

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **81105850.2**

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 3/68**
D 06 P 1/12, D 06 P 1/52

⑳ Anmeldetag: **24.07.81**

③① Priorität: **30.07.80 DE 3028844**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.02.82 Patentblatt 82/6

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **von der Eltz, Hans-Ulrich, Dr.**
Willibrachtstrasse 14
D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)

⑦② Erfinder: **Heinisch, Peter**
Im Schulzehnten 20
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: **Ballmann, Hans-Jörg**
Völklinger Weg 66
D-6000 Frankfurt am Main 70(DE)

⑤④ **Verfahren zum kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Färben von Rundstuhl-Wirkwaren aus Cellulosefasern mit Azo-Entwicklungsfarbstoffen.**

⑤⑦ Die Kontinüefärbung von schlauchförmigen Cellulosegewirken zweibadig sowie ohne Zwischentrocknung mit aus ihren Bildungskomponenten durch Kupplung auf der Faser hergestellten Azofarbstoffen ließ sich in der Praxis bisher nur in Ausnahmefällen realisieren. Bei Rundstuhl-Wirkwaren in Schlauchform ist sie zumeist an der nicht ausreichenden Flottenaufnahme des breit geführten, durch Vorklotzen grundierten Textilguts beim naß-in-naß-Überklotzen mit der Entwicklungsflotte gescheitert.

Durch Zusatz einer Hilfsmittelkombination aus Homopolymeren des Acrylsäureamids und eines Netzmittels gelingt es, die Flottenaufnahme durch das feuchte Fasermaterial sowohl bei der Grundierung als auch noch einmal bei der naß-in-naß-Überklotzung mit der Entwicklungsflotte derart zu steigern und die Durchdringungsgeschwindigkeit der Flotte im Verlauf der Kupplung so zu fördern, daß egale, gut durchgefärbte Warenschläuche erhalten werden.

Erfindungsgemäß läßt sich auf diesem Wege das Färben von Rundstuhl-Wirkwaren, vor allem in Schlauchform, mit Azo-Entwicklungsfarbstoffen erst sicher gestalten. Das Verfahren kann auch halbkontinuierlich ausgeführt werden.

EP 0 045 457 A1

Verfahren zum kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen
Färben von Rundstuhl-Wirkwaren aus Cellulosefasern mit Azo-
Entwicklungsfarbstoffen

Die nachstehend erläuterte Erfindung betrifft das gleich-
mäßige Färben von in Schlauchform vorliegenden Rundstuhl-
Wirkwaren aus Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle, mit
auf der Faser erzeugten wasserunlöslichen Azofarbstoffen
5 nach einer kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Metho-
de, wobei die Grundierung durch Vorklotzen mit einer Kupp-
lungskomponente unter alkalischen Bedingungen und die nach-
folgende Farbstoff-Entwicklung naß-in-naß durch Überklotzen
mit einer Diazokomponente in Gegenwart von Säure oder säure-
10 liefernden Substanzen vorgenommen werden.

Das Färben von Baumwoll-Geweben mit Azo-Entwicklungsfarb-
stoffen auf dem Foulard ist hinlänglich bekannt. Normaler-
weise wird dabei nach dem Grundieren mit der Kupplungskom-
15 ponente das Textilmaterial zwischengetrocknet und dann wird
durch Überklotzen der vorgeklotzten Ware mit der kupplungs-
fähigen Diazokomponente der Farbstoff auf der Faser gebil-
det. Bei Einsatz von voluminösen Textilien läßt sich dieses
bekannte Verfahren allerdings nicht durchführen, weil Migra-
tionsprobleme, welche sich bei der Zwischentrocknung der
20 nassen Grundierung aus der ersten Stufe bemerkbar machen,
nicht zu lösen sind. Grundsätzlich wäre es indessen mög-
lich, auf eine derartige Zwischentrocknung überhaupt zu
verzichten und Färbegut naß-in-naß mit der Diazokomponente
zu überklotzen. Ein solches Vorhaben ließ sich aber nur in
25 Ausnahmefällen realisieren. In der Praxis sind hingegen
Versuche nach diesem Arbeitsprinzip gescheitert, weil es
bisher nicht möglich war, die notwendigen Mengen an Diazo-
komponente in der von der (vom Grundieren her) nassen Ware
beim zweiten Klotzen zusätzlich noch aufgenommenen Flotten-
30 menge zu lösen, d.h. beim Überklotzen mit der Entwicklungs-
flotte ist die Flottenaufnahme unter den gegebenen Umständen
unzulänglich.

