

Dyestuffs and Intermolecular Forces (The dyestuff and his matrix: supramolecular effects)

Chimia 48 (1994) 508-511
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

Aktuelle Aspekte beim Reaktivfärben von Baumwolle

Werner Russ*

1. Einführung

Baumwolle ist die bedeutendste natürliche Faser und weist neben Polyester die höchsten Zuwachsraten auf (Fig. 1).

Von den Farbstoffen, die gegenwärtig zum Färben von Baumwolle verwendet werden, zeigen die Reaktivfarbstoffe mit das grösste Wachstumspotential. Sie stellen weltweit die wertmässig bedeutendste

Farbstoffklasse dar mit einem Gesamtvolumen von ca. DM 4 Mrd und einer Menge von ca. 95-100 000 t/a (ca. 17% der Farbstoffe für Cellulose) (Fig. 2).

Die Gründe für diese Popularität liegen in ihrem sehr breiten Nuancenspektrum zusammen mit den sehr guten Nassechtheiten.

Seit Jahren ist die durchschnittliche Grösse der zu färbenden Partien rückläu-

fig, was dem diskontinuierlichen Ausziehverfahren besonders entgegenkommt. Die Marktsegmentierung nach den wichtigsten Applikations-Verfahren verdeutlicht dies (Fig. 3).

Mit etwa 50% ist das Ausziehverfahren das bedeutendste Verfahren vor Klotzverfahren und Druck mit je 20% sowie kontinuierlichen Verfahren mit 10%.

Neben allen Erfolgen gilt es jedoch auch die systemimmanenten Probleme des Färbens mit Reaktivfarbstoffen im Auge zu behalten, die in ungeahntem Masse an Bedeutung gewinnen könnten. Hier wäre anzuführen die Notwendigkeit zur Ver-

*Korrespondenz: Dr. Werner Russ
Hoechst AG
F&E Textilfarbstoffe TI
G 834
D-65926 Frankfurt am Main

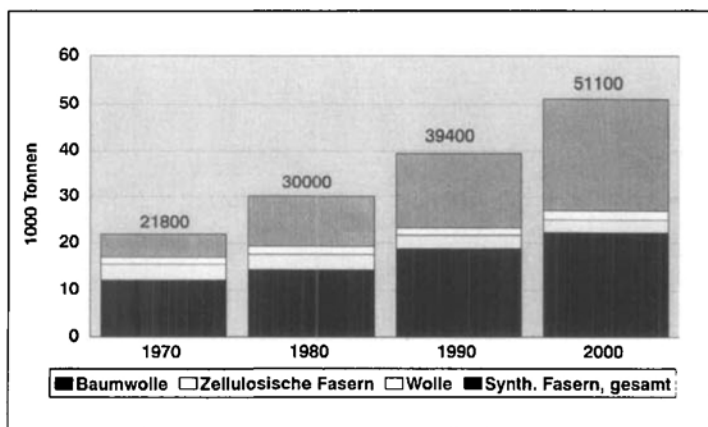


Fig. 1. Welt-Faserverbrauch 1970-2000

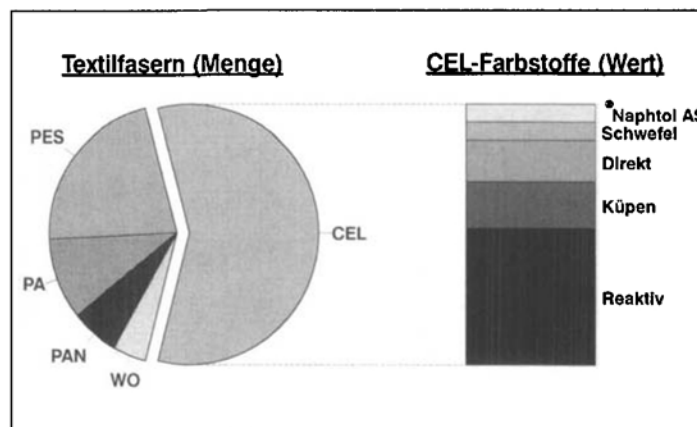


Fig. 2. Marktbedeutung Reaktivfarbstoffe (Welt)

