

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84111089.3**

51 Int. Cl.⁴: **D 06 P 3/24**
D 06 P 1/607

22 Anmeldetag: **17.09.84**

30 Priorität: **19.09.83 CH 5080/83**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.03.85 Patentblatt 85/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Salathé, Heinz**
Bühlweg 18
CH-4207 Bretzwil(CH)

72 Erfinder: **Flensberg, Hermann**
Im Hasengarten 17
D-7858 Weil am Rhein(DE)

72 Erfinder: **Schaetzer, Harry**
Waldmattstrasse 39
D-7867 Wehr 2(DE)

74 Vertreter: **Zumstein, Fritz sen., Dr. et al.**
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

54 **Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden mit Farbstoffen oder Farbstoffmischungen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen anionischen Farbstoff, der unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 95% aufweist, und ein Hilfsmittelgemisch enthaltend eine anionische Verbindung, eine quaternäre Verbindung und eine nichtionogene Verbindung, enthält, und dass die Flotte Alkalisalz und eine organische Säure enthält, und die Färbung bei einem pH-Wert von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6, und einer Temperatur von 95 bis 130°C fertigstellt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben von synthetischen Polyamidmaterialien, wobei mit den verschiedensten Farbstofftypen oder Mischungen von Farbstoffen gleicher oder verschiedener Farbstofftypen flächeneigale Färbungen mit guten Echtheiten erzielt werden.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14586/=

Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von synthetischen Polyamidmaterialien mit anionischen Farbstoffen unterschiedlicher Farbstoffklassen in hellen bis dunklen Farbtönen aus wässriger Flotte, wobei unabhängig von der Farbtiefe der Färbung und unabhängig von der verwendeten Farbstoffklasse bei einem konstanten pH-Wert von 5 bis 7 gefärbt wird, das Färbebad praktisch vollständig ausgezogen wird und die Färbung gute Gesamtechtheiten, insbesondere gute Nassechtheiten und gute Lichtechtheit zeigt, sowie das nach dem neuen Verfahren gefärbte Material.

Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren für synthetische Polyamide ist, dass sowohl zur Erzielung heller und dunkler Farbtöne, als auch bei Verwendung von Farbstoffen aus verschiedenen Farbstoffklassen, bei unterschiedlichen pH-Werten gefärbt werden muss.

Dem pH-Wert des Färbebades kommt beim Färben von synthetischen Polyamidmaterialien hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Färbungen eine entscheidende Bedeutung zu.

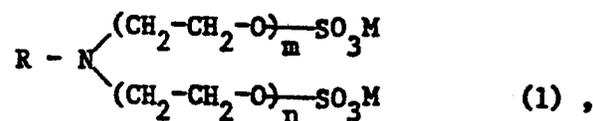
Ein weiterer Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren ist, dass zum Egalisieren und zur Deckung materialbedingter Streifigkeit auf die jeweilige Farbstoffklasse abgestimmte Hilfsmittel verwendet werden; d.h. die in den bisher üblichen Färbeverfahren eingesetzten Hilfsmittel sind nicht mit gleich gutem Erfolg auf alle Farbstoffklassen anwendbar. Insbesondere bei der Kombination von Farbstoffen

verschiedener Farbstoffklassen ist eine sorgfältige Farbstoffauswahl unerlässlich.

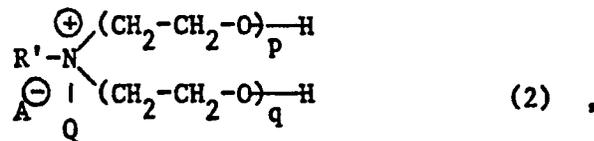
Ueberraschenderweise wurde nun ein einheitliches Verfahren gefunden, das die genannten Nachteile und Schwierigkeiten nicht aufweist und welches erlaubt auf einfache Art und Weise synthetisches Polyamid unabhängig von der gewünschten Farbtiefe und unabhängig vom verwendeten Farbstofftyp und sogar bei Verwendung von Gemischen verschiedener Farbstofftypen im pH-Bereich von 5 bis 7 zu färben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden mit Farbstoffen oder Farbstoffmischungen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen anionischen Farbstoff, der unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 95 % aufweist, und ein Hilfsmittelgemisch, enthaltend eine anionische Verbindung, eine quaternäre Verbindung und eine nichtionogene Verbindung, enthält, und dass die Flotte ein Alkalisalz und eine organische Säure enthält, und die Färbung bei einem pH-Wert von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6, und bei einer Temperatur von 95 bis 130° C fertigstellt.

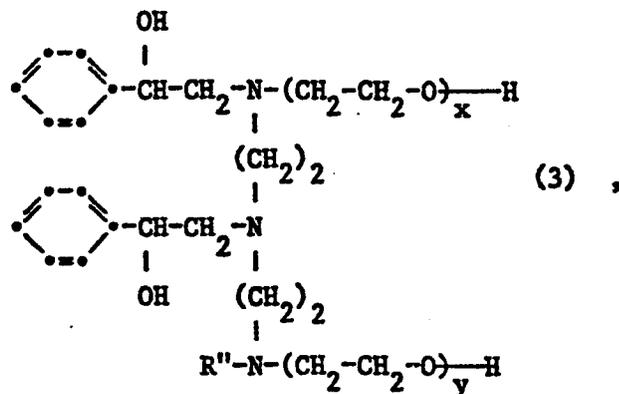
Als Hilfsmittelgemisch kommt vorzugsweise ein Hilfsmittelgemisch in Betracht, welches eine anionische Verbindung der Formel



worin R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, eine quaternäre Verbindung der Formel



worin R' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat, A ein Anion, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 20 bis 50 ist, und eine nichtionogene Verbindung der Formel



worin R'' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält.

Die verwendbaren anionischen Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören und gegebenenfalls eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten. Insbesondere handelt es sich um Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, schwermetallfreie Monoazo- und Disazofarbstoffe mit je einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren faserreaktiven Gruppen und schwermetallhaltige, namentlich kupfer-, chrom-, nickel- oder kobalthaltige Monoazo-, Disazo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe, insbesondere metallisierte Farbstoffe, die an ein Metallatom zwei

Moleküle Azofarbstoff oder ein Molekül Azofarbstoff und ein Molekül Azomethinfarbstoff gebunden enthalten, vor allem solche, die als Liganden Mono- und/oder Disazofarbstoffe und/oder Azomethinfarbstoffe und als zentrales Metallion ein Chrom- oder Kobaltion enthalten, wie auch Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere 1-Amino-4-arylamino-anthrachinon-2-sulfonsäuren bzw. 1,4-Diarylamino- oder 1-Cycloalkyl-amino-4-arylaminoanthrachinonsulfonsäuren. Unter faserreaktiven Gruppen sind solche Gruppen zu verstehen, die mit dem zu färbenden synthetischen Polyamidmaterial eine kovalente Bindung eingehen.

