

CH 679258 A3



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

CH 679258 G A3

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

Int. Cl.⁵: **D 06 P** **3/16**
D 06 P **1/44**
D 06 P **5/02**

AUSLEGESCHRIFT A3

21 Gesuchsnummer: 775/88

71 Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 01.03.1988

30 Priorität(en): 04.03.1987 DE 3706887

72 Erfinder:
Frauenknecht, Josef, Therwil
Schwer, Dieter, Riehen

42 Gesuch
bekanntgemacht: 31.01.1992

44 Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.01.1992

56 Recherchenbericht siehe Rückseite

54 Verfahren zum Färben von natürlichen und/oder synthetischen Polyamidfasern.

57 Ein Verfahren zum Färben von natürlichen und/oder synthetischen Polyamidfasern mit anionischen Farbstoffen wird beschrieben. Die Polyamidfasern werden bei einer Temperatur von 60 °C bis 105 °C mit einer Färbeflotte, welche mindestens einen anionischen Farbstoff zusammen mit einem kationaktiven farbstoffaffinen Hilfsmittel enthält, gefärbt. 15 bis 60 Minuten nach Erreichung der Färbetemperatur der Färbeflotte wird ein anionaktives Hilfsmittel zugegeben, um die Erschöpfung der Färbeflotte zu vervollständigen. Egale Färbungen mit guter Durchfärbung des Färbegutes werden erhalten.



Bundesanmt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 775/88

HO 15452

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	GB-A-2 140 470 (SANDOZ) * Beispiele 1-5 *	1,2,5,6	
A	GB-A-1 450 216 (SANDOZ) * Patentanspruch 1; Seite 2, Zeilen 32-70; Seite 3, Zeilen 69-83; Seite 5, Zeilen 48-81; Seite 7, Zeilen 97-108,122 - Seite 8, Zeile 16; Seite 8, Zeilen 32-45 *	1,2,5,6	
A	GB-A-1 213 609 (SANDOZ) * Patentansprüche 1-9; Beispiele 1,2 *	1-3,5,6	
A	GB-A-1 553 520 (BASF) * Beispiele 1-5 *	1,6	
D,A	DE-A-3 434 078 (SANDOZ) * Patentansprüche 1,8,9; Seite 4, letzter Absatz - Seite 5, erster Absatz; Beispiel 4 *	1,5,6	
P,A	EP-A-0 228 639 (HOECHST) * Patentansprüche 1,6 *	1,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL4)
			D 06 P
Abschlußdatum der Recherche		EPA Prüfer	
13-11-1988			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum flächen- und faseregalen Färben von natürlichen und oder synthetischen Polyamidfasern mit anionischen Farbstoffen.

Als Naturprodukt kann die Wolle je nach Provenienz ein sehr unterschiedliches Ziehvermögen für anionische Wollfarbstoffe aufweisen. Auch innerhalb eines Wollvlieses können wesentliche Unterschiede, beispielsweise zwischen Wollhaaren unterschiedlicher Herkunft und innerhalb eines Haares, zwischen Wurzel und Spitze, bestehen, was zu schipprigen Färbungen führen kann. Ein weiteres Problem betrifft die Penetration und die regelmässige Verteilung der Farbstoffe im Textilmaterial, besonders an den Kreuzstellen der Faser, speziell wenn das Material dick oder dicht gesponnen, gewoben oder gestrickt ist. Deshalb wird der Färber immer wieder mit dem Problem des flächen- und faseregalen Färbens der Wolle konfrontiert.

Es wurde nun ein Verfahren zum flächen- und faseregalen Färben von Polyamidfasern mit anionischen Farbstoffen, insbesondere Wollfarbstoffen gefunden, insbesondere zum Decken der Schipprigkeit und mit guter Durchfärbung des Färbegutes, ohne dass die Gebrauchsechtheiten der gefärbten Wolle beeinträchtigt werden.