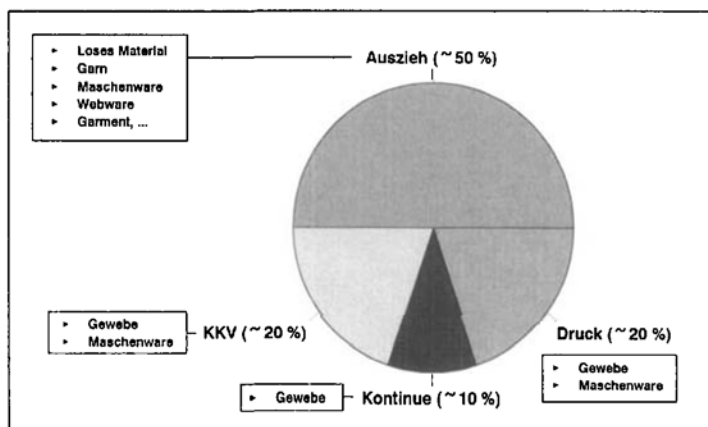


Fig. 3. Reaktivfarbstoff-Absatz nach Verfahren (Welt)

1000 g Baumwolle		1016 g gefärbte Baumwolle	
Hilfsstoffe		Abwasser	
▶ 20 g Farbstoff	▶ 10 l Wasser	▶ 4 g Farbstoff-Hydrolysat	▶ 10 l Wasser
▶ 560 g Salze	▶ x l Wasser für Wäsche	▶ 560 g Salze	▶ x l Waschwasser

Fig. 4. Bilanz einer 2% Färbung, FV 1:10

► Umsatz Reaktiv-Farbstoffe	90	T t Farbstoff
► davon 50 % AZV	45	T t Farbstoff
► bei Farbtiefe von 3 %	1.5	Mio t BW
► FV 1:10	15	Mio t Wasser
► Natriumchlorid 80 g/l	1.2	Mio t Salz
► Soda 20 g/l	0.35	Mio t Salz
Summe:	1.6	Mio t Salz

Fig. 5. Mengenbetrachtung zur Reaktivfärberei

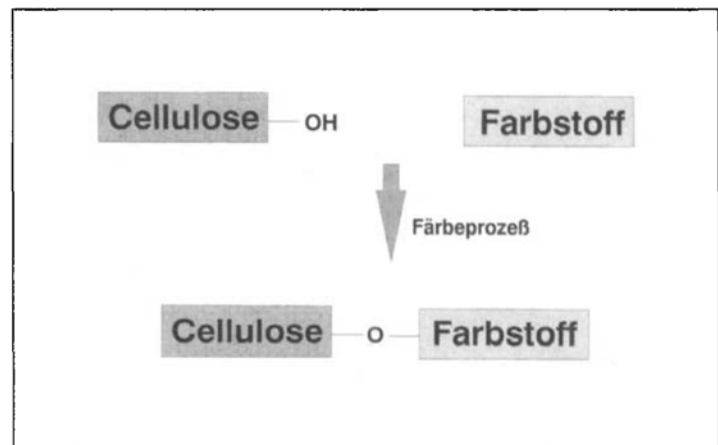


Fig. 6. Reaktionsschema einer Reaktiv-Färbung

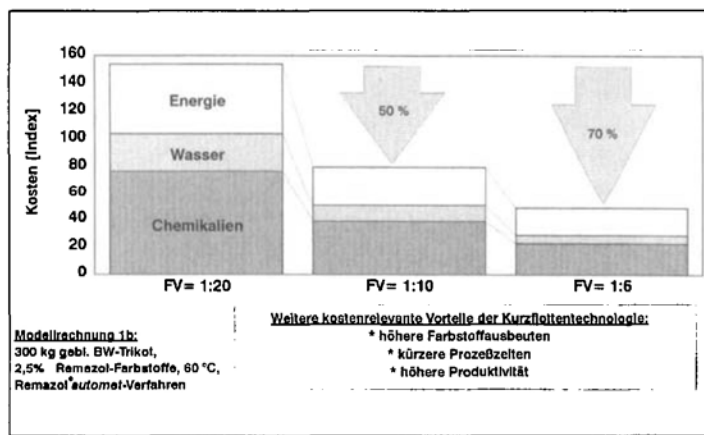


Fig. 7. Trend: Kurzflottentechnologie

The diagram shows two types of dye molecules: 'Typ 1' with a Chromophor, a Brücke (bridge), and an Anker (anchor); and 'Typ 2' with a Chromophor and an Anker. Below is a table comparing their properties.