Die Mengen, in denen die Farbstoffe in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,001 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, eines oder mehrerer Farbstoffe als vorteilhaft erwiesen.

Unter 1/1-Richttyptiefe ist die gemäss DIN (Deutsche-Industrie-Norm) 54000 bezeichnete Farbtiefe 1/1 zu verstehen.

Ein Ausziehgrad von mindestens 95 % bedeutet, dass weniger als 5 % der in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffmenge nach dem Färben im Bad zurückbleiben.

In dem erfindungsgemässen Verfahren können gegebenenfalls auch Mischungen anionischer Farbstoffe verwendet werden. Bevorzugt ist eine Mischung definitionsgemässer anionischer Farbstoffe, welche

- a) mindestens zwei Farbstoffe enthält; oder
- b) mindestens drei Farbstoffe enthält; oder

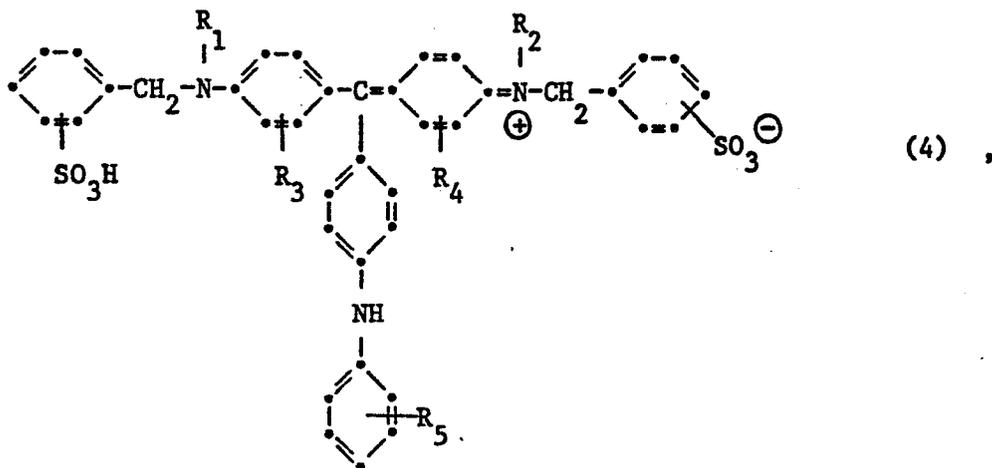
- c) zum Trichromie-Färben mindestens drei Farbstoffe aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen enthält.

Unter Trichromie ist dabei die additive Farbmischung passend gewählter gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbender Farbstoffe zu verstehen, mit denen jede gewünschte Nuance des sichtbaren Farbspektrums durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse der Farbstoffe eingestellt werden kann.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren anionische Farbstoffe verwendet, die unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1-Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 97 % aufweisen.

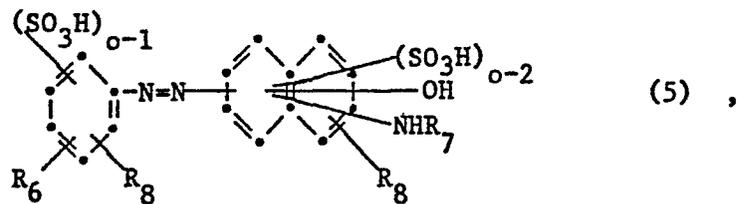
Als anionische Farbstoffe kommen insbesondere solche der folgenden Farbstoffklassen in Betracht:

- a) Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen der Formel

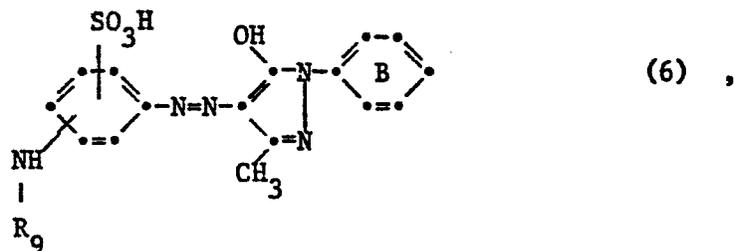


worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkyl und R_5 C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy oder Wasserstoff ist;

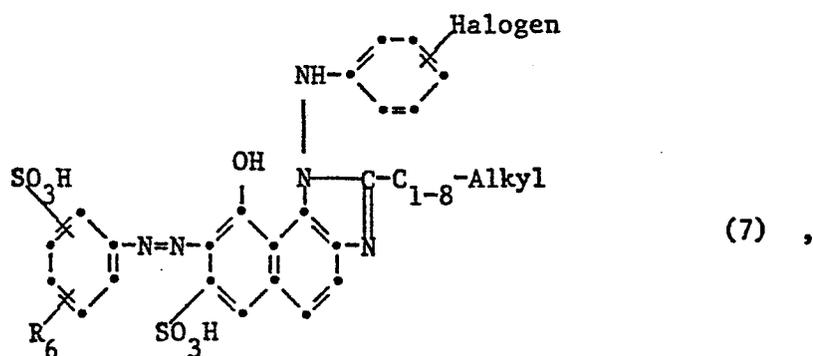
b) Mono- und Disazofarbstoffe der Formeln



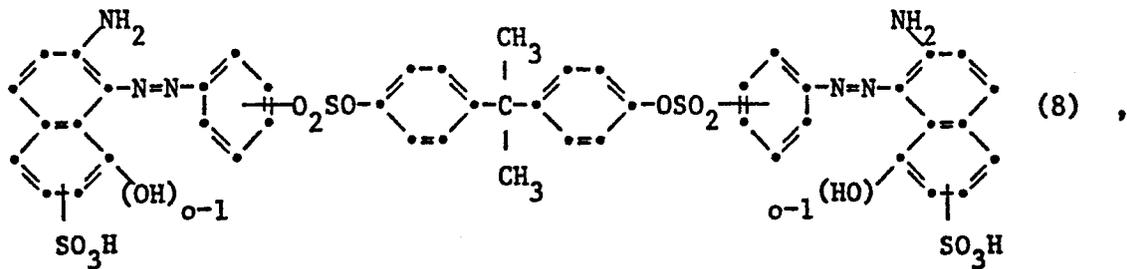
worin R_6 eine über die $-NH$ -Gruppe gebundene faserreaktive Gruppe, Benzoylamino, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy oder Methylphenoxy, R_7 Wasserstoff, Benzoyl, Phenyl, C_{1-4} -Alkyl, Phenylsulfonyl, Methylphenylsulfonyl oder eine gegebenenfalls über Aminobenzoyl gebundene faserreaktive Gruppe und die Substituenten R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Phenylamino- oder N-Phenyl-N-methyl-amino-sulfonylrest bedeuten;