Bekannt für die Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser ist fernerhin eine Applikationstechnik, bei der man im Rahmen der Grundierklotzung neben der Kupplungskomponente auch noch eine stabilisierte, jedoch nicht-kupplungsfähige Diazokomponente gleichzeitig mit auf das Textilgut aufbringt. Hiernach wird durch eine naß-in-naß Überklotzung mit Säure die Freisetzung der Diazoniumverbindung samt Farbstoffkupplung bewirkt. Dieses Verfahren kann jedoch nur auf nicht-voluminösen, glatten Textilbahnen durchgeführt werden, weil im Falle voluminöser Textilien die Neutralisation der alkalischen Grundierung im Wareninnern rascher verläuft als die Bildung der kupplungsfähigen Diazoniumverbindung, was letzten Endes das Bild einer schlechten Durchfärbung infolge ungleichmäßiger Farbstoffkupplung zwischen Warenaußenseite und Wareninnerem ergibt.

Beim Färben von Rundstuhlgewirken in Schlauchform treten die oben erwähnten Schwierigkeiten in verstärktem Maße auf. Auch hier kann auf die Ware beim zweiten Klotzen nicht genug Flotte aufgebracht werden bzw. es reichen die Löslichkeiten der Diazoniumverbindungen nicht aus, um genügend davon in der zusätzlich vom Textilgut aufgenommenen Flotte lösen zu können.

Zum anderen wird bei einem solchen Vorgehen die Konzentration der Alkalibindemittel zur Einstellung des günstigen Kupplungs-pH-Bereichs wiederum so hoch, daß beim ersten Kontakt der grundierten, alkalischen Ware mit der Entwicklungsflotte eine örtliche "Überneutralisation" stattfindet und die schon aufgrund der höheren Warendichte langsamer verlaufende Farbstoffkupplung zusätzlich stört.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, die zuvor geschilderten Nachteile beim zweibadigen Färben von Rundstuhl-Wirkwaren in Schlauchform naß-in-naß mit den Komponenten zur Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser zu beheben. Hierzu stellte sich in erster Linie das Problem,

durch welche Mittel bzw. auf welchem Wege beim zweiten Klotzen mit der Diazokomponente oder nur mit Säure eine höhere Flottenaufnahme durch das Textilgut erzielt werden kann.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man der alkalischen Grundierungsflotte mit der Kupplungskomponente 10 bis 30 g/l eines Polymerisats oder Mischpolymerisats des Acrylsäureamids in Form einer 2 bis 8, vorzugsweise 4 bis 5 gew.-%igen, wäßrigen Einstellung sowie 2 bis 10 20 g/l eines anionischen Netzmittels, und der sauren Entwicklungsflotte mit der kupplungsfähigen Diazokomponente ebenfalls 30 bis 60 g/l eines Polymerisats oder Mischpolymerisats des Acrylsäureamids in Form einer 2 bis 8, vorzugsweise 4 bis 5 gew.-%igen, wäßrigen Einstellung sowie 15 2 bis 20 g/l des anionischen oder nichtionischen Netzmittels zusetzt.

Als solche Polymerisate oder Mischpolymerisate des Acrylsäureamids kommen beispielsweise in Betracht:

- a) lineare oder verzweigte Polymerisate des Acrylsäureamids;
- 25 b) Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und Halbestern der Maleinsäure mit Polyglykoläthern von natürlichen oder synthetischen Fettalkoholen (mit 12 bis 18 C-Atomen) mit 5 bis 10 Mol Äthylenoxid je Mol Fettalkohol, im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid);
- 30 c) Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und Acrylamidpropionsulfonsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid);
- 35 d) Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und N-Vinyl-N-methylacetamid im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid);

e) Mischungen der vorstehend unter a) bis d) genannten Polymerisate untereinander und gegebenenfalls im Kombination mit ξ -Caprolactam im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1 (bezogen auf die Polymerisate).

5

Die zur Anwendung gelangenden Polymerisate des Acrylsäureamids oder dessen Mischpolymerisate mit den anderen, vorstehend unter a) bis e) genannten Monomeren weisen ein Molekulargewicht von $1,0 \cdot 10^6$ bis $2,5 \cdot 10^6$, vorzugsweise von $1,5 \cdot 10^6$ bis $2,0 \cdot 10^6$ auf.

10

Aus den spezifischen Eigenschaften der genannten Acrylsäureamid-Polymerisate resultiert überraschenderweise eine Zunahme der Flottenaufnahme bei gleichem Walzendruck (in bar/cm²). Dieser Effekt ist etwa proportional der angewendeten Menge der Produkte, d.h. je höher die Anwendungskonzentration, desto stärker auch die Zunahme der Flottenaufnahme innerhalb eines technisch vertretbaren Bereichs (in Einklang mit den empfohlenen Konzentrationen der zugesetzten Polymerisate).

