bildeten die prinzipiellen Voraussetzungen für einen qualitativen Erkenntnisfortschritt. Nun erst gelang es, die bisherigen Modellvorstellungen über den Applikationsprozeß zu überprüfen und mit quantitativen Daten zu unterlegen. Im Laufe der Untersuchungen ergaben sich einige überraschende Resultate, die zeigten, daß die im Rahmen der ursprünglichen Applikationsempfehlung fixierten Angaben für die Prozeßparameter z. T. beträchtlich vom optimalen Arbeitsgebiet entfernt lagen. Der Prozeß wurde insgesamt durchsichtiger, einige wesentliche Zusammenhänge ließen sich in Form operativ nutzbarer Funktionalbeziehungen darstellen.

<sup>10</sup> Das Auftreten "negativer Fixiergrade" resultiert aus der verwendeten Definition des Fixiergrades, als dessen Bezugsbasis die Löslichkeitseigenschaften des normal reoxydierten und weitgehend intakten Farbstoffpolymers dienen. Bei der durch (OH)-Ionen vermittelten thermischen Zersetzung des ebenfalls polymeren Farbstoffthioäthers entstehen kleinemolekulare Spaltstücke mit wesentlich höherer Löslichkeit in wäßrigen DMF-Gemischen.



An die Stelle der früheren engen Bindung an die erprobte Standardtechnologie trat eine weitgehende technologische Flexibilität, wobei die gewonnenen Einsichten auch unter sehr verschiedenen technisch-technologischen Bedingungen sofort eine weitgehende Annäherung an das jeweilige Optimalregime ermöglichen.

Im Bild 10 soll abschließend gezeigt werden, wie sich der technologische Spielraum für die kontinuierliche Alkylierung von Schwefelfärbungen mit Wofafix KDS erweiterte.

Hier stehen zunächst drei Varianten zur Auswahl:

Variante 1 ist die optimierte "Standardtechnologie" mit Applikation und unmittelbar folgender Fixierung in der Mitte der Rollenkufenstraße. Voraussetzung für ihre Realisierung ist eine Mindestanzahl von 8 Rollenkufen und genügend hohe Spülintensität innerhalb der dem Applikationsbad vorausgehenden Abteile.

Variante 2 sieht die Produktapplikation am Ausgang der Rollenkufenstraße mit zeitlich verschobener Fixierung im Verlaufe des nachgeschalteten Trocknungsprozesses vor. Diese Technologie ist besonders dann erfolgreich, wenn aufgrund mangelhafter Spülintensität die Mehrzahl der Anteile durch den Spülprozess blockiert ist oder die Rollenkufenstraße überhaupt zu kurz ist. Sie wird ermöglicht durch den geringen Alkalibedarf der Alkylierungsreaktion und die hohe Substantivität von Wofafix KDS. Da im letzten Anteil der Rollenkufenstraße erfahrungsgemäß Einrichtungen zum kontinuierlichen Nachlauf fehlen, wird das Produkt periodisch von Hand nachgegeben.

Variante 3 sieht die Applikation von Wofafix KDS auf dem Appreturfoulard in Kombination mit Griffappreturen vor. Die Fixierung findet im Trockenaggregat statt. Als angenehme Nebenwirkung resultiert oftmals eine erhöhte Appreturpemanenz. Trotzdem ist diese Variante nur bedingt zu empfehlen, da die Alkylierungsreaktion aufgrund der schon weit fortgeschrittenen Farbstoffreoxydation weniger vollständig verläuft als bei den vorhergehenden Varianten.

Mit der Aufzählung dieser drei Varianten ist das technologische Repertoire bei weitem noch nicht erschöpft. Im halb und diskontinuierlichen Bereich ergeben sich noch interessante Möglichkeiten, die allerdings bedeutungsmäßig hinter den Kontinuetchnologien zurückstehen. Auch hier ruht die Festlegung der Applikationstechnologie auf den gewonnenen Daten und Erkenntnissen, die ein verfahrenssicheres, rationelles und den gegebenen technischen Voraussetzungen angepaßtes Arbeiten gestalten.

Die Autoren bedanken sich bei allen Kolleginnen und Kollegen, die an der vorliegenden Arbeit beteiligt waren. In diesem Zusammenhang sind besonders Frau *Lydia Wehner* und Frau *Jutta Dietrich* für die gewissenhafte Ausführung eines großen Teiles der Experimentalarbeiten zu nennen.

#### Literatur

- /1/ *Heid, Ch.; Holoubek, K.; Klein, R.*: Melliand Textilber. 54(1973) S. 1314-1327
- /2/ *Zerweck, W.; Ritter, H.; Schubert, M.*: Angew. Chem. 60 (1948) 141-147.
- /3/ *Pleisteiner, H.; Schück, P.*: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Verlag Urban & Schwarzenberg 1964. München/Berlin: 3. Aufl., Bd. 15, S. 558-566.
- /4/ *Schaeffer, A.*: Melliand Textilber. 30 (1949) S. 111-115.
- /5/ *Rath, H.*: Melliand Textilber. 38 (1957) S. 927-932; S. 1166-1171; S. 1290 1295; S. 1406-1410
- /6/ *Rath, H.*: BRD-Patent 907 643, 929 963, 952 619.
- /7/ *Bredereck, K.; Rath, H.; Rieckert, H.*: BRD-Patent 1264 387, 1265 701
- /8/ *Kohl, Ch.; Schütz, K.; Meyer, A.; Trosken, O.; Heid, Ch.*: BRD-Patent 1151 241.
- /9/ *Träskén, O.; Heid, Ch.*: BRD-Patent 1221 607.
- /10/ *Heid, Ch.*: BRD-Patent 1240 499.
- /11/ *Schreiner, G.; Wohlfarth, C.*: DDR-Patent 61 549.
- /12/ *Schreiner, G.*: Schweizer-Patent 495 466, DDR-Patent 67 092, 77 193.
- /13/ *Cassella Farbwerke*: Firmenschrift 9.660877.
- /14/ *Heid, Ch.*: Melliand Textilber. 52 (1971) S. 199-202.
- /15/ *Schreiner, G.*: Verfahren zur nachträglichen Modifizierung von Schwefel farbstoffen. Dt. Textiltechn. 19 (1969) 2, 91-96.
- /16/ *VEB Chemiekombinat, Bitterfeld*: Wolfener Winke (1970) 1, S. 5.
- /17/ *Kretschmer, A.*: Melliand Textilber, 48 (1967) 934-939; 53 (1972) 67-79; Textil-Industrie 72 (1970) S. 2-7; Textil-Praxis 27 (1972) 307, 364-365. S. 422-424, S. 490-492

DTA 5713