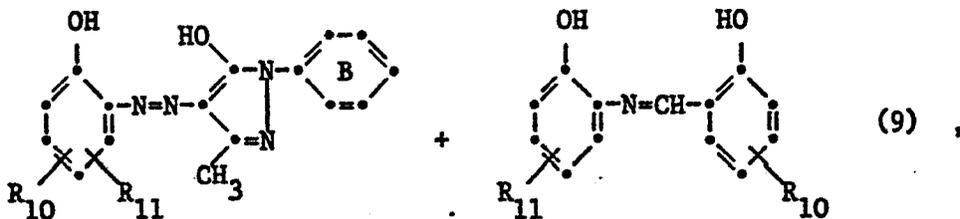
worin R_9 eine faserreaktive Gruppe ist und der Phenylring B substituiert sein kann durch Halogen, C_{1-4} -Alkyl und Sulfo;



worin R_6 die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat;

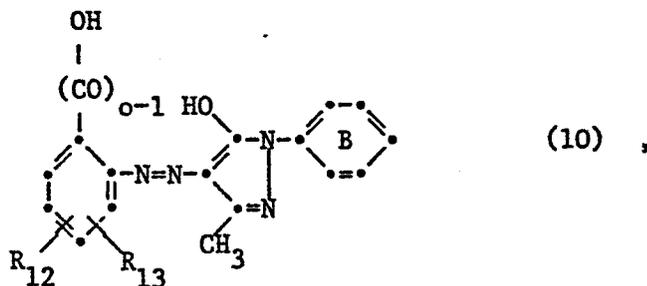


c) 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azo- und Azomethinfarbstoffe der Formel

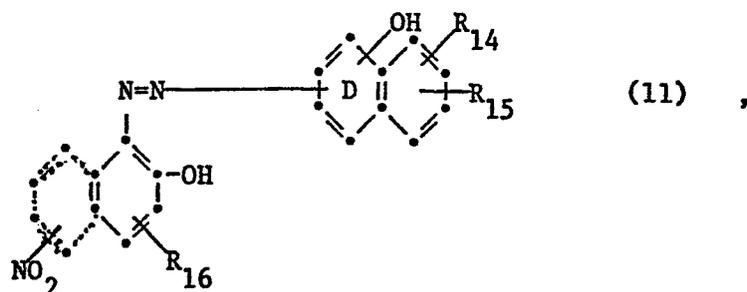


worin R_{10} Wasserstoff, Sulfo oder Phenylazo und R_{11} Wasserstoff oder Nitro ist, und der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann;

d) 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die symmetrischen 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln

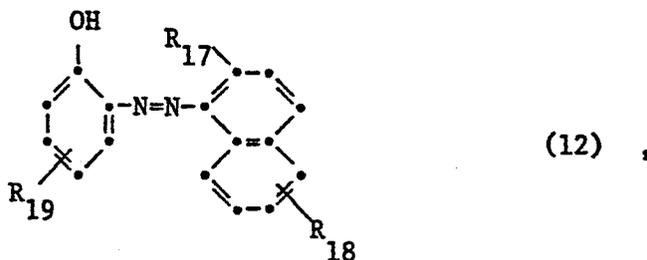


worin der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Sulfo, Halogen, C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl und $-SO_2NH_2$ bedeuten;

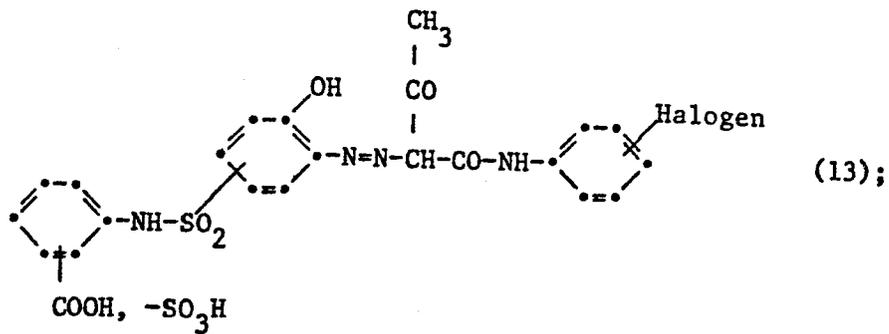


worin R_{14} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkoxy-carbonylamino, Benzoylamino, C_{1-4} -Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Methylphenylsulfonylamino oder Halogen, R_{15} Wasserstoff oder Halogen und R_{16} C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl, Phenylazo, Sulfo oder $-SO_2NH_2$ ist, wobei die Hydroxygruppe im Benzring D in o-Stellung zur Azo-brücke an den Benzring D gebunden ist;

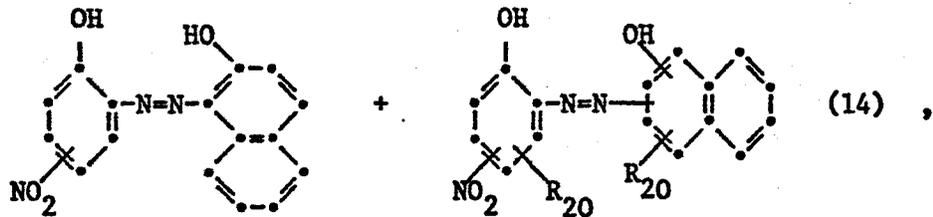
die symmetrischen 1:2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln



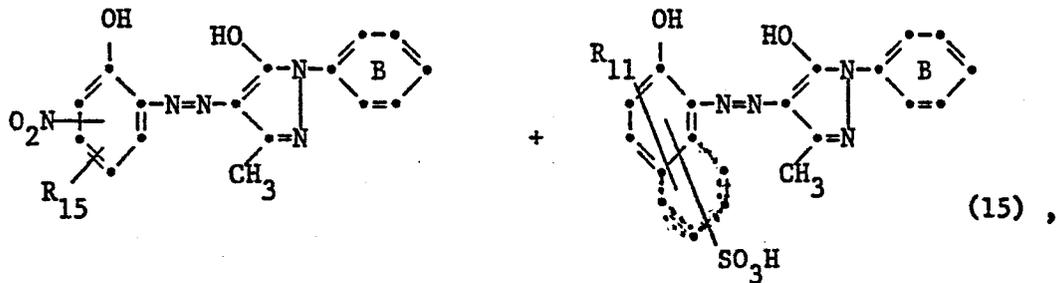
worin R_{17} die $-OH$ oder NH_2 Gruppe, R_{18} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl und R_{19} Nitro oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylenaminosulfonyl ist;