15

20

Durch die Mitwirkung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylsäureamids sowie eines Netzmittels im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelingt es, die Flottenaufnahme durch das Färbegut sowohl bei der Grundierung als auch bei der naß-in-naß-Überklotzung mit der Entwicklungsflotte derart zu steigern und deren Durchdringungsgeschwindigkeit durch das doppelt liegende Textilmaterial so zu fördern, daß egale, gut durchgefärbte Warenschläuche erhalten werden.

25

30

Im Gegensatz zu den Färbeergebnissen unter Weglassen der erfindungsgemäß angewandten Hilfsmittelkombination erzielt man nach dem neuen Arbeitsprinzip auf den schlauchförmigen Textilien erstaunlicherweise - je nach Einstellung und Leistungsfähigkeit des verwendeten Foulards - beim Klotzen mit der Grundierungsflotte eine Flottenaufnahme von 70 bis 120 % (vom Gewicht der trockenen Ware) und - was das bean-

35

- spruchte Verfahren erst ermöglicht - beim zweiten Klotzen mit der Entwicklungsflotte Flottenaufnahmewerte von zusätzlich von einmal 90 bis 130 Gew.-%, d.h. im Endeffekt eine Gesamtflottenaufnahme von 180 bis 250 Gew.-% bei
- 5 zweimaligem Klotzen. Erst dadurch ist es möglich, in dieser zusätzlichen Flottenmenge die notwendige Menge an Diazokomponente zu lösen. Außerdem wird auf diesem Wege auch die Alkalibindemittelkonzentration auf normale Werte gebracht, so daß dadurch keine Beeinträchtigung der Kupplungsbedingungen mehr verursacht wird. Der Netzmittelzusatz bewirkt wiederum eine
- 10 rasche gleichmäßige Durchdringung des Warenschlauches mit beiden Klotzflotten und trägt damit zur guten und vor allem gleichmäßigen Durchfärbung desselben bei.
- 15 Die vermehrte Flottenaufnahme bedingt außerdem, daß Ungleichmäßigkeiten, welche das textile Material unmittelbar nach Verlassen des Foulards aufweist, durch Diffusion ausgeglichen werden, so daß es zu keiner Markierung der Quetschkanten des Gewirkschlauches kommt. Ein weiterer,
- 20 bei den bisherigen Versuchen aufgetretener Mangel ist damit ebenfalls behoben.

Der Einsatz der Klotzhilfsmittel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erlaubt es, erstmals auch voluminöses Material

25 in Schlauchform zweibadig mit den Komponenten zur Bildung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser einwandfrei und ohne Zwischentrocknung zu färben. Dies bedeutet einen technischen Fortschritt, weil es bisher nur auf glatter und dünner Ware möglich gewesen ist, Entwicklungsfarbstoffe

30 in einem naß-in-naß-Verfahren zu applizieren. Abgesehen davon, daß das neue Verfahren auf dieser Art von glatter Ware keinen Vorteil bietet, ist es erstaunlich, daß dort auch nicht die die Erfindung bedingenden höheren Flottenaufnahmen durch den Zusatz der Acrylsäureamidpolymerisate

35 und des Netzmittels zu erzielen sind.

Von den textilen Materialien eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren Rundstuhlwerkwaren aus Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle, die in Schlauchform zur Anwendung gelangen, bei der die Egalität besonders wichtig ist. Als
5 solche Gewirke kann sogar stuhlrohe Ware (vorteilhaft bei sehr vollen oder gedeckten Nuancen) eingesetzt werden. Das beanspruchte Verfahren kann natürlich auch mit aufgeschnittener Ware durchgeführt werden.

10 Für das Färben der Textilien nach der vorliegenden Erfindung kommen die zur Erzeugung von Entwicklungsfarbstoffen üblichen, im Colour Index, 3. Auflage 1971 als "Azoic Coupling Component" (Kupplungskomponente) und als "Azoic
15 Diazo Component" (Diazokomponente) aufgelisteten chemischen Verbindungen in Frage.

Von den erfindungsgemäß angewandten Polymerisationsprodukten des Acrylsäureamids sind einige bekannt (DE-OS
2 542 051, CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT), doch werden diese
20 für einen völlig anderen Zweck, nämlich zur Unterdrückung des "frosting effect" beim Färben von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen eingesetzt.