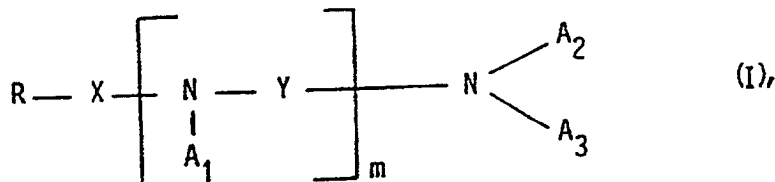
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von natürlichen und/oder synthetischen Polyamidfasern mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polyamidfasern bei einer Temperatur von 60° bis 105°C mit einer Färbeflotte, welche mindestens einen anionischen Farbstoff zusammen mit einem kationaktiven farbstoffaffinen Hilfsmittel enthält, färbt und 15 bis 60 Minuten nach Erreichung der Färbetemperatur der Färbeflotte ein anionaktives Hilfsmittel zugeibt, um die Erschöpfung der Färbeflotte zu vervollständigen.

Erfindungsgemäss kann zusätzlich zu dem kationaktiven oder anionaktiven Hilfsmittel oder zu beiden ein nicht-ionogenes Hilfsmittel eingesetzt werden. Jedoch werden die nicht-ionogenen Hilfsmittel und die entsprechende Menge so gewählt, dass der kationaktive bzw. anionaktive Charakter überwiegend bleibt.

Geeignete farbstoffaffine kationaktive Hilfsmittel sind solche, die eine Retardierungswirkung auf die anionischen Farbstoffe besonders von Färbetemperaturen ausüben. Als Beispiele können Polyglykoläther von Fettaminen, Fettsäureamidaminen oder Fettalkylpolyaminen mit gesättigten oder ungesättigten Fettalkylresten, gegebenenfalls in protonierter oder quaternierter Form genannt werden. Unter Polyglykoläther werden Äthylenoxid sowie gemischte Äthylenoxid-C₃/C₄ Alkylenoxid, gegebenenfalls mit einer kleinen Anzahl von Styroloxideinheiten, Anlagerungsprodukte verstanden.

Bevorzugte kationaktive farbstoffaffine Hilfsmittel für die erste Färbestufe sind:

a) Verbindungen der Formel I



worin

R C₁₂₋₃₀ Alkyl und/oder Alkenyl

X eine direkte Bindung oder -CO-

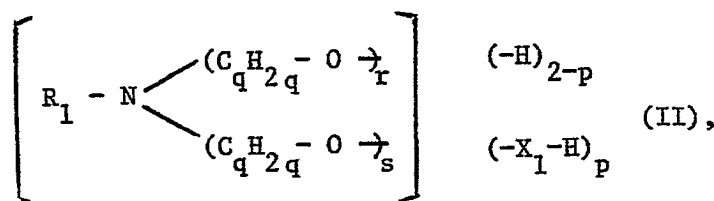
Y C₂ oder C₃ Alkylen ist,

A₁, A₂ und A₃ jeweils der Rest einer Äthylenoxidanlagerungskette oder Äthylenoxid/C₃-C₄ Alkylenoxidanlagerungskette, gegebenenfalls unter Anlagerung von Styroloxid ist, wobei die Verbindung der Formel I von 3 bis 200 Äthylenoxyeinheiten und von 0 bis 100 C₃ oder C₄ Alkylenoxyeinheiten, gegebenenfalls bis 5 Styroloxideinheiten enthalten kann, und

m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6 ist

und die entsprechenden quaternierten Salze, beispielsweise wie in dem britischen Patent 1 218 715 beschrieben;

b) Ester von polybasischen Säuren, enthaltend als Estergruppe ein Anlagerungsprodukt von 10 bis 100 Äthylenoxyeinheiten auf ein Fettamin mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders die Verbindungen der Formel II



worin

R_1 C₁₂₋₂₄ Alkyl und/oder Alkenyl

X_1 der Rest einer polybasischen Säure ist,

r und s für eine ganze Zahl stehen und die Summe r und s von 10 bis 100 schwanken kann,

p 1 oder 2,

q 2, 3 oder 4 ist und die entsprechenden protonierten oder quaternierten Verbindungen.

