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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 045 068**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **31.10.84**

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

(21) Anmeldenummer: **81105851.0**

(22) Anmeldetag: **24.07.81**

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

(30) Priorität: **30.07.80 DE 3028843**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.02.82 Patentblatt 82/5**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **31.10.84 Patentblatt 84/44**

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 019 188
CH - A - 594 727
DE - A - 2 542 051
DE - A - 2 738 497
DE - A - 2 815 511
DE - A - 2 836 289
FR - E - 66 672

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 8, August 1980, Seite 96, Nr. 73688k, Columbus, Ohio, U.S.A.
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 16, 20. Oktober 1975, Seite 96, Nr. 133261w, Columbus, Ohio, U.S.A.

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

(72) Erfinder: **von der Eltz, Hans-Ulrich, Dr., Willibrachtstrasse 14, D-6000 Frankfurt am Main 50 (DE)**
Erfinder: **Heinisch, Peter, Im Schulzehnten 20, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**
Erfinder: **Ballmann, Hans-Jörg, Völklinger Weg 66, D-6000 Frankfurt am Main 71 (DE)**

EP 0 045 068 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

BUNDESDRUCKEREI BERLIN

Beschreibung

Die nachstehend erläuterte Erfindung betrifft das gleichmäßige Färben von in Schlauchform vorliegenden Rundstuhl-Wirkwaren aus Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle, mit auf der Faser erzeugten wasserunlöslichen Azofarbstoffen nach einer halbkontinuierlichen Methode, wobei zur Grundierung eine Kupplungskomponente unter alkalischen Bedingungen entsprechend der Auszieh-Färbetechnik aufgebracht, der Warenschlauch anschließend teilentwässert und dann die Farbstoff-Entwicklung naß-in-naß durch Überklotzen mit einer Diazokomponente in Gegenwart von Säure oder säureliefernden Substanzen vorgenommen werden.

Das gleichmäßige Färben von Baumwoll-Rundstuhl-Wirkwaren im Schlauch mit Azo-Entwicklungsfarbstoffen bereitet besonders in bezug auf die Egalität der nach einem solchen Schema hergestellten Färbungen außerordentliche Schwierigkeiten. Das hier anstehende Problem konnte bisher nur Teillösungen zugeführt werden. Vor allem Interlockware ist auf diese Weise kaum egal zu färben, weil sich bei Beginn der Farbstoffbildung aus Kupplungs- und Diazokomponente infolge der Dichtheit des nassen Textilmaterials und durch die größere Geschwindigkeit von Ionenreaktionen gegenüber der Kupplungsreaktion uneinheitliche Kupplungsbedingungen auf der Ware ergeben, die letztlich als Unegalitäten der Färbung in Erscheinung treten. Derartige Beeinträchtigungen des färberischen Ergebnisses werden in erster Linie beim Arbeiten auf Haspelkufen verursacht, wobei an manchen Warenstellen eine Farbstoffkupplung überhaupt nicht mehr zustande kommt.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die festgestellten Mängel beim Färben von schlauchförmigen Gewirken mit auf der Faser erzeugten Azofarbstoffen zu beheben, doch sind diese Anstrengungen bis heute allein in Einzelfällen erfolgreich gewesen. So wird z. B. bei Anwendung von einzelnen ausgewählten Kombinationen aus Kupplungs- und Diazokomponente die Grundierung des Färbeguts mit der Kupplungskomponente in einer Haspelkufe durchgeführt und die Entwicklung des Farbstoffes durch Behandlung mit der Diazokomponente anschließend in speziell konstruierten Rollenkufen in teilkontinuierlicher Operation vorgenommen. Diese Arbeitsweise läßt jedoch nur das Färben von begrenzten Metragen zu, weil aufgrund des beschränkten Rauminhaltes von Rollenkufen lediglich ein gewisses Entwicklungspotential vorgegeben ist und auch die optimalen pH-Bedingungen für die Kupplungsphase bloß schwer auf längere Zeit eingehalten werden können.

Weiterhin ist in diesem Zusammenhang gemäß der DE-C-2 808 909 ein einbadiger Ausziehprozeß für Textilien in Strangform vorgeschlagen worden, bei dem durch Ansäuern der sonst alkalischen Grundierungsflotte vor der Zugabe der Diazokomponente ein gleichmäßiger, niedriger pH-Wert auf der Ware eingestellt wird, so daß der Kupplungsvorgang alsdann ohne Beeinflussung durch die Ionenreaktion ablaufen kann. Auch dieses bekannte Verfahren zeigte aber in der Praxis keine einwandfreie Egalität der so erhaltenen Färbungen und oft eine nicht zufriedenstellende Farbstoffausbeute (säureempfindliche Napththole).