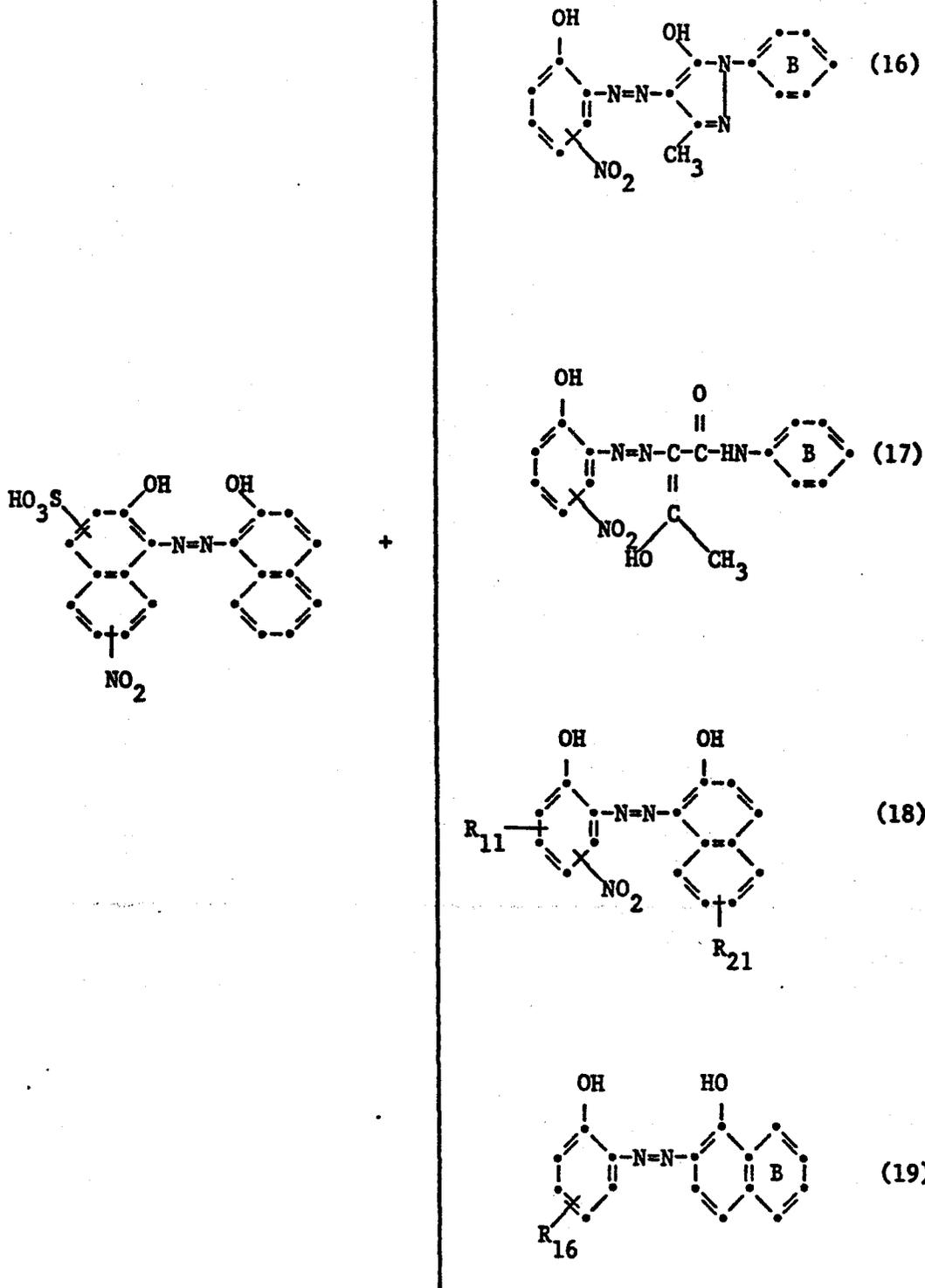
die unsymmetrischen 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln



worin ein Substituent R_{20} Wasserstoff und der andere Sulfo ist;



worin R_{11} die unter Formel (9) und R_{15} die unter Formel (11) angegebene Bedeutung haben und die Phenylringe B unabhängig voneinander, die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten können;



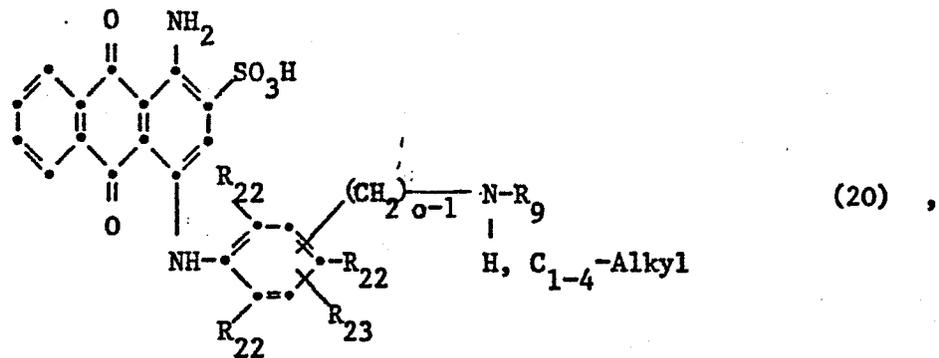
worin der Phenylring B in den Formeln (16), (17) und (19) die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann, R₁₁ die unter Formel (9) angegebene Bedeutung hat, R₂₁ Wasserstoff, Methoxycarbonyl-

amino oder Acetylamino ist und R_{16} die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat;

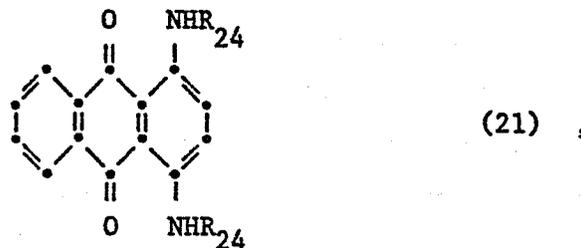
1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10)+(11);

1:2-Chrom-Mischkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11);