	Typ 2	
	Chromophor	Anker
Farbton	x	
molare Farbstärke	x	
Farbaufbau	x	x
Substantivität, Diffusion, Auswaschverhalten	x	x
Reaktivität		x
Fixierausbeute	x	x
Egalität	x	x
Lichtechtheit	x	
Säurestabilität	(x)	x
Alkalstabilität	(x)	x
Reduktion/Oxidation	x	x
Metall	x	
AOX	x	x
CSB	x	x
Farbstoffpreis	x	x

Fig. 8. Abhängigkeit der Farbstoffeigenschaften von Molekülteilen

wendung hoher Salzkonzentrationen und der nur moderaten Farbstoffnutzung von 50–90% in Abhängigkeit von den Rahmenbedingungen wie der Applikationsmethode, der Farbtiefe und des Farbstofftyps selbst.

Ein Blick auf die Massenbilanz eines typischen Färberezeptes verdeutlicht dies (Fig. 4).

Überträgt man die aus Fig. 4 gewonnenen Erkenntnisse auf beispielsweise die zu berücksichtigenden Salzfrachten – um nur einen der regional sehr unterschiedlich reglementierten Faktoren zu nennen – ist die Bedeutsamkeit des 'Ökologie'-Erfolgsfaktors besser zu gewichten (Fig. 5).

Zur besseren Vorstellung: Die Menge von 1,6 Mio. t Salz entspricht der Länge eines Güterzuges von Hamburg bis München!

2. Lösungsansätze

Betrachten wir uns das Schema der Umsetzung von Cellulose mit Reaktivfarbstoffen (Fig. 6), so wird ersichtlich, wie eine verbesserte Kontrolle und Ausbeute beim Färbeprozess möglich ist:

a) durch Optimierung des Färbeprozesses,

b) durch gezielte Entwicklung neuer Farbstoffe,
c) durch die Modifizierung (Aktivierung) der Cellulose.

2.1. Optimierung des Färbeprozesses

Hierunter sind Entwicklungen auf der maschinentechnischen Seite neben der Optimierung der eigentlichen Färberezepte zu verstehen. Insbesondere die erfolgreiche Entwicklung der Maschinenhersteller ermöglicht es, kurze Flottenverhältnisse (essentiell für hohe Fixieraten), gute Laufeigenschaften der Ware in der Maschine auch bei möglichst niedrigen Temperaturen (entscheidend für das Warenbild bzw. Fixierwert und Salzbedarf) und eine weitgehende Automatisierung (wesentlich für die Wirtschaftlichkeit) zu realisieren.

Das Kosten-Einsparpotential durch Verwendung von Kurzflottentechnologie ist aus Fig. 7 zu ersehen.

2.2. Neue optimierte Farbstoffe

In Fig. 8 sind wichtige Anforderungen an Reaktivfarbstoffe zusammengestellt. Sie zeigt welcher Baustein eines Farbstoffes – Anker oder Chromophor – massgeblich für den Erfüllungsgrad der gestellten Anforderungen ist. Es handelt sich hierbei um eine vereinfachende Darstellung.

2.2.1. Verbesserte Anker

Die hohe Salzmenge ist wie bereits erwähnt ein Problempunkt. Die erforderlichen Mengen stellen ausserdem für den Färber einen nicht unbedeutenden Kostenfaktor dar. Die Fixierausbeute ist ebenfalls ein wichtiges Argument, da sie einerseits in die Farbstoffkosten und andererseits bei der Farbigekeit der Abwässer in die Betrachtung eingeht.

Die Fixierausbeute kann bei gegebenem chromophoren System nur durch einen besser fixierenden Anker oder durch die Einführung mehrerer Ankersysteme erhöht werden. Die Ausbeuteverbesserung hängt ganz entscheidend von Art und Reaktivität sowie der Stellung der Ankergruppen im Molekül ab (Fig. 9).