In den Verbindungen der Formel I bedeutet R vorzugsweise C₁₆₋₂₂ Alkyl und/oder Alkenyl; X ist vorzugsweise die direkte Bindung und m ist vorzugsweise 0, 1 oder 2. Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Fettamine oder Fettdiamine, die insgesamt 10 bis 120 Äthylenoxyeinheiten oder 1 bis 20 Propylenoxyeinheiten und 10 bis 40 Äthylenoxyeinheiten enthalten. Wenn die Verbindungen der Formel I auch Styroloxyeinheiten enthalten, so sind vorzugsweise 1 bis 2 Styroloxyeinheiten angelagert, besonders vor der Anlagerung von den Äthylenoxyeinheiten bzw. Propylenoxyeinheiten.

Als Quaternierungsmittel für die Verbindungen der Formel I oder II können beispielsweise Dimethylsulfat, Methylchlorid, Benzylchlorid usw. eingesetzt werden. Falls mehrere basische Stickstoffatome vorhanden sind, kann die Menge an Quaternierungsmittel entsprechend angepasst werden.

In den Verbindungen der Formel II bedeutet R_1 vorzugsweise C₁₆₋₂₄ Alkyl und/oder Alkenyl und die Summe $r + s$ vorzugsweise 10 bis 70. Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind die Schwefelsäureester oder Halbest, besonders solche die 15 bis 25 Äthylenoxyeinheiten enthalten. Die Verbindungen der Formel II werden vorzugsweise in quaternierter Form eingesetzt.

X_1 bedeutet vorzugsweise $-\text{SO}_3\text{M}$, worin M Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder substituiertes Ammonium, beispielsweise Mono-, Di- oder Tri- β -, δ - oder ω -hydroxy-C₂₋₄ Alkylammonium.

In der erfindungsgemässen ersten Färbestufe können auch Mischungen von kationaktiven Hilfsmitteln eingesetzt werden.

Geeignete anionaktive Hilfsmittel sind vorteilhaft Verbindungen, welche die Farbstoffaffinität des kationaktiven Hilfsmittels neutralisieren und den Farbstoff vom kationaktiven Hilfsmittel befreien. Als Beispiele können folgende Verbindungen genannt werden: Alkylarylsulfonsäure und längerkettige Alkylsulfonsäure und ihre Salze, Fettsäureamidsulfonsäure, sulfonierte Fettsäure bzw. -salze und Ester, beispielsweise sulfonierte Oleinsäure, Elaidinsäure oder Ricinoleinsäure bzw. -ester, besonders die Alkylester wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylester, oder die Glycerinester, beispielsweise sulfoniertes Rizinusöl, Schwefelsäurehalbest von längerkettigen Äthoxylierungsprodukten, Alkylphosphorsäureester oder -halbest, Alkylpolyglykolätherphosphorsäureester, beispielsweise Tri-C₁₋₁₀ Alkylphosphat oder Tri-C₂₋₆ Alkoxy-C₂₋₄-alkylphosphat oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

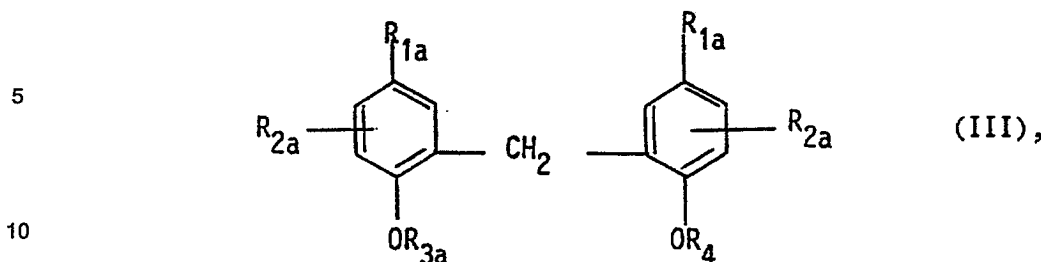
Bevorzugte anionaktive Hilfsmittel für die zweite Färbestufe sind beispielsweise:

a) aromatische Sulfone, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe auf einem Phenylring tragen und durch Sulfonierung mit Schwefelsäure einer Mischung der folgenden Verbindungen erhältlich sind:

i) mindestens eine aromatische phenolische Verbindung mit 6-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Hydroxygruppe auf einem Phenylring, und

ii) mindestens eine aromatische nicht phenolische Verbindung mit 6-20 Kohlenstoffatomen, wobei die erhaltenen sulfonierten Verbindungen mit nicht sulfonierten Verbindungen des Typus (i) und/oder (ii) weiterkondensiert werden können, beispielsweise wie im britischen Patent 1 396 126 beschrieben. Bevorzugte aromatische Sulfone sind Sulfonsäuren von Ditolyläthersulfonen, beispielsweise wie in der DOS 3 110 411 beschrieben;

b) Verbindungen der Formel III



worin

R_{1a} C₈₋₁₂ Alkyl,

R_{2a} Wasserstoff oder -SO₃R₆

R_{3a} $\text{---} \text{A} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_5$ worin A jeweils -C₂H₄-, -C₃H₄- oder -C₄H₈- bedeutet

R₄ $\text{---} \text{B} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_5$ worin B jeweils -C₂H₄-, -C₃H₆- oder -C₄H₈- ist

R₅ Wasserstoff oder -SO₃R₆ ist, mit der Bedingung, dass mindestens ein R₅ die Bedeutung von -SO₃R₆ hat,

R₆ Wasserstoff, Alkalimetall, ein Erdalkalimetalläquivalent, Ammonium oder substituiertes Ammonium

k 1, 2 oder 3, und

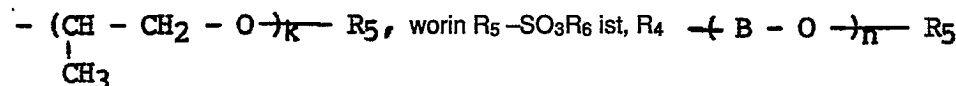
n 0, 1 oder 2 ist

die Summe k + n höchstens 4 bedeutet, wobei R₅ in R₄ Wasserstoff und k 1 sind wenn n = 0, und beide R_{2a} Wasserstoff sind, wenn nur ein R₅ -SO₃R₆ und n 1 oder 2 sind, beispielsweise wie in dem britischen Patent 2 150 569 beschrieben; und andere Verbindungen des Novolak-Typus;

c) Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd abgebenden Verbindung

d) Sulfoniertes Rizinusöl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche worin R_{1a} Nonyl ist, ein R_{2a} Wasserstoff und das andere -SO₃R₆ bedeutet, R₃



40 worin n 0 und R₅ Wasserstoff bedeutet, R₆ Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Monoethanolammonium und k 1 bedeutet.

Es können auch in der zweiten Färbestufe Mischungen von anionaktiven Hilfsmitteln eingesetzt werden.

45 Geeignete nicht-ionogene Färbemittel sind Polyglykoläther, vorzugsweise Äthylenoxidaddukte oder Äthylenoxid/Propylenoxidaddukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen. Bevorzugte Verbindungen sind Anlagerungsprodukte von 15 bis 120, besonders 25 bis 120, Äthylenoxideinheiten auf C₁₂₋₂₂ Fettalkoholen und von 4-10 Äthylenoxideinheiten auf (C₆₋₁₄-Mono- oder Dialkyl)phenolen.

50 Im erfindungsgemässen Verfahren wird das kationaktive Hilfsmittel in einer Menge von 0.1 bis 2%, bezogen auf das Gewicht des Textilgutes, verwendet; das anionaktive Hilfsmittel wird dann in einer Menge von 0.1 bis 1% eingesetzt. Wenn ein nicht-ionogenes Hilfsmittel zusätzlich zum ersten und/oder zweiten Hilfsmittel eingesetzt wird, wird es in denselben Mengen wie oben angegeben, verwendet.