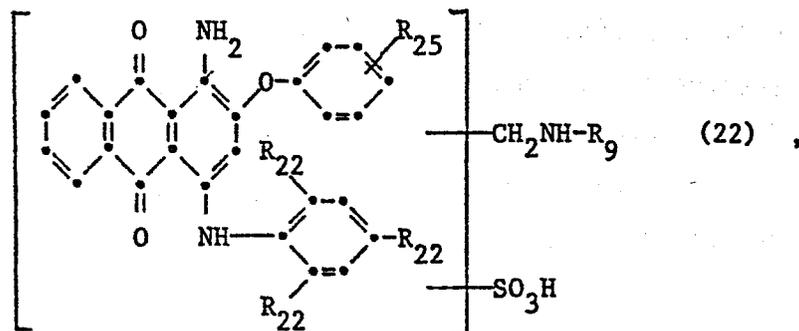
e) Anthrachinonfarbstoffe der Formeln



worin R_9 die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat, R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl und R_{23} Wasserstoff, Sulfo oder den Rest $-\text{CH}_2-\text{NH}-R_9$ bedeutet;



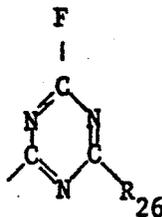
worin die Substituenten R_{24} unabhängig voneinander Cyclohexyl und den Diphenylätherrest, der durch Sulfo und den Rest $-\text{CH}_2\text{NH}-R_9$ substituiert sein kann, bedeuten, wobei R_9 die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat; und



worin R_9 die unter Formel (6) und R_{22} die unter Formel (20) angegebenen Bedeutungen haben und R_{25} C_{4-8} -Alkyl ist.

Geeignete Faserreaktivgruppen in den angegebenen Formeln sind z.B. solche der aliphatischen Reihe, wie Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichlor- bzw. Mono-, Di- oder Tribromacryloyl oder -metacryloyl, wie $-CO-CH=CH-Cl$, $-CO-CCl=CH_2$, $-CO-CH=CHBr$, $-COCBr=CH_2$, $-CO-CBr=CHBr$, $-CO-CCl=CH-CH_3$, ferner $-CO-CCl=CH-COOH$, $-CO-CH=CCl-COOH$, 3-Chlorpropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, β -Sulfatoäthylaminosulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Chloräthylsulfonyl, β -Sulfatoäthylsulfonyl, β -Methylsulfonyläthylsulfonyl, β -Phenylsulfonyläthylsulfonyl, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-carbonyl-1 oder -sulfonyl-1, β -(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl, α - oder β -Alkyl- oder -Arylsulfonyl-acryloyl, wie α - oder β -Methylsulfonylacryloyl.

Besonders für Polyamid geeignete Reaktivreste sind: Chloracetyl, Bromacetyl, α,β -Dichlor- oder α,β -Dibrompropionyl, α -Chlor- oder α -Bromacryloyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4,6-Trifluoropyrimidyl-5, 2,4-Dichlor-5-methylsulfonylpyrimidinyl-6, 2-Fluor-4-methyl-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4-Difluor-5-methyl-sulfonylpyrimidyl-6, 2,4-Difluorotriazinyl-6, sowie Fluortriazinylreste der Formel



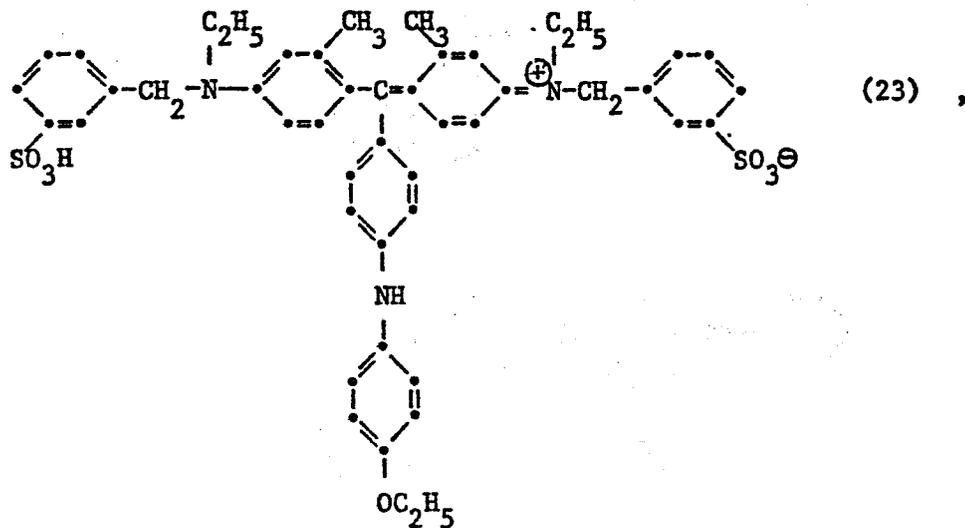
worin R_{26} eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls verätherte Oxy- oder Thiogruppe bedeutet, wie z.B. die NH_2 -Gruppe, eine mit C_1-C_4 -Alkylresten mono- oder disubstituierte Aminogruppe, eine C_1-C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1-C_4 -Alkylmercaptogruppe Arylamino, insbesondere Phenylamino, oder mit Methyl, Methoxy,

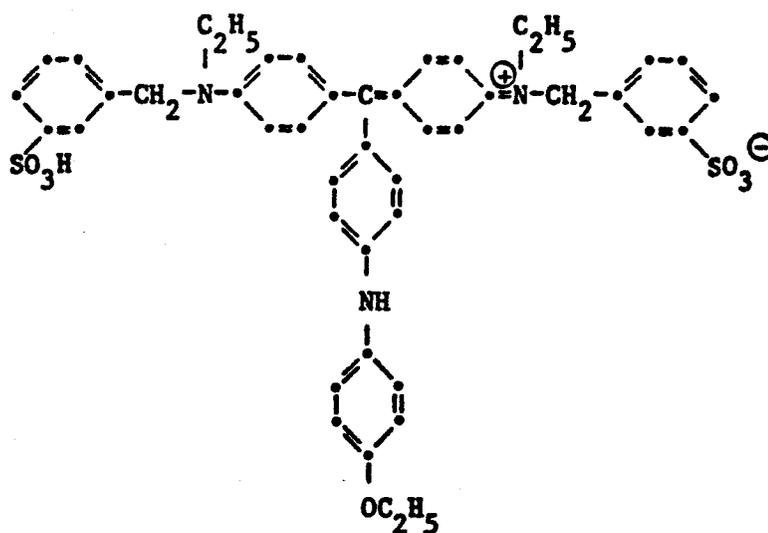
Chlor und vor allem Sulfo substituiertes Phenylamino, Phenoxy, Mono- oder Disulfophenoxy etc., sowie die entsprechenden Chlortriazinylreste.

Die in den Formeln (11) und (15) gestrichelten Benzringe bedeuten einen gegebenenfalls an den ausgeschriebenen Phenolrest ankondensierten Benzring, so dass die Farbstoffe wahlweise einen Phenol- oder Naphtholrest enthalten.