Bei der Durchführung des neuen Verfahrens wird wie folgt
25 vorgegangen:

Zuerst wird das schlauchförmige Textilgut für die Klotzbehandlung breitgelegt. Die erste Klotzung zur Grundierung erfolgt üblicherweise auf dem Foulard mit einer alkali-
30 schen Lösung einer Kupplungskomponente unter Zusatz der erfindungsgemäßen Kombination aus polymerisiertem Acrylsäureamid und Netzmittel in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen. Dabei erhält man in der Regel Flottenaufnahmewerte zwischen 70 und 120 Gew.-%. Nach einem Luftgang (kontinuierlich) oder einer zwischengeschobenen kurzen Verweilzeit (halbkontinuierlich) wird dann die so hergestellte
35 Grundierung naß-in-naß in Gegenwart von Alkalibindemittel

(Säure oder säureliefernde Substanzen) mit der eine kupp-
lungsfähige Diazokomponente enthaltenden Entwicklungs-
flotte überklotzt, wobei man dieser zweiten Klotzflotte
ebenfalls die erfindungsgemäße Kombination aus polymeri-
5 siertem Acrylsäureamid und Netzmittel in den angegebenen
Mengen zusetzt.

Eine Modifikation des beanspruchten Verfahrens bietet die
folgende Arbeitsweise, wobei das Textilgut im ersten
10 Klotzvorgang aus alkalischer Flotte, welche gleichzeitig
die Kupplungskomponente zusammen mit einer nicht-kupplungs-
fähigen Diazokomponente, diese entweder in der Form einer
unter den obengenannten Bedingungen nicht-kupplungsfähigen
Diazoniumverbindung oder in der Form eines entsprechend
15 aufbereiteten (feindispersiert oder in organischen Löse-
mitteln gelöst), diazotierbaren Amins mit dem zur Diazo-
tierung notwendigen Natriumnitrit, neben der erfindungs-
gemäßen Hilfsmittelmischung enthält, zur Grundierung vor-
geklotzt wird, worauf man im zweiten Klotzvorgang nur noch
20 die die Kupplung bzw. die Diazotierung und Kupplung aus-
lösende Säure samt der Polyacrylsäureamid/Netzmittel-
Kombination auf die Ware aufbringt. Diese modifizierte
Methode kann weiter abgewandelt werden, indem man Kupp-
lungskomponente und Natriumnitrit gemeinsam mit der Hilfs-
25 mittelmischung im ersten Klotzvorgang appliziert und dann
in zweiter Phase auf diese Grundierung ein diazotierbares
Amin, Säure und die Hilfsmittelmischung zur Entwicklung des
Farbstoffes überklotzt.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen, vor allem was die ein-
gesetzten Netzmittel betrifft, in keiner Weise eine Ein-
schränkung darstellen, sondern lediglich die vorliegende
Erfindung erläutern. Die in den Ausführungsbeispielen er-
sichtlichen Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent; im
35 Falle einer Naßbehandlung von Textilien beziehen sich solche
Prozentangaben bezüglich Flottenaufnahme auf das Gewicht der
trockenen Ware.

Beispiel 1

300 kg rohes Interlock-Schlauchgewirk aus Baumwolle sollen halbkontinuierlich gefärbt werden. Dazu klotzt man die Ware auf dem Foulard mit einer Klotzflotte von 20°C, enthaltend eine wäßrige Lösung von:

- | | | |
|-----|----------------------|--|
| 15 | g/l | Azoic Coupling Component 2 mit der C.I.-Nr. 37505 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift), |
| 7,5 | cm ³ /l | Natronlauge 32,5 %, |
| 10 | 5 cm ³ /l | eines Schutzkolloids auf Basis eines Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsproduktes, |
| 40 | cm ³ /l | Äthanol denat., |
| 15 | cm ³ /l | Formaldehyd 33%ig, |
| 15 | g/l | einer 4,3 %igen, wäßrigen Einstellung eines linearen Polymerisats von Acrylsäureamid (Molekulargewicht $1.4 \cdot 10^6$), und |
| 15 | 5 cm ³ /l | eines Netzmittels aus 80 % eines Alkylsulfonats und 20 % des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol. |

20

Beim ersten Klotzen erhält man auf diese Weise eine Flottenaufnahme des Textilgutes von 100 %. Dann rollt man die behandelte Ware auf und läßt diese 1 Stunde unter langsamem Rotieren der Kaulen verweilen. Zur Entwicklung des Farbstoffes wird die Grundierung auf dem Foulard naß-in-naß bei 20°C überklotzt unter Einsatz einer wäßrigen Flotte enthaltend:

- | | | |
|----|----------------------|--|
| 30 | 54 g/l | einer stabilisierten Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 5 mit der C.I.-Nr. 37125, |
| | 6 cm ³ /l | Essigsäure 60 %, |
| | 2 cm ³ /l | eines Dispergiermittels auf Basis eines o-Kresolkampherharzes, oxäthylisiert pro Mol mit 19,5 Mol Äthylenoxid, |
| 35 | 45 g/l | der obengenannten Acrylsäureamidpolymerisat-Einstellung, und |

5 cm³/l des obengenannten Netzmittels.