Fig. 10 veranschaulicht durch Zahlenwerte das Verbesserungspotential der Fixierausbeute durch möglichst geeignete Kombination zweier oder mehrerer Ankergruppen. Jede Erhöhung des Molekulargewichtes durch zusätzliche Anker erniedrigt die molare Farbstärke eines Farbstoffes.

So gesehen ist erfolgsrelevant, ob die gestiegenen Kosten infolge zusätzlicher Ankersysteme durch die verbesserten Leistungen (z.B. erhöhte Fixieraten oder

andere geldwerte Vorteile) dem Endverbraucher einen Vorteil bieten.

Zuletzt darf nicht vergessen werden, dass die Effizienz der Fixierreaktion in erheblichem Ausmasse von der Stereochemie bestimmt wird, wie neuere Arbeiten eindrucksvoll gezeigt haben.

Bei Klotz- und Druck-Verfahren ist die Frage der Restflotten-Verwertung und/oder -Entsorgung von viel gewichtigerer Bedeutung als die Verbesserung der ohnehin schon sehr hohen Fixierausbeuten ($\geq 90\%$), da auch hier oft nicht mit optimaler Technik gearbeitet wird (z.B. zu grosse Chassis) (Fig. 11).

2.2.2. Neue Chromophore

Sehr viel stärker als die graduelle Verbesserung von Fixierraten kann die Verwendung neuartiger, farbstärkerer Chromophore von Bedeutung sein, wie die intensive Bearbeitung von blauen Triphendioxazin-Farbstoffen – um ein Paradebeispiel zu nennen – durch nahezu alle Farbenhersteller zeigt (Fig. 12). Eigenschaften wie Auswaschbarkeit, Echtheiten, Wirtschaftlichkeit aufgrund der molaren Farbstärke, Löslichkeit und Stabilität gegenüber Schwankungen der Prozessparameter sind im Wesentlichen durch den Chromophor bestimmt.

Bei infolgedessen geringeren Farbstoffeinsatzmengen und gleichzeitig extrem hohen Fixierwerten sowie niedrigeren Elektrolytmengen, sinkt die Gesamtbelastung des Abwassers erheblich.

Einem u.U. problematischeren Verhalten (z.B. bzgl. Egalität) derartiger neuer Farbstoffe kann man durch Verwendung insbesondere von Dosiervorrichtungen begegnen.

Das Hauptmanko bei höhersubstantiven Farbstoffen ist unbestreitbar das schlechtere Auswaschen bzw. das Anbluten durch das Hydrolysat; aus diesem Grunde kann es zu einem erheblich gestiegenen Wasserverbrauch kommen.

2.3. BW-Modifizierung

Im Unterschied zur Verbesserung der Ökobilanz von der Farbstoffseite ist bei der Suche einer geeigneten Vorbehandlung (im Idealfall 'nur' ein System zu entwickeln zu vermutlich niedrigerem Aufwand.

Das Ergebnis der Ökologiediskussion legt einen Reaktivfärbeprozess für Cellulose nahe, der sich am Färben von Wolle orientiert, und aus einer schwach sauren bis neutralen Auszieh- und Migrationsphase besteht, gefolgt von einer Fixierphase bei erhöhter Temperatur.

Um eine derartige Vorgehensweise zu ermöglichen müssen stärker nukleophile Gruppen in das Cellulosegerüst eingebaut werden, wie z.B. primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen (Fig. 13), die bereits unter mässig sauren Bedingungen protoniert sind. Baut man in erheblichem Ausmasse quarternäre Gruppen ein, dann wird die Affinität für anionische Farbstoffe weitgehend unabhängig vom pH-Wert des Färbebades.

Die Präparierung von Cellulose mit dem Ziele, sie gegen Farbstoffe substantiver, reaktiver zu machen, ist älter als das Färben mit Reaktivfarbstoffen. Seit etwa 1925 wird in der Literatur über Versuche zur 'Animalisierung von Cellulose' berichtet. Eine befriedigende Lösung konnte allerdings nicht erzielt werden. Insbesondere Affinität und Echtheiten entsprachen nicht den zum Vergleich herangezogenen Wollfärbungen.

Erst Guthrie (1947) und U. Einsele (1964) berichten über durchaus praxisrelevante Methoden zur Einführung von Aminogruppen in Baumwolle.