Aus der grossen Zahl der anionischen Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren in Betracht kommen, seien beispielsweise genannt:

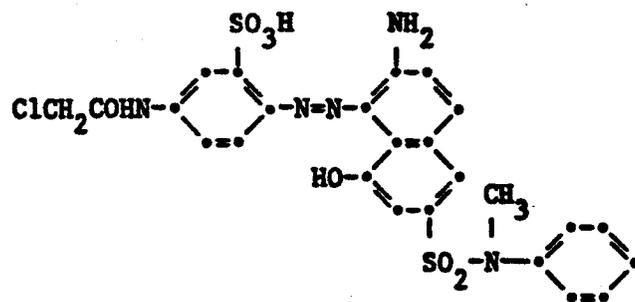
a) Triphenylmethanfarbstoffe wie z.B. die Farbstoffe der Formeln



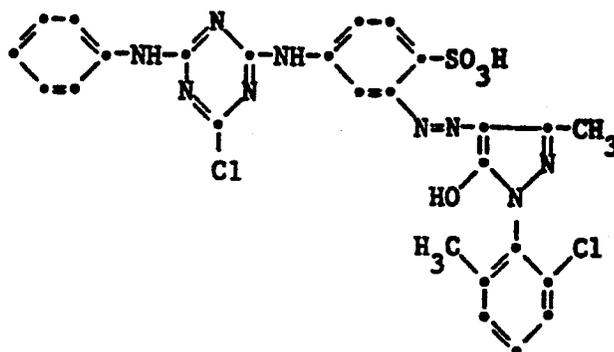


(24) ,

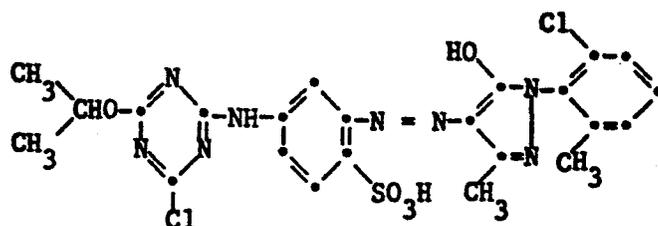
b) Mono- und Disazofarbstoffe, wie z.B. die der Formeln



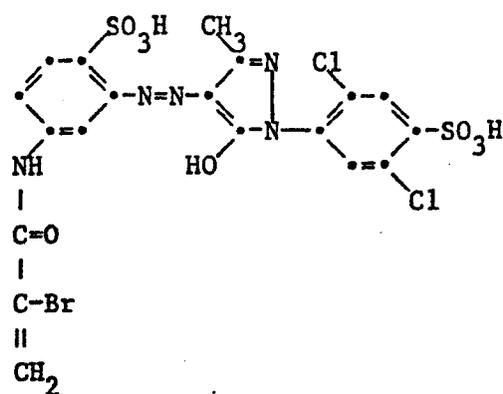
(25) ,



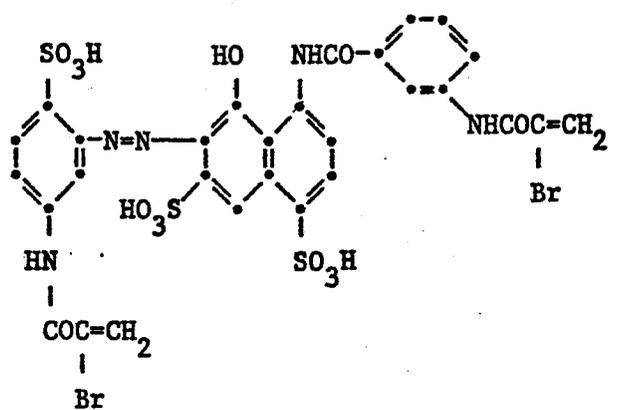
(26) ,



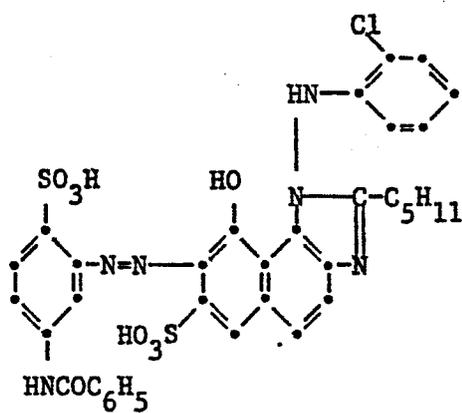
(26a) ,



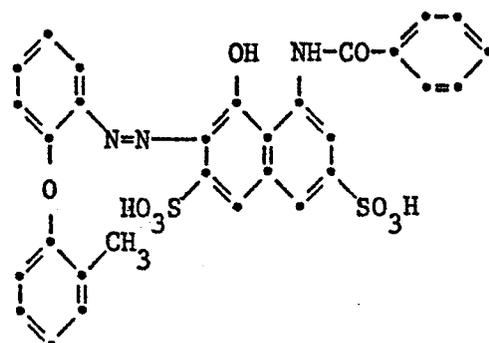
(27) ,



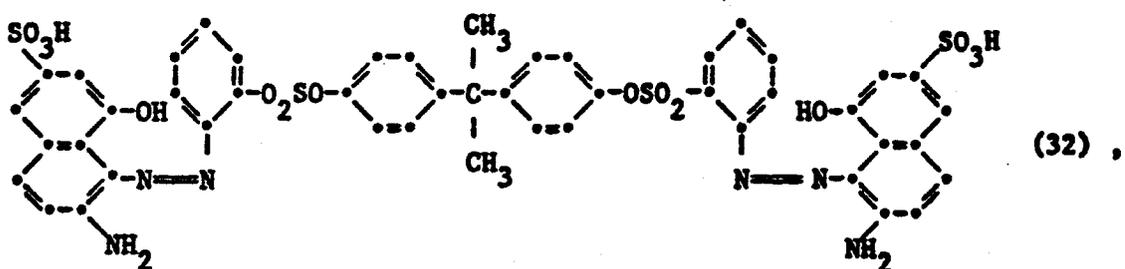
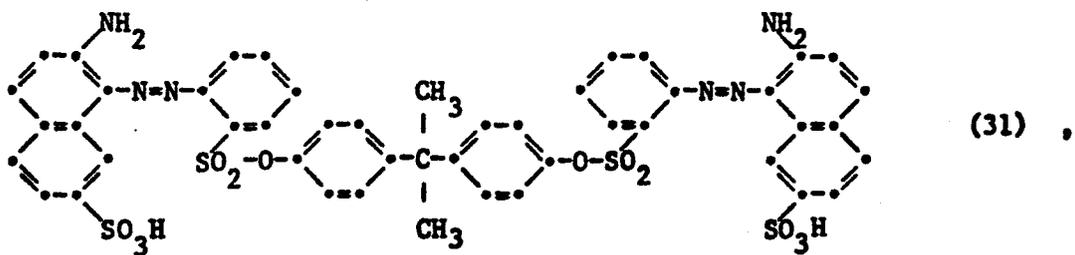
(28) ,