Dabei resultiert auf dem Schlauchgewirk noch einmal eine Flottenaufnahme von 100 %, die Gesamtflottenaufnahme beträgt also 200 %. In einem Luftgang von 30 Sekunden und einer Heißwasserpassage bei 80°C wird anschließend die Farbstoffbildung vervollständigt. Danach wird die erzeugte Färbung wie üblich geseift und getrocknet.

10 Man erhält einen gleichmäßig, völlig durchgefärbten Warenschlauch in Bordo.

Bei der analogen Durchführung der zuvor beschriebenen Färbung, jedoch ohne den Zusatz von Acrylsäureamidpolymerisat und Netzmittel, erhält man Flottenaufnahmen von 90 % beim ersten Klotzen und von nur 20 % beim zweiten Klotzen, und einen unegal, teilweise überhaupt nicht durchgefärbten, d.h. stellenweise noch weißen, Warenschlauch. Ein Erhöhen der Konzentration der Diazoniumverbindung auf 270 g/l, wie es bei einer zusätzlichen Flottenaufnahme von nur 20 % notwendig wäre, scheitert an der nicht ausreichenden Löslichkeit derselben.

Beispiel 2

25 150 kg rohe Interlock-Schlauchware aus Baumwolle sind zu färben. Dazu klotzt man das Textilgut auf dem Foulard mit einer wäßrigen Klotzflotte von 20°C von:

14	g/l	Azoic Coupling Component 8 mit der C.I.-Nr. 37525 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
30		
14	cm ³ /l	Natronlauge 32,5 %ig,
5	g/l	eines Schutzkolloids auf Basis von Ligninsulfonsäure,
35	g/l	der in Form einer Aminoazoverbindung stabilisierten, nicht kupplungsfähigen Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 46 mit der C.I.-Nr. 37080,
35		

	2	g/l	Oleylmethyltaurin,
	7,5	cm ³ /l	Äthanol denat.,
	5	g/l	eines Netzmittels auf Basis von Di-isobutyl-
			naphthalinsulfonsäure (Natriumsalz),
5	20	g/l	einer 4 %igen, wäßrigen Einstellung des Misch-
			polymerisats aus Acrylsäureamid und Acryl-
			amidopropionsulfonsäure im Verhältnis von
			1 : 0,1, bezogen auf das Acrylsäureamid (Mole-
			kulargewicht des genannten Mischpolymerisats
10			$1,9 \cdot 10^6$).

Auf diese Weise erhält man auf dem Textilgut eine Flotten-

aufnahme von 120 %. Nach einem Luftgang von 3 Minuten wird

die so hergestellte Grundierung auf dem Foulard naß-in-naß

15 überklotzt mit einer 80°C heißen, wäßrigen Flotte enthal-

tend:

	75	cm ³ /l	Essigsäure 60 %ig,
	50	g/l	Kochsalz,
20	10	g/l	Natriumacetat krist.,
	2	g/l	eines Dispergiermittels auf Basis eines Kresol-
			kampferharzes, oxäthyliert mit 19,5 Mol Äthy-
			lenoxid,
	5	cm ³ /l	eines Netzmittels auf Basis eines Alkylsulfo-
25			nats, und
	45	g/l	der obengenannten Mischpolymerisat-Einstellung.

Dabei resultiert auf dem Schlauchgewirk eine zusätzliche

Flottenaufnahme von 120 %. Ein Luftgang von 45 Sekunden

30 Dauer und eine Heißwasserpassage bei 80°C vervollständigen

sodann die Farbstoffkupplung.

Nach der wie üblich vorgenommenen Nachbehandlung erhält

man einen egal und gut durchgefärbten Warenschlauch in

35 einem brillanten Scharlach.



Beispiel 3

Baumwoll-Interlock-Ware soll gleichzeitig gebleicht und gefärbt werden. Dazu klotzt man den Warenschlauch auf dem Foulard bei einer Flottenaufnahme von 100 % mit einer wäßrigen Klotzflotte von 20°C enthaltend:

5	16	g/l	Azoic Coupling Component 20 mit der C.I.-Nr. 37530 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
	8	cm ³ /l	Natronlauge 32,5 %ig,
10	5	g/l	eines Schutzkolloids auf Basis von Natrium-Ligninsulfonat,
	43	g/l	der in Form einer Aminoazoverbindung stabilisierten, nicht kupplungsfähigen Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 32 mit der
15			C.I.-Nr. 37090,
	2	g/l	Oleilmethyltaurin,
	50	cmY/l	Äthanol denat.,
	30	g/l	einer 50 %igen, wäßrigen Lösung von Natriumchlorit (NaClO ₂),
20	5	g/l	eines Netzmittels aus 80 % eines Natrium-Alkylsulfonats und 20 % des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol, und
	15	g/l	einer 4,3 %igen, wäßrigen Einstellung des
25			Mischpolymerisats aus Acrylsäureamid und dem Maleinsäurehalbester eines Polyglykoläthers aus dem Additionsprodukt von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol, im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,075, bezogen auf das Acrylsäureamid, (Molekulargewicht des genannten
30			Mischpolymerisats $1,47 \cdot 10^6$).