55 Erfindungsgemäss wird das kationaktive Hilfsmittel beim Beginn der Färbung, vorzugsweise bevor die Temperatur erhöht wird, der Färbeflotte zugegeben. Vorzugsweise wird das kationaktive Hilfsmittel gleichzeitig mit den Farbstoffen der Färbeflotte zugesetzt. Die Temperatur der Färbeflotte wird dann auf die Färbetemperatur erhöht.

Zusätzlich zu den Farbstoffen und dem kationaktiven Hilfsmittel, kann die Färbeflotte für das Färben von Polyamiden übliche Hilfsmittel enthalten, beispielsweise eine anorganische Säure wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder eine organische Säure wie eine nieder aliphatische Carbonsäure beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure. Die Säuren werden vorzugsweise eingesetzt, um den pH zwischen 4-6, besonders im isoelektrischen Bereich im Fall der Wolle, einzustellen. Wenn synthetische Polyamide gefärbt werden, kann es auch von Vorteil sein, einen Säurespender zu verwenden.

60 Ferner kann die Färbeflotte Salze, insbesondere Ammonium- oder Alkalisalze wie z.B. Natriumacetat, -sulfat oder -chlorid enthalten. Diese Salze können zweckmässig in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die zu färbende Ware eingesetzt werden.

65 Weiterhin kann die Färbeflotte Additive wie Wollschutzmittel, Netzmittel oder Entschäumer enthalten.

Das Flottenverhältnis kann in einem breiten Bereich, vorteilhaft 1:5 bis 1:40, vorzugsweise 1:8 bis 1:25 liegen.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren kann sowohl bei Kochtemperatur (95–105°C) als auch bei einer niedrigeren Temperatur wie 60–95°C, vorzugsweise 80–90°C, durchgeführt werden. Letzteres ist besonders günstig, da die Wolle bei einer faserschonenden Färbetemperatur gefärbt wird, und trotzdem ergibt das Verfahren egale und echte Färbungen mit guter Farbausbeute.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Wolle bei einer Temperatur von 80–90°C gefärbt.

Wenn die gewünschte Färbetemperatur erreicht ist, wird die Färbung weitergeführt, wobei der Farbstoffaufzug zu einem Gleichgewicht kommt und die Baderschöpfung nicht mehr zunimmt. Es wird eine Teilerschöpfung der Färbeflotte, beispielsweise $\leq 95\%$, vorzugsweise zwischen 70 und 95% erreicht wie man es kolorimetrisch messen kann, und die Migrationsphase findet statt. Diese Migrationsphase wird zwischen 15 und 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 45 Minuten, ganz bevorzugt 15 bis 35 Minuten durchgeführt; sie wird so eingestellt, dass je nach Färbearanlage, Textilmaterialart, Farbstoffen und Hilfsmitteln die gewünschte Durchfärbung und Farbstoffverteilung erreicht wird. Erfindungsgemäss wenn die Farbstoffpenetration bzw. -verteilung ein genügendes Niveau erreicht hat, wird dann das anionaktive Hilfsmittel, gegebenenfalls mit einem nicht-ionogenen Hilfsmittel, der Färbeflotte zugegeben. Die Zugabe des anionaktiven Hilfsmittels kann in einer einzigen Portion, in mehreren Portionen oder in Form einer Zudosierung, beispielsweise wie in der DOS 3 434 078 beschrieben, durchgeführt werden. Es kann für eine Weile noch weitergefärbt werden oder kurz nach der Zugabe des anionaktiven Hilfsmittels kann die zweite Färbestufe abgestellt werden. Die zweite Färbestufe kann bei gleicher Temperatur wie für die erste Färbestufe (isothermisches Färben) oder bei höherer oder tieferer Temperatur durchgeführt werden, beispielsweise bei 40–60°C, wobei die Färbeflotte vorzugsweise vor der Zugabe des anionaktiven Hilfsmittels abgekühlt wird. Je nach gewählten Färbebedingungen und Hilfsmitteln kann in der zweiten Färbestufe die Baderschöpfung vollständig (bis zu 100%) sein.

Im allgemeinen ist die zweite Färbestufe kürzer als die erste: ihre Dauer kann üblicherweise 1/4 der ersten Stufe (Heizen und Migrationsphase) entsprechen. Vorteilhaft wird die zweite Färbestufe zwischen 10 und 40 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten dauern.