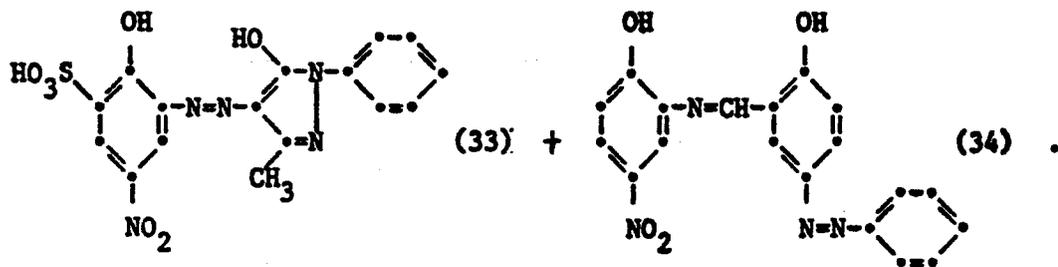
(29) ,



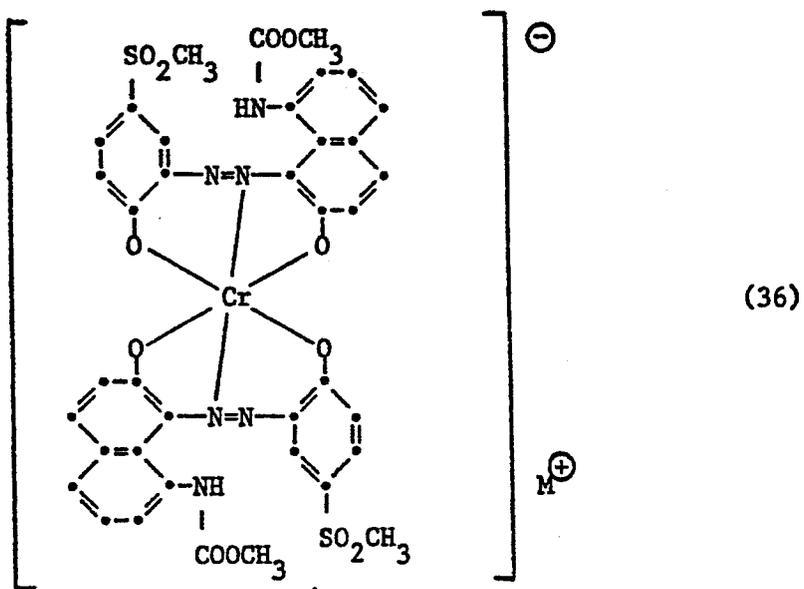
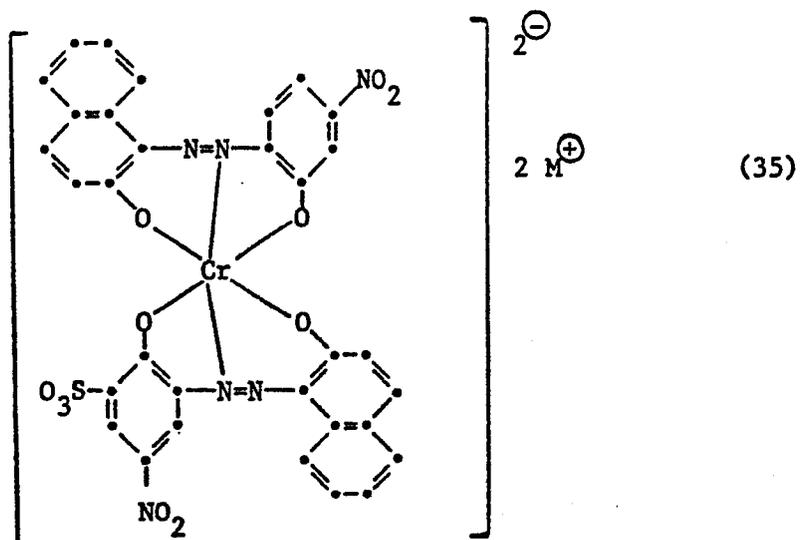
(30) ,