Nach dem Klotzen wird die so hergestellte Grundierung für 1 Stunde aufgerollt und dann ohne Zwischentrocknung auf dem Foulard mit einer 80°C heißen, wäßrigen Flotte überklotzt, die folgende Zusätze enthält:

- 64 cm³/l Essigsäure,
 50 g/l Kochsalz,
 10 g/l Natriumacetat krist.,
 2 cm³/l eines Dispergiermittels aus 80 % Stearyl-
 5 alkoholpolyglykoläther, oxäthylisiert pro Mol
 mit 25 Mol Äthylenoxid, und 20 % eines Poly-
 äthylenglykols mit einem Molgewicht von 6000,
 5 g/l des obengenannten Netzmittels, und
 45 g/l der obengenannten Mischpolymerisat-Einstellung.
 10

Danach wird die Ware wieder aufgerollt und zur Farbstoff-
 Kupplung 3 Stunden bei 85°C verweilt. Die zusätzliche
 Flottenaufnahme beim zweiten Klotzen beträgt 100 %, so daß
 der Warenschlauch jetzt 200 % Feuchtigkeit enthält.

15

Nach der Verweilzeit wird die Fäbrung gespült und wie üblich
 nachbehandelt. Man erhält einen schalenfreien, brillant
 rotgefärbten Warenschlauch; Durchfärbung und Egalität sind
 einwandfrei.

20

Die zweite Stufe der Behandlung des Warenschlauches kann
 mit einem ähnlichen Ergebnis auch kontinuierlich gestaltet
 werden, indem anstelle des dreistündigen Verweilens zur
 Vervollständigung der Farbstoff-Entwicklung 3 Minuten bei
 25 103°C gedämpft wird.

Beispiel 4

Es sind 250 kg roheBaumwoll-Interlockware in Schlauchform zu
 färben. Dazu wird das Textilgut auf dem Foulard mit einer
 30 Flotte, die eine wäßrige Lösung von:

- 16 g/l Azoic Coupling Component 12 mit der C.I.-Nr.
 37550 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
 8 cm³/l Natronlauge 32,5 %ig,
 35 5 cm³/l eines Schutzkolloids auf Basis eines Fett-
 säure-Eiweiß-Kondensationsproduktes,

- 50 cm³/l Äthanol denat.,
 16 g/l einer Dispersion von Azoic Diazo Component 42 mit der C.I.-Nr. 37150,
 15 g/l Natriumnitrit,
 5 5 cm³/l eines Netzmittels aus 80 % eines Natrium-Alkylsulfonats und 20 % des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol, und
 10 15 g/l einer 4,3 %igen, wäßrigen Einstellung eines verzweigten Polymerisats von Acrylsäureamid (Molekulargewicht $1,4 \cdot 10^6$),

15 aufweist, kalt (20°C) bei einer Flottenaufnahme von 120 % geklotzt und diese Grundierung wird sodann für 1 Stunde aufgerollt.

Die Farbstoffbildung wird nun durch Überklotzen des nassen Warenschlauches auf dem Foulard mit einer wäßrigen Flotte enthaltend:

20

- 50 g/l Monochloressigsäure,
 5 g/l des obengenannten Netzmittels, und
 50 g/l der obengenannten Acrylsäureamidpolymerisat-Einstellung,

25

bei 20°C und einer zusätzlichen Flottenaufnahme von 100% (die Gesamtflottenaufnahme beträgt also 220%) eingeleitet und durch einen Luftgang von 20 Sekunden Dauer sowie eine Heißwasserpassage bei 80°C vervollständigt.

30

Nach der wie üblich durchgeführten Nachbehandlung der Färbung erhält man einen einwandfrei durchgefärbten Warenschlauch in einem egalen, brillanten Rotton.