Am Ende der zweiten Färbestufe kann das Polyamidmaterial nach üblichen Methoden fertiggestellt werden.

Als anionische Farbstoffe können 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe mit oder ohne löslichmachenden Gruppen, Walkfarbstoffe, mono- oder mehrfach sulfonierte Säurefarbstoffe, besonders wie in der DOS 3 434 281 beschrieben, oder Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden.

Das Verfahren ist auch für Trichomiefärbungen geeignet.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist für das Färben von natürlichen Polyamiden wie Wolle oder Seide, synthetischen Polyamiden wie die verschiedenen Nylonarten und ihre Mischungen, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren natürlichen oder synthetischen Fasern, beispielsweise Polyester, Cellulose oder Polyacrylnitril geeignet. Unter Wolle wird auch chlorierte, karbonisierte oder filzarm oder filzfest ausgerüstete Wolle, beispielsweise Hercosett oder Basolan DC ausgerüstete Wolle, verstanden.

Die Polyamidfasern können in verschiedenen Aufmachungsformen wie lose Wolle, Kammzug, Garn, Stücke, beispielsweise fully fashioned articles, vorliegen.

Erfindungsgemäss wird in einer ersten Färbestufe eine partielle Baderschöpfung durch Zugabe eines kationaktiven Hilfsmittels erreicht und dann eine Migrationsphase eingeleitet; schliesslich wird eine zweite Färbestufe unter Einsatz eines anionaktiven Hilfsmittels zur vollständigen Baderschöpfung durchgeführt.

Neben den bereits genannten Vorteilen ermöglicht das erfindungsgemässe Verfahren einen hohen Badauszug.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen. Prozente sind Gewichtsprozente, Teile sind Gewichtsteile oder Volumenteile und die Temperaturangaben erfolgen in °C.

Beispiel 1

Ein Färbebad bestehend aus

2000 Teilen Wasser

100 Teilen Wolle

0.5 Teilen eines kationaktiven Färbehilfsmittels auf Basis eines quaternierten Umsetzungsproduktes von 2 Mol Aminosulfonsäure mit 1 Mol poly-(20)-äthoxyliertem Talgamin

0.5 Teilen eines quaternierten äthoxylierten (100) Aminopropyltalgamins

1.5 Teilen einer Farbstoffmischung bestehend aus 85.0 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Red 404, 15.0 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Red 399

und 2 Teilen Natriumacetat

wird mit Essigsäure auf pH 4.8 gestellt und dann innerhalb 30 Minuten auf 100° erwärmt. Es wird 30 Mi-

nuten bei dieser Temperatur gefärbt. Dann werden 0.8 Teile eines anionischen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes innerhalb 15 Minuten langsam dem Färbebad zugesetzt. Hierauf wird auf 60° abgekühlt, gespült und getrocknet.

Die so erhaltene Wollfärbung zeigt ein ruhiges Warenbild, eine ausgezeichnete Durchfärbung und gute Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten,

Beispiel 2

Ein Färbebad bestehend aus

2000 Teilen Wasser
100 Teilen Wolle
5 Teilen Glaubersalz kalziniert
0.5 Teilen eines quaternierten Anlagerungsproduktes von 10 Mol Propylenoxid und 15 Mol Äthylenoxid auf Talgaminopropylamin
0.7 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Orange 67
1 Teil des Farbstoffes C.I. Acid Red 336
und 0.5 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Blue 126

wird mit 1 Teil Essigsäure auf pH 5 eingestellt und innerhalb von 30 Minuten auf 100° erwärmt. Nach weiterer Färbung während 30 Minuten bei 100° werden 0.5 Teile eines anionischen Naphtalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsproduktes innerhalb 15 Minuten dem Färbebad zugesetzt, und es wird weiter während 5 Minuten bei Kochtemperatur gefärbt. Nach Abkühlen des Färbebads auf 60° wird die Wolle gespült und getrocknet.