Der Anwendung sogenannter naß-in-naß Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, d. h. der Entwicklung einer nicht zwischengetrockneten Grundierung auf dem Foulard, steht entgegen, daß das Quantum der zusätzlich beim Überklotzen der nassen grundierten Ware aufgenommene Flotte (d. h. die zusätzliche Flottenaufnahme) nicht ausreicht, um die zur Entwicklung des Farbstoffes notwendige Menge Diazoniumverbindung zu lösen, und daß bei einer solchen Arbeitsweise die zur Neutralisation des Alkalis aus der Grundierung notwendige Alkalibindemittelkonzentration (Essigsäure) so hoch ist, daß sie die Kupplungsreaktion an der Warenoberfläche, wohin sie zuerst gelangt, ungünstig beeinflußt. Darüber hinaus war es nach der Grundierung des Textilgutes mit der Kupplungskomponente in einer Haspelkufe bisher nicht möglich, die Entwicklungsflotte rasch genug in das Innere des Warenschlauches zu bringen.

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 wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser insbesondere hinsichtlich der ungenügenden Flottenaufnahme im Verlauf der Überklotzoperation mit der Entwicklungsflotte auszuschalten, d. h. es mußte bei einer Klotzung von nasser, bereits mit der Kupplungskomponente grundierter Ware soviel Flotte aufgebracht werden, daß sich darin die zur Farbstoffbildung notwendige Menge an Diazoniumverbindung lösen läßt und daß die Alkalibindemittelkonzentration während der Kupplung nicht zu hoch wird. Außerdem galt es, für eine rasche Durchdringung des Gewirks mit der genannten Klotzflotte Sorge zu tragen, welche zur Vergleichmäßigung der Kupplungsbedingungen in der Ware erforderlich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man der sauren Entwicklungsflotte mit der kupplungsfähigen Diazokomponente 15 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 nichtionischen Netzmittels zusetzt.

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

a) lineare oder verzweigte Polymerisate des Acrylsäureamids;

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);

c) Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid und Acrylamidopropansulfonsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 0,5 (bezogen auf das Acrylsäureamid);

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 in Kombination mit ε-Caprolactam im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1 (bezogen auf die Polymerisate).

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

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 (im Einklang mit den empfohlenen Konzentrationen der zugesetzten Polymerisate).

Durch die Mitwirkung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Acrylsäureamids sowie eines Netzmittels im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelingt es, die Flottenaufnahme durch das Färbegut 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.

Erstaunlicherweise erzielt man nach dem neuen Arbeitsprinzip auf den schlauchförmigen Textilien — je nach Einstellung und Leistungsfähigkeit des verwendeten Foulards — Flottenaufnahmewerte von zusätzlich 50 bis 130% (vom Gewicht der trockenen Ware), also im Endeffekt eine Gesamtflottenaufnahme von 120 bis 200 Gew.-%, wenn sich auf dem behandelten Gewirk von der Grundierung (im Ausziehprozeß) her schon ca. 70 Gew.-% Feuchtigkeit befunden haben. In dieser zusätzlichen Flottenmenge läßt sich die Diazoniumverbindung in der notwendigen Menge lösen und die Alkalibindemittelkonzentration bewegt sich innerhalb der üblichen Grenzen. Außerdem stellt das Netzmittel eine rasche Verteilung der Klotzflotte im Gewirk sicher, so daß eine gleichmäßige Farbstoffbildung auf der Faser gegeben ist.

Es war überraschend, daß durch den Einsatz der Hilfsmittelkombination nach der vorliegenden Erfindung sich die Flottenaufnahme beim (zweiten) Klotzen unter sonst gleichen Bedingungen gegenüber einer Klotzflotte ohne diese Zusätze um ca. 70 Gew.-% steigern läßt und daß selbst auf bereits nasser Ware noch eine Erhöhung der Flottenaufnahme zu erzielen ist, die es erst erlaubt die erforderliche Menge Diazokomponente auf die Vorgrundierung aufzubringen.