35

Beispiel 5

Zum Färben von 60 kg Interlock-Rohware in Schlauchform aus Baumwolle klotzt man das Textilgut auf dem Foulard bei

20°C und einer Flottenaufnahme von 90 % mit einer Klotzflotte, enthaltend eine wäßrige Lösung von:

5	20	g/l	Azoic Coupling Component 20 mit der C.I.-Nr. 37530 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
	10	cm ³ /l	Natronlauge 32,5 %ig,
	5	cm ³ /l	eines Schutzkolloids auf Basis eines Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsproduktes,
	50	cm ³ /l	Äthanol denat.,
10	15	g/l	Natriumnitrit,
	5	cm ³ /l	eines Netzmittels auf Basis von Di-isobutyl-naphthalinsulfonat,
	15	g/l	einer 4,5 %igen, wäßrigen Einstellung des Mischpolymerisats aus Acrylsäureamid und dem Maleinsäurehalbester eines Polyglykoläthers aus dem Additionsprodukt von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol, im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,08, bezogen auf das Acrylsäureamid, (Molekulargewicht des genannten Mischpolymerisats $1,4 \cdot 10^6$),
15			
20			

rollt die so hergestellte Grundierung auf und läßt diese 1 Stunde bei Raumtemperatur verweilen. Danach wird die Ware auf dem Foulard bei 20°C und einer zusätzlichen Flottenaufnahme von 110% naß-in-naß überklotzt unter Verwendung einer wäßrigen Entwicklungsflotte, die im Liter Wasser enthält:

25	25	g/l	einer 45 %igen, flüssigen Zubereitung von Azoic Diazo Component 5 mit der C.I.-Nr. 37125,
30			
	50	g/l	Monochloressigsäure,
	5	g/l	des obengenannten Netzmittels, und
	50	g/l	der obengenannten Mischpolymerisat-Einstellung.

35 Durch einen Luftgang von 60 Sekunden Dauer und eine Heißwasserpassage bei 80°C wird sodann die Farbstoffbildung ver-

vollständig. Nach dem üblichen Nachbehandeln der Färbung erhält man einen egal gefärbten, stumpf roten Interlock-Schlauch mit guter Durchfärbung.

5 Beispiel 6

Kontinuierliches Färben von roher Baumwoll-Interlockware in Schlauchform. Die Klotzflotte zur Grundierung enthält in diesem Fall als wäßrige Lösung:

10	12	g/l	Azoic Coupling Component 20 mit der C.I.-Nr. 37530 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
	6	cm ³ /l	Natronlauge 32,5 %ig,
	5	cm ³ /l	eines Schutzkolloids auf Basis eines Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsproduktes,
15	40	cm ³ /l	Äthanol denat.,
	5	cm ³ /l	eines Netzmittels aus 80 % eines Natrium-Alkylsulfonats und 20 % des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Iso-tridecanol, und
20	15	g/l	einer 4 %igen, wäßrigen Einstellung von verzweigtem Polyacrylsäureamid (Molekulargewicht $1,4 \cdot 10^6$).

Damit klotzt man den Warenschlauch auf dem Foulard bei 25 20°C und einer Flottenaufnahme von 120 %, legt das so behandelte Textilgut 3 Minuten in einer Rutsche ab und überklotzt dieses ohne Zwischentrocknung sowie ohne Unterbrechung des Warenlaufs auf einem zweiten Foulard mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte enthaltend:

30	19	g/l	der Diazoniumverbindung einer 45 %igen Einstellung von Azoic Diazo Component 12 mit der C.I.-Nr. 37105.
	12	g/l	Natriumacetat,
35	9	cm ³ /l	Essigsäure 60 %ig,
	5	cm ³ /l	des obengenannten Netzmittels, und

50 g/l der obengenannten Acrylsäureamidpolymerisat-
Einstellung.

Die Flottenaufnahme des Schlauches bei diesem zweiten
5 Klotzen beträgt 90 %. Nun folgt ein Luftgang von 40 Sekunden und eine Heißwasserpassage bei 80°C zur Vervollständigung der Farbstoff-Kupplung.

Nachbehandelt wird diese Färbung dann wie bei Färbungen mit
10 Entwicklungsfarbstoffen sonst üblich. Man erhält auf diesem Wege einen brillant orangefarbenen Warenschlauch; Egalität und Durchfärbung sind gut.