Um einen möglichst einfachen Überblick über bekannt gewordene Methoden der Vorbehandlung von BW zu gewinnen, ist es sinnvoll, die Wirksubstanzen in zwei Gruppen zu betrachten, den niedermole-



Fig. 9. Reaktivfarbstoffe

Grundstrukturen			mono-	poly-		
B	A	C	A	A+B	A+C	A+B+C
VS	MCT	VS	25 - 65		65-75	
VS	MCT	VS		75-80		
VS	MFT	VS		85-90		
VS	MCT	VS				85-90
VS	MCT	VS				90-95
VS	MCT	VS				
VS	VS	VS		85-90		

Fig. 10. Effekt der Funktionalität auf die Fixierausbeute

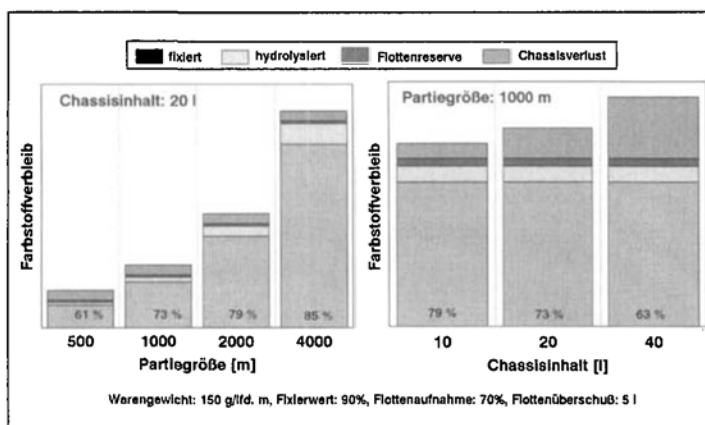


Fig. 11. Farbstoffverbleib beim KKV-Färben

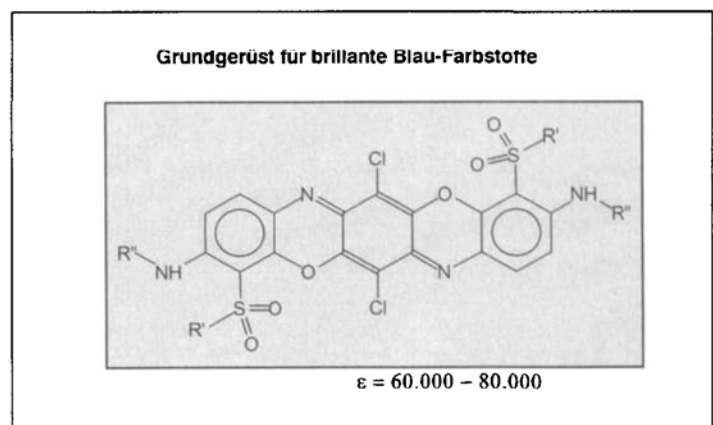


Fig. 12. Triphendioxazin-Chromophor

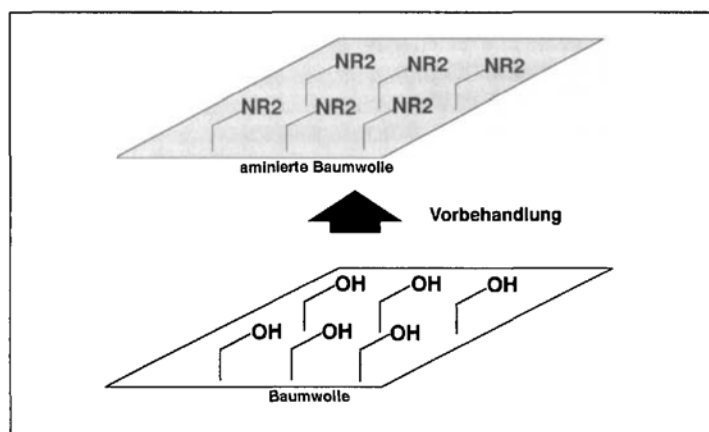


Fig. 13. Derivatisierung von Baumwolle

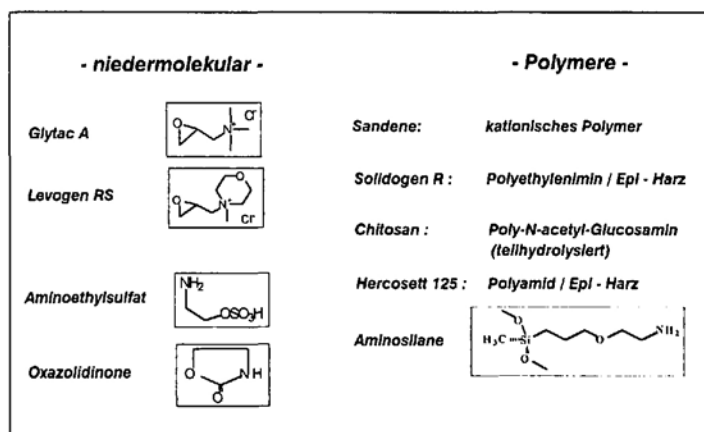


Fig. 14. Systeme zur Baumwoll-Vorbehandlung

+	-
salz- und alkalifreies Färben	Epoxide toxisch Geruchsbelästigung möglich
höhere Fixerraten v.a. im AV	niedermolekular: wenig substantiv -> Klotz niedermolekular: Gefahr der Migration
Farbausbeute-Steigerung	Polymere: geringere LE v.a. bei Orange-Rot Polymere: evtl. Griffbeeinträchtigung
besseres und verkürztes Auswaschen	Egalität: Präparierung / Färbung
keine Farbstoffhydrolyse -> Recycling	nicht abgesättigte Gruppen -> Anschmutzen
einbadiges Färben von Mischgeweben	

Fig. 15. Modifizierte Baumwolle

> Optimierte Farbstoffpaletten
> Colorierung und Nachbehandlung
> Fasermodifikation und Colorierung
> Gentechnisch modifizierte Baumwolle

Fig. 16. Zukunft der Zellulose-Colorierung

kularen Verbindungen und den Polymeren (Fig. 14). Zurecht stellt sich die Frage, warum keines der beschriebenen Systeme den entscheidenden Durchbruch gebracht hat. Ein Blick auf die charakteristische Eigenschaften der Wirkstoffe und damit vorbehandelter Baumwolle kann möglicherweise die Antwort geben.