Die so erhaltene Wollfärbung zeigt ein ruhiges Warenbild, eine gute Durchfärbung und gute Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 3

Ein Färbebad bestehend aus

2000 Teilen Wasser
100 Teilen Wolle
10 Teilen Glaubersalz kalziniert
0.5 Teilen eines kationaktiven Färbehilfsmittels wie in Beispiel 2
0.7 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Orange 67
1 Teil des Farbstoffes C.I. Acid Red 336
und 0.5 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Blue 126

wird mit Essigsäure auf pH 4.5 eingestellt und auf 80° erwärmt. Nach 30 Minuten Färbedauer bei 80° werden dem Färbebad 0.5 Teile des anionischen Kondensationsproduktes aus Beispiel 1 zugesetzt, und es wird während weiterer 30 Minuten gefärbt. Nach dem Abkühlen wird die Wolle gespült und getrocknet, Man erhält eine braune egale Wollfärbung mit guten Gebrauchsechtheiten und guter Durchfärbung.

Beispiel 4

100 Teile Polyamid 6 Wirkware werden bei 40° in ein Färbebad bestehend aus

2000 Teilen Wasser
0.81 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Orange 127
0.13 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Red 336
0.10 Teilen des Farbstoffes C.I. Acid Blue 350
2 Teilen eines quaternierten Anlagerungsproduktes von 100 Mol Äthylenoxid auf Aminopropyltalgamin
4 Teilen Natriumdihydrogenphosphat
und 1 Teil Dinatriumhydrogenphosphat (zur Einstellung des pH auf 6)

eingeführt,

Das Färbebad wird dann auf 98° innerhalb 30 Minuten aufgeheizt. Nach einer Migrationsphase von 30 Minuten bei 98° werden dem Färbebad 0.5 Teile des anionischen Kondensationsproduktes aus Beispiel 1 innerhalb 20 Minuten zugesetzt. Nach weiterem Färben bei 98° während 10 Minuten wird das Färbebad auf 80° innerhalb 20 Minuten abgekühlt und die Wirkware gespült und getrocknet,

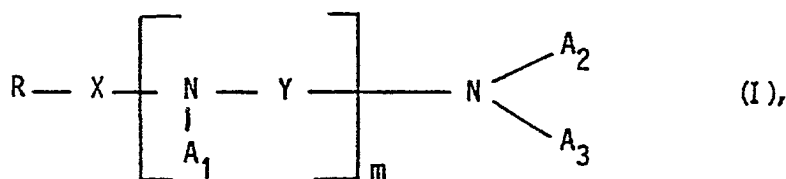
Man erhält eine orange Färbung mit guter Durchfärbung der Faserkreuzstellen bei einer vollständigen Baderschöpfung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von natürlichen und/oder synthetischen Polyamidfasern mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polyamidfasern bei einer Temperatur von 60° bis 105°C mit einer Färbeflotte, welche mindestens einen anionischen Farbstoff zusammen mit einem kationaktiven farbstoffaffinen Hilfsmittel enthält, färbt und 15 bis 60 Minuten nach Erreichung der Färbetemperatur der Färbeflotte ein anionaktives Hilfsmittel zugibt, um die Erschöpfung der Färbeflotte zu vervollständigen.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationaktives farbstoffaffines Hilfsmittel

a) eine Verbindung der Formel I



worin

R C₁₂₋₃₀ Alkyl und/oder Alkenyl

X eine direkte Bindung oder -CO-

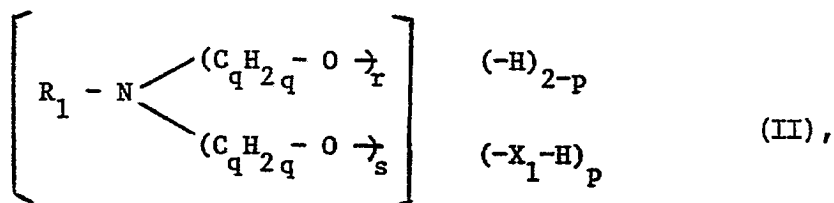
Y C₂ oder C₃ Alkylen ist,

A₁, A₂ und A₃ jeweils der Rest einer Äthylenoxidanlagerungskette oder Äthylenoxid/C₃-C₄ Alkylenoxidanlagerungskette, gegebenenfalls unter Anlagerung von Styroloxid, ist, wobei die Verbindung der Formel I von 3 bis 200 Äthylenoxyeinheiten und von 0 bis 100 C₃ oder C₄ Alkylenoxyeinheiten, gegebenenfalls bis 5 Styroloxyeinheiten enthalten kann, und