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, bei den bisherigen Versuchen aufgetretener Mangel ist damit ebenfalls behoben.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es erstmals möglich, auch voluminöses Material in Schlauchform zweibadig mit den Komponenten zur Bildung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser gleichmäßig und egal sowie ohne Zwischentrocknung zu färben. Die Nachteile der vom Stand der Technik bekannten Verfahren bezüglich einer naß-in-naß Applikation sind überwunden und es steht somit eine Färbetechnik zur Verfügung, nach der größere, bereits grundierte Metragen von Schlauchware kontinuierlich der Farbstoff-Entwicklung zugeführt werden können.

Nun ist wohl beim kontinuierlichen Färben der Einsatz von Acrylsäureamidpolymerisaten oder entsprechenden Mischpolymeren in den Klotzflotten nicht mehr neu. So wird davon beim Verfahren nach der DE-A-2 815 511 Gebrauch gemacht, was unter Berücksichtigung der Fixierungsbedingungen darauf hinausläuft, die Migration von Dispersionsfarbstoffen auf Polyester/Cellulose-Mischgeweben im Verlauf der Zwischentrocknung und damit das Auftreten von Grauschleier beim Thermoisolieren zu unterdrücken. Im Falle der DE-A1-2 738 497 bedient man sich des Hilfsmittels ebenso zur Verhinderung der Migration bei der Zwischentrocknung. Bei diesen bekannten Techniken beruht die Wirkung der Acrylpolymerisate darauf, dem Wandern von Flotte bzw. von darin enthaltenem Farbstoff oder Veredlungsmittel beim Zwischentrocknen gegenzusteuern. Dieser Befund läßt sich indessen nicht in Richtung auf die vorliegende Erfindungsidee auslegen, wo für den Ausgleich der Flottenverteilung eher umgekehrtes Verhalten des Polymerenzusatzes maßgebend ist.

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

ner Ware durchgeführt werden.

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 Diazo Component« (Diazokomponente) aufgelisteten chemischen Verbindungen in Frage.

Von den erfindungsgemäß angewandten Polymerisationsprodukten des Acrylsäureamids sind einige bekannt (DE-A-2 542 051, CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT), doch werden diese 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 vorgegangen:

In üblicher Weise wird unter Berücksichtigung der zu erzielenden Farbtiefe, des verwendeten Flottenverhältnisses und des Gewichts der Rundstuhlware das schlauchförmige Textilgut als Warenstrang in einer Haspelkufe oder Jet-Färbeanlage mit einer Kupplungskomponente aus alkalischer Flotte grundiert. Beim Herausnehmen der so hergestellten Grundierung aus der Haspelkufe bzw. dem Färbejet wird der Schlauchstrang auf ca. 70 bis 90 Gew.-% Flottenrest in der Ware entwässert und daraufhin wird der Schlauch für die Klotzoperation breitgelegt. Dann wird die vorbehandelte Ware in üblicher Weise auf dem Foulard naß-in-naß in Gegenwart von Alkalibindemittel (Säure oder säureliefernde Substanzen) mit der eine kupplungsfähige Diazokomponente enthaltenden Entwicklungsflotte überklotzt, wobei man dieser Klotzflotte die erfindungsgemäße Kombination aus Acrylsäureamidpolymerisat und Netzmittel in den angegebenen Mengen zusetzt.

Die Berechnung der erforderlichen Menge an Diazokomponente und Alkalibindemittel erfolgt — wie bei der Foulardfärberei von zwischengetrockneter Ware — mit den von den Herstellern der Diazokomponente in den Anwendungsvorschriften angegebenen Verhältniszahlen unter Berücksichtigung der zusätzlichen Flottenaufnahme.

Die nachfolgenden Beispiele sollen, besonders was die Art der eingesetzten Netzmittel betrifft, in keiner Weise eine Einschränkung darstellen, sondern nur der Erläuterung der vorliegenden Erfindung dienen. Die in den Ausführungsbeispielen ersichtlichen Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente; im Falle einer Naßbehandlung von Textilien beziehen sich solche Prozentangaben bezüglich Flottenaufnahme bzw. Restfeuchtegehalt auf das Gewicht der trockenen Ware.