Erwähnt sei auch ein Ansatz von Lewis und Mitarbeitern, die sich durch Arbeiten zur verbesserten Anfärbarkeit der Baumwolle verdient gemacht haben: Lewis kehrt das übliche Konzept 'nukleophiles Zentrum in der Faser und elektronenarmen Kohlenstoff als «reaktives» Zentrum im Farbstoff' um: Durch eine geeignete Vorbehandlung z.B. mit *N*-Methylol-acrylamid ($ZnCl_2/150^\circ$, 5 min) lässt sich eine

modifizierte Cellulose erhalten, die zu Michael-Additionsreaktionen befähigt ist mit nukleophilen Farbstoffen, die sich durch einfache Reaktion von z.B. Halogentriazin-haltigen Farbstoffen mit Ethylendiamin erhalten lassen.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In einem 'reifen' Arbeitsgebiet wie der Kolorierung von Baumwolle mit Reaktivfarbstoffen ist es überlebenswichtig, alle Chancen zu nutzen, die gleichzeitig Ökobilanz und Kosten günstiger gestalten lassen. Die sich bietenden Möglichkeiten stehen zusammengefasst in Fig. 16.

- Die Entwicklung verbesserter Produkte wird seit mehr als 30 Jahren bearbeitet. Die Ansätze zur Optimierung der Farbstoffpaletten wurden skizziert.
- Die Colorierung und anschließende Nachfixierung sind das täglich Brot der Veredler.
- Die chemische Modifizierung der Faser und deren Färbung befindet sich in der Entwicklungsphase. Die Chancen die sich hier bieten, sollten weiterhin eine intensive Bearbeitung rechtfertigen. Die denkbare Integration in bestehende Vorbehandlungsprozesse würde den steinigen Weg zu einem akzeptierten Verfahren erleichtern.
- Das Färben gentechnisch modifizierter Cellulose ist als Fernziel vorstellbar.