m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6 ist

oder deren quaternierte Salze oder

b) eine Verbindung der Formel II



worin

R₁ C₁₂₋₂₄ Alkyl und/oder Alkenyl

X₁ der Rest einer polybasischen Säure ist,

r und s für eine ganze Zahl stehen und die Summe r und s von 10 bis 100 schwanken kann,

p 1 oder 2,

q 2, 3 oder 4 ist

oder die protonierten oder quaternierten Verbindungen davon, oder Mischungen eingesetzt werden.

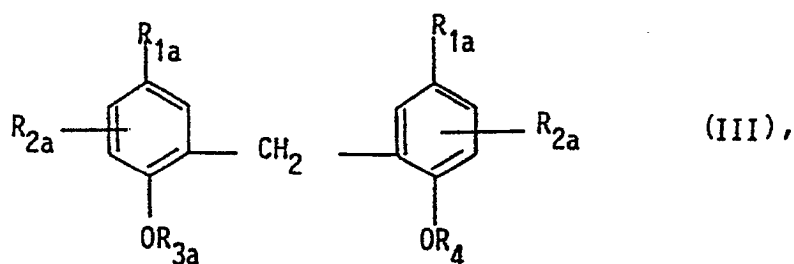
3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als anionaktives Hilfsmittel

a) aromatische Sulfone, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe auf einem Phenylring tragen und durch Sulfonierung mit Schwefelsäure einer Mischung der folgenden Verbindungen erhältlich sind:

i) mindestens eine aromatische phenolische Verbindung mit 6-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Hydroxygruppe auf einem Phenylring, und

ii) mindestens eine aromatische nicht phenolische Verbindung mit 6-20 Kohlenstoffatomen, wobei die erhaltenen sulfonierten Verbindungen mit nicht sulfonierten Verbindungen des Typus (i) und/oder (ii) weiterkondensiert werden können,

b) Verbindungen der Formel III



worin

R_{1a} C₈₋₁₂ Alkyl,

R_{2a} Wasserstoff oder -SO₃R₆

R_{3a} $\text{---} \text{A} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_5$ worin A jeweils -C₂H₄-, -C₃H₄- oder -C₄H₈- bedeutet

R₄ $\text{---} \text{B} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_5$ worin B jeweils -C₂H₄-, -C₃H₆- oder -C₄H₈ ist

R₅ Wasserstoff oder -SO₃R₆ ist, mit der Bedingung, dass mindestens ein R₅ die Bedeutung von -SO₃R₆ hat,

R₆ Wasserstoff, Alkalimetall, ein Erdalkalimetalläquivalent, Ammonium oder substituiertes Ammonium k 1, 2 oder 3, und

n 0, 1 oder 2 ist

die Summe k + n höchstens 4 bedeutet, wobei R₅ in R₄ Wasserstoff und k 1 sind wenn n = 0, und beide R_{2a} Wasserstoff sind, wenn nur ein R₅ -SO₃R₆ und n 1 oder 2 sind,

c) Kondensationsprodukte von Naphtalinsulfonsäuren mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd abgebenden Verbindung,

d) Sulfoniertes Rizinusöl, oder Mischungen eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass ein nicht-iono- genes Hilfsmittel zusätzlich zu dem kationaktiven und/oder anionaktiven Hilfsmittel eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass als anionische Farbstoffe 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe mit oder ohne löslichmachenden Gruppen, Walkfarbstoffe, mono- oder mehrfach sulfonierte Säurefarbstoffe oder Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden.

6. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 5 gefärbten natürlichen und/oder synthetischen Polyamidfasern.