Beispiel 1

In einer Haspelkufe wird im Flottenverhältnis von 1 : 20 eine Baumwoll-Interlockware (60 kg Rohware) in Schlauchform grundiert unter Einsatz einer wäßrigen Lösung von:

- 0,63 g/l Azoic Coupling Component 32 mit der C. I.-Nr. 37 580 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
- 6 cm^3/l Natronlauge 32,5%ig,
- 3 cm^3/l eines Schutzkolloids auf Basis eines Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsproduktes,
- 2 g/l eines Netzmittels aus einem Natriumalkylsulfonat und 10% des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol,
- 3 cm^3/l eines Sequestriermittels auf Basis von einem Äthylendiaminacetat, und
- 20 g/l Kochsalz.

Die Grundierung des Textilgutes mit dieser Flotte erfolgt während 30 Minuten bei 30 bis 35° C. Die grundierte Ware wird nun aus der Haspelkufe herausgenommen und auf 70% Restflotte abgequetscht; daraufhin wird der Schlauch zum Überklotzen breitgelegt.

Die Entwicklung des Farbstoffes erfolgt sodann ohne Zwischentrocknung durch Behandlung des grundierten Textilgutes auf einem Foulard mittels zweimaligem Tauchen und Quetschen mit einer wäßrigen Entwicklungsflotte enthaltend:

- 54 g/l einer stabilisierten Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 51 mit der C. I.-Nr. 37 195,
- 30 g/l einer 4,3%igen, wäßrigen Einstellung eines Mischpolymerisats aus Acrylsäureamid und Acrylamidopropansulfonsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1, bezogen auf das Acrylsäureamid, (Molekulargewicht des genannten Mischpolymerisats $1{,}9 \cdot 10^6$),
- 5 g/l eines Netzmittels aus einem Natriumalkylsulfonat und 10% des Additionsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isotridecanol,
- 30 cm^3/l Essigsäure 60%ig, und
- 2 cm^3/l eines Dispergiermittels aus 80% Stearylalkohol, oxäthyliert pro Mol mit 25 Mol Äthylenoxid, und 20% eines Polyäthylenglykols mit einem Molgewicht von 6000.

Man erhält auf diese Weise trotz unmittelbarer Verwendung der noch nassen Ware im Verlauf des Überklotzens eine weitere Flottenaufnahme von 80%.

Nach einem Luftgang von 40 Sekunden vervollständigt man die Farbstoffkupplung durch eine Heißwasserpassage des Textilgutes bei 80° C. Zur Nachbehandlung der Färbung, die wie üblich erfolgt, nimmt man den Warenschlauch

wieder auf die Haspelkufe.

Nach dem Trocknen resultiert ein einwandfrei egaler, gut durchgefärbter marineblauer Rundstuhlschlauch.

Beispiel 2

In einer Jet-Färbemaschine werden 50 kg einer gebleichten Baumwoll-Interlockware im Flottenverhältnis von 1 : 10 grundiert unter Verwendung einer wäßrigen Lösung von:

- 2,3 g/l Azoic Coupling Component 8 mit der C. I.-Nr. 37 525 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
- 6 cm^3/l Natronlauge 32,5%ig,
- 3 g/l 2-2'Dinaphthylmethan-6,6'disulfonsäure (Natriumsalz),
- 3 g/l eines Sequestiermittels auf Basis von einem Äthylendiaminacetat,
- 3 cm^3/l Formaldehyd 30%ig,
- 0,02 g/l eines Entschäumers auf Siliconölbasis, und
- 20 g/l Kochsalz.

Man grundiert das Textilgut mit dieser Flotte bei 35° C während 30 Minuten, nimmt dann den Warenschlauch aus der Jet-Färbemaschine, quetscht diesen auf 90% Restflotte ab und breitet ihn zum Überklotzen aus.

Auf einem Foulard wird nun der nasse, grundierte Warenschlauch zur Entwicklung des Farbstoffes durch einmaliges Tauchen und Quetschen mittels einer wäßrigen Flotte weiterbehandelt, welche wie folgt zusammengesetzt ist:

- 13 g/l der Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 2 mit der C. I.-Nr. 37 005,
- 45 g/l einer 4,3%igen, wäßrigen Einstellung eines linearen Polymerisats von Acrylsäureamid (Molekulargewicht 1,4 · 10^6),
- 5 g/l eines anionischen Netzmittels auf Basis eines Natriumalkylsulfonats,
- 11 cm^3/l Essigsäure 60%ig,
- 13 g/l Natriumacetat, und
- 2 g/l eines Dispergiermittels aus 80% Stearylalkohol, oxäthyliert pro Mol mit 25 Mol Äthylenoxid, und 20% eines Polyäthylenglykols mit einem Molgewicht von 6000.