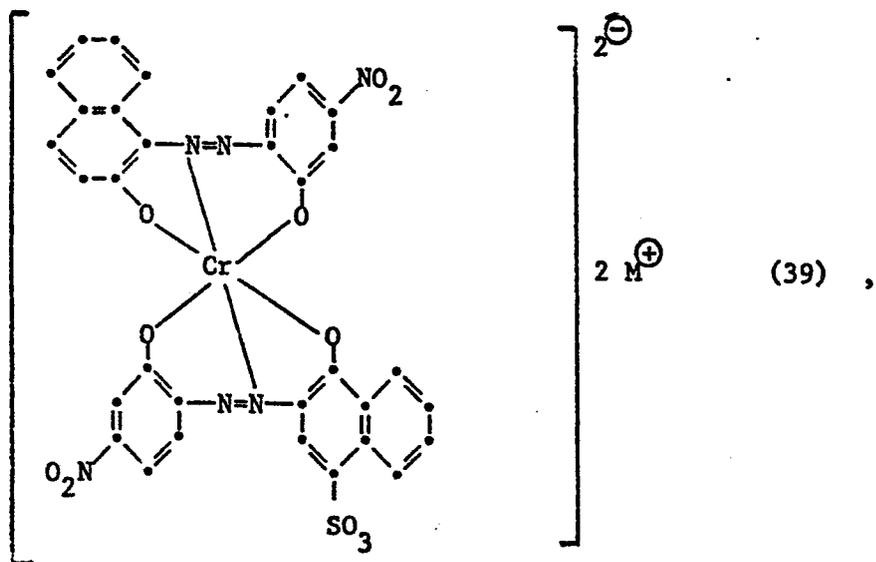
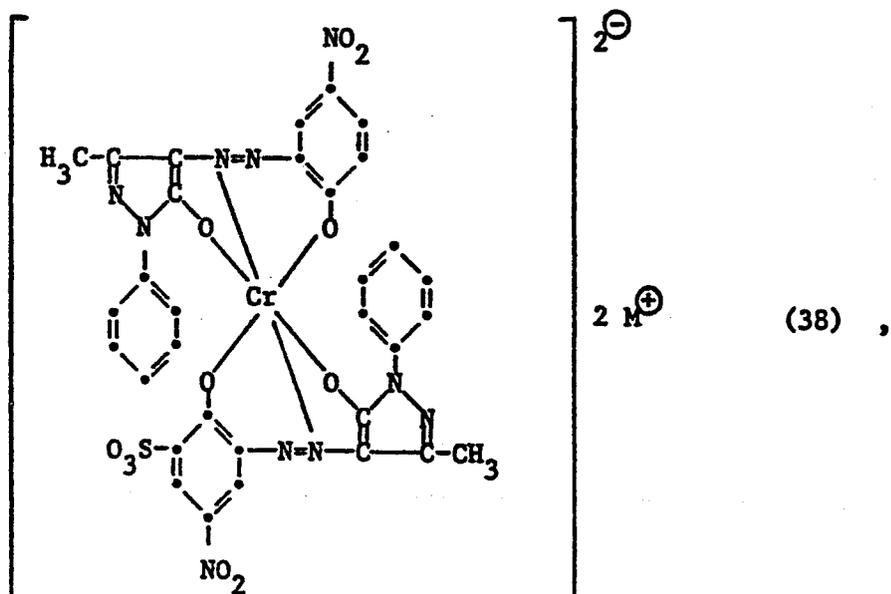
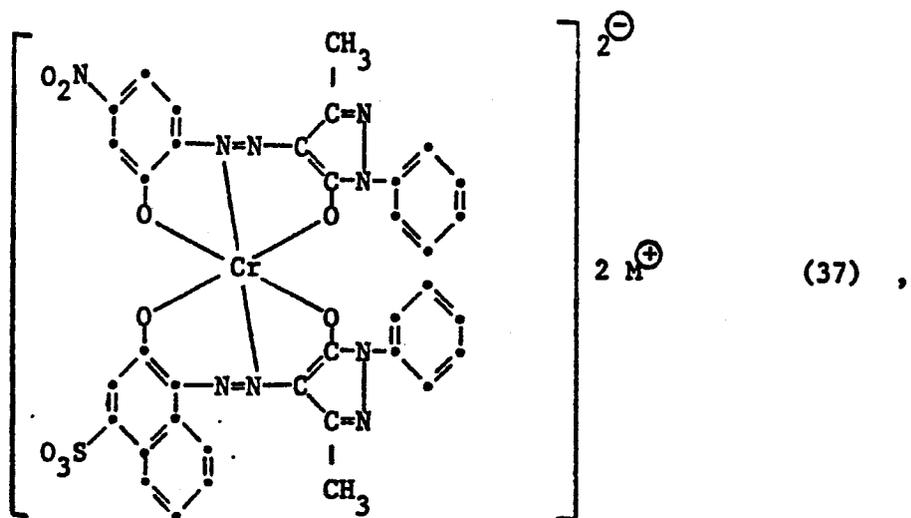


c) 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie z.B. der 1:2-Chromkomplex des Azo- und des Azomethinfarbstoffes der Formeln

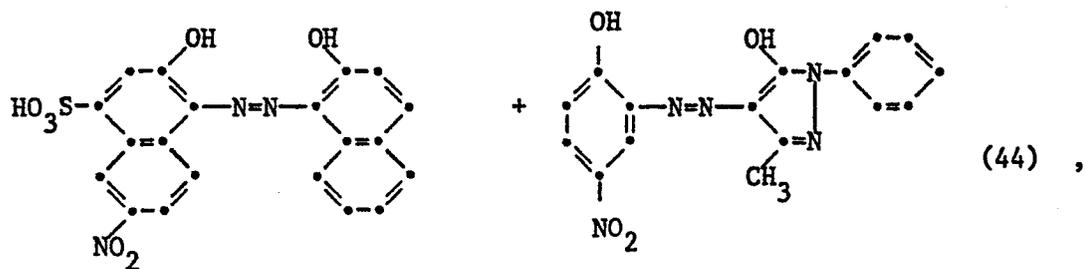
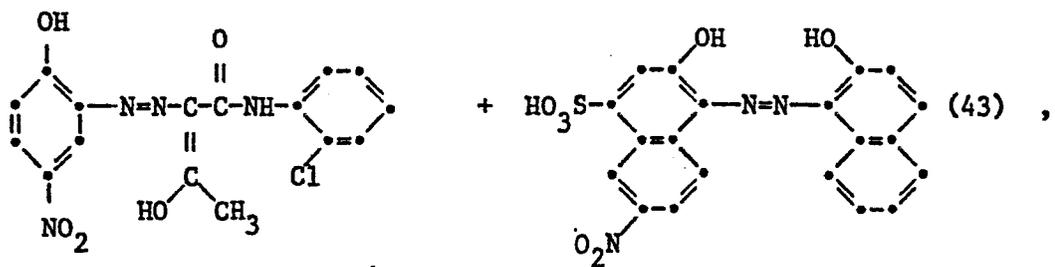
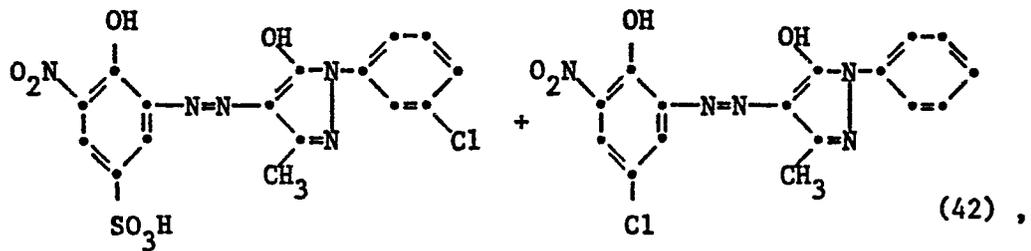
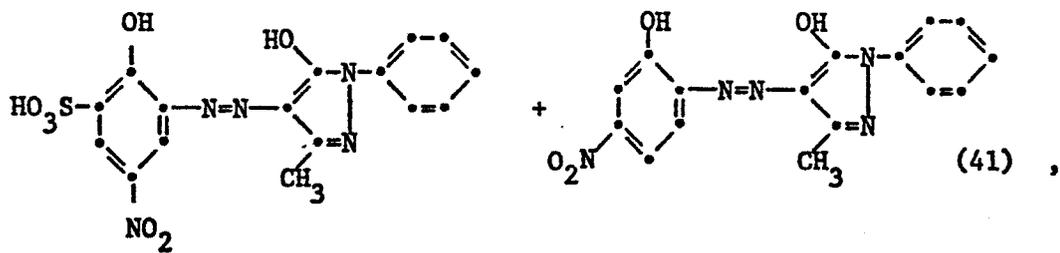