Läßt man bei der Durchführung der zuvor beschriebenen Färbepoperation in der Grundierungs- und Entwicklungsflotte
15 indessen das Netzmittel und das Acrylsäureamidpolymerisat weg, so kann man bei entsprechender Einstellung des Klotzfoulards bei der Grundierung ebenfalls eine Flottenaufnahme von 120 % erhalten. Jedoch ist es dann unmöglich, beim
20 zweiten Klotzen noch eine zusätzliche Flottenaufnahme zu erzielen. Ein Eindringen der Entwicklungsflotte in den Warenschlauch ist in diesem Fall fast nicht mehr gegeben und man erhält eine unegal orange Nuance, im Schlauchinnern teilweise überhaupt keine Färbung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum gleichmäßigen Färben von in Schlauchform vorliegenden Rundstuhl-Wirkwaren aus Cellulosefasern mit auf der Faser erzeugten wasserunlöslichen Azofarbstoffen nach einer kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Methode, wobei die Grundierung durch Vor-
5 klotzen mit einer Kupplungskomponente unter alkalischen Bedingungen und die nachfolgende Farbstoff-Entwicklung naß-in-naß durch Überklotzen mit einer Diazokomponente in Gegenwart von Säure oder säureliefernden Substanzen
10 vorgenommen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkalischen Grundierungsflotte mit der Kupplungskomponente 10 bis 30 g/l eines Polymerisats oder Mischpolymerisats des Acrylsäureamids in Form einer 2 bis 8, vorzugsweise 4 bis 5 gew.-%igen, wäßrigen Einstellung sowie 2 bis 20 g/l eines anionischen Netzmittels, und der
15 sauren Entwicklungsflotte mit der kupplungsfähigen Diazokomponente ebenfalls 30 bis 60 g/l eines Polymerisats oder Mischpolymerisats des Acrylsäureamids in Form einer 2 bis 8, vorzugsweise 4 bis 5 gew.-%igen, wäßrigen Einstellung sowie 2 bis 20 g/l eines anionischen oder
20 nichtionischen Netzmittels zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man lineares oder verzweigtes Polyacrylsäureamid zusetzt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und Halbestern der Maleinsäure mit Polyglykoläthern von natürlichen oder synthetischen Fettalkoholen (mit 12 bis 18 C-Atomen) mit 5 bis 10 Mol Äthylenoxid je Mol Fettalkohol, im Gewichts-
30 verhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid) zusetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und Acrylamidopropionsulfonsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05
35

bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid) zusetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und N-Vinyl-N-methylacetamid im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid) zusetzt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen der dort genannten Polymerisate zusetzt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den dort genannten Polymerisaten noch ϵ -Caprolactam im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1 (bezogen auf die Polymerisate) zusetzt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Polymerisate des Acrylsäureamids oder dessen Mischpolymerisate ein Molekulargewicht von $1,0 \cdot 10^6$ bis $2,5 \cdot 10^6$ aufweisen.
9. Modifikation des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Grundierungsflotte neben der Hilfsmittelmischung die Kupplungskomponente sowie eine nicht-kupplungsfähige Diazokomponente enthält, und daß die saure Entwicklungsflotte neben der Hilfsmittelmischung im wesentlichen nur Säure enthält.
10. Modifikation des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Grundierungsflotte neben der Hilfsmittelmischung die Kupplungskomponente sowie ein diazotierbares Amin und Natriumnitrit enthält, und daß die saure Entwicklungsflotte neben der Hilfsmittelmischung im wesentlichen nur Säure enthält.
11. Modifikation des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Grundierungs-

flotte neben der Hilfsmittelmischung die Kupplungskomponente sowie Natriumnitrit enthält, und daß die saure Entwicklungsflotte neben der Hilfsmittelmischung ein diazotierbares Amin sowie Säure enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 2 815 511 (CASSELLA) * Ansprüche 1,4,8; Seite 6, letzter Absatz; Seite 7, Absätze 2,4; Seite 8, ganz und insbesondere Absatz 3; Seite 9, Absatz 1; Seite 10, zweiter - vorletzter Absatz *	1,2,8,9	D 06 P 3/68 1/12 1/52
	--		
D	DE - A - 2 542 051 (CASSELLA) * Insgesamt *	3,8	
	--		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 8, August 1980, Seite 96, Nr. 73688k Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 80 51884 (FUKUI, KIYOSHI) 15-04-1980 * Zusammenfassung *	1,4	D 06 P 3/68 1/12 1/52 1/649 3/87 C 09 B 67/36
	--		
A	CH. - A - 594 727 (ROHNER) * Spalte 6, Ansprüche I,7; Spalte 1, Zeilen 43-55; Spalte 2, Zeilen 15-21 *	2,8	
	--		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 16, 20. Oktober 1975, Seite 96, Nr. 133261w Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 75 52381 (SHIKISHIMA SPINNING CO., LTD.) 09-05-1975 * Zusammenfassung *	1	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	--		
	. / .		
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	12-11-1981	DEKEIREL	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 836 289</u> (ALLIED COLLOIDS) * Insgesamt * --	4,6	RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	<u>DE - A - 2 738 497</u> (CHEMISCHE FABRIK PFERSEE) * Insgesamt * --	4	
A	<u>FR - E - 66 672/ 1 010 290</u> (BASF) * Insgesamt * --	7	
P	<u>EP - A - 0 019 188</u> (HOECHST) * Ansprüche 2-9; Seite 2, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 18 * ----	2-8	