Man erhält hierbei im Zuge des Überklotzprozesses trotz der hohen, bereits vorhandenen Feuchtigkeit auf dem Warenschlauch eine zusätzliche Flottenaufnahme von 90%, also eine Gesamtflottenaufnahme von 180%. Nach dem Klotzen legt man das so behandelte Textilgut zur Vervollständigung der Farbstoffbildung ab und führt nach 20 bis 30 Minuten die Nachbehandlung der Färbung wie üblich in einer Jet-Färbemaschine durch. Die auf diese Weise erzielte brillante Orangefärbung ist einwandfrei egal und der Schlauch ist gut durchgefärbt.

Führt man die zuvor beschriebene Maßnahme zur Entwicklung des Farbstoffes analog, jedoch ohne Zusatz des Acrylsäureamidpolymerisats und des Netzmittels durch, dann erhält man nur eine zusätzliche Flottenaufnahme des Textilgutes von 20% (auch bei beinahe druckloser Einstellung des Foulards auf 0,4 bis 1 bar/cm^3), und es resultiert eine völlig unegale, im Inneren des Warenschlauches teilweise überhaupt nicht gekuppelte Färbung.

Beispiel 3

120 kg einer abgekochten Baumwoll-Feinrippware in Schlauchform werden in einer Haspelkufe im Flottenverhältnis von 1 : 15 während 30 Minuten bei 30° C mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die folgende Zusätze enthält:

- 1,81 g/l Azoic Coupling Component 28 mit der C. I.-Nr. 37 541 (gelöst nach der Kaltlösevorschrift),
- 6 cm^3/l Natronlauge 32,5%ig,
- 3 cm^3/l eines Schutzkolloids auf Basis eines Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsproduktes,
- 10 g/l eines Sequestriermittels auf Basis von einem Äthylendiaminacetat, und
- 20 g/l Kochsalz.

Nach Beendigung der Grundierung wird das so behandelte Textilgut auf 80% Restflotte entwässert und anschließend wird auf einem Foulard naß-in-naß mittels zweimaligem Tauchen und Abquetschen des breitgelegten Schlauches mit einer Klotzflotte der untenstehenden Zusammensetzung der Farbstoff entwickelt:

- 13,4 g/l der Diazoniumverbindung von Azoic Diazo Component 32 mit der C. I.-Nr. 37 090,
- 8 g/l Natriumacetat,
- 10 cm^3/l Essigsäure 60%ig,
- 60 g/l einer 4%igen, wäßrigen Einstellung des 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 Mischpolymerisats 1,47 · 10^6), und
- 5 cm^3/l eines Netzmittels auf Basis eines Natriumalkylsulfonats und eines oxäthylierten Isotridecanols.

Die zusätzliche Flottenaufnahme beim Überklotzen des Schlauches beträgt in diesem Falle 120%. Nach einem Luftgang von 30 Sekunden wird eine Heißwasserpassage der gefärbten Ware bei 80° C zur Vervollständigung der Kupplung gegeben und die Färbung wie üblich auf dem Grundierungsaggregat nachbehandelt.

Man erhält eine gut durchgefärbte, egale, brillant rote Baumwollfeinrippware.

Patentansprüche

1. Verfahren zum gleichmäßigen Färben von in Schlauchform vorliegenden Rundstuhl-Wirkwaren aus Cellulosefasern mit auf der Faser erzeugten wasserunlöslichen Azofarbstoffen nach einer halbkontinuierlichen Methode, wobei zur Grundierung eine Kupplungskomponente unter alkalischen Bedingungen entsprechend der Ausziehfärbetechnik aufgebracht, der Warenschlauch anschließend teilentwässert und dann die Farbstoff-Entwicklung naß-in-naß durch Überklotzen mit einer Diazokomponente in Gegenwart von Säure oder säureliefernden Substanzen vorgenommen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man der sauren Entwicklungsflotte mit der kupplungsfähigen Diazokomponente 15 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 nichtionischen Netzmittels zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man lineares oder verzweigtes Polyacrylsäureamid zusetzt.

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 Gewichtsverhältnis 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 Acrylamidopropansulfonsäure im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,05 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 untereinander 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.

Claims

1. A process for the even dyeing of a tubular knitted fabric in hose form and consisting of or containing cellulose fibers, with water-insoluble azo dyestuffs produced on the fiber according to a semicontinuous method, in which the impregnation is performed by applying onto the hose fabric a coupling component under alkaline conditions using the exhaust technique, then the tubular article so treated is partially dehydrated, and subsequently the development of the dyestuff is effected, wet-in-wet, by slop-padding the textile goods, with a diazo component in the presence of an acid and/or an acid-forming substance, which comprises additing to the acidic developing liquor containing the diazo component capable of being coupled an auxiliaries' combination of polymers or copolymers of acrylic acid amide, said polymeric component being incorporated in an amount of from 15 to 60 g/l in the form of a 2 to 8% (by weight), preferably 4 to 5% (by weight), aqueous formulation, and of from 2 to 20 g/l of an anionic or nonionic wetting agent.

2. A process as claimed in claim 1, wherein as polymeric component linear or branched homopolymers of acrylic acid amide are added.

3. A process as claimed in claim 1, wherein as polymeric component copolymers of acrylic acid amide and semiesters of maleic acid with polyglycol ethers of natural or synthetic fatty alcohols (of from 12 to 18 carbon atoms) with from 5 to 10 mols of ethylene oxide per mol of fatty alcohol, in a weight ratio of from 1 : 0.05 to 1 : 0.5 (calculated on the acrylic acid amide) are added.

4. A process as claimed in claim 1, wherein as polymeric component copolymers of acrylic acid amide and acrylamido-propane-sulfonic acid in a weight ratio of from 1 : 0.05 to 1 : 0.5 (calculated on the acrylic acid amide) are added.

5. A process as claimed in claim 1, wherein as polymeric component copolymers of acrylic acid amide and N-vinyl-N-methyl-acetamide in a weight ratio of from 1 : 0.05 to 1 : 0.5 (calculated on the acrylic acid amide) are added.

6. A process as claimed in claims 2 to 5, wherein mixtures of the specified polymeric components one with another are added.

7. A process as claimed in claims 2 to 6, wherein to the specified polymeric components ε-caprolactam is further added in a weight ratio of from 1 : 0.5 to 1 : 1 (calculated on the weight of the polymeric component).

8. A process as claimed in claims 1 to 7, wherein the applied polymers of acrylic acid amide or the copolymers thereof have a molecular weight of from $1.0 \cdot 10^6$ to $2.5 \cdot 10^6$.

Revendications

1. Procédé pour la teinture uniforme de tricots obtenus sur métier circulaire, se présentant sous une forme tubulaire, en fibres de cellulose, par des colorants azoïques insolubles dans l'eau, produits sur la fibre, selon un procédé semicontinu dans lequel, pour le piétage, on applique un composant de copulation dans des conditions alcalines conformément à la technique de teinture par épuisement, puis on déshydrate partiel-

lement l'article tubulaire et on procède ensuite au développement du colorant, mouillé sur mouillé, par surfoulardage avec un composant de diazotation en présence d'acide ou de substances donnant des acides, caractérisé en ce qu'on ajoute au bain de développement acide contenant le composant de diazotation pouvant être copulé 15 à 60 g/l d'un polymère ou d'un copolymère de l'acrylamide sous la forme d'une formulation aqueuse à 2 à 8% en poids, de préférence 4 à 5% en poids, ainsi que 2 à 20 g/l d'un mouillant anionique ou nonionique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute un polyacrylamide linéaire ou ramifié.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute des copolymères à base d'acrylamide et de semiesters de l'acide maléique avec des éthers de polyéthylène-glycol d'alcools gras naturels ou synthétiques (à 12 à 18 atomes de carbone), avec 5 à 10 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool gras, selon un rapport pondéral de 1 : 0,05 à 1 : 0,5, sur la base de l'acrylamide.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute des copolymères d'acrylamide et d'acide acrylamidopropanesulfonique selon un rapport pondéral de 1 : 0,05 à 1 : 0,5, sur la base de l'acrylamide.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute des copolymères d'acrylamide et de N-vinyl-N-méthylacétamide selon un rapport pondéral de 1 : 0,05 à 1 : 0,5, sur la base de l'acrylamide.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce qu'on ajoute des mélanges, entre eux, des polymères qui y sont mentionnés.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'on ajoute encore, aux polymères qui y sont mentionnés, de l'ε-caprolactame selon un rapport pondéral de 1 : 0,5 à 1 : 1 sur la base des polymères.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les polymères utilisés de l'acrylamide ou ses copolymères ont une masse moléculaire de $1{,}0\ 10^6$ à $2{,}5\ 10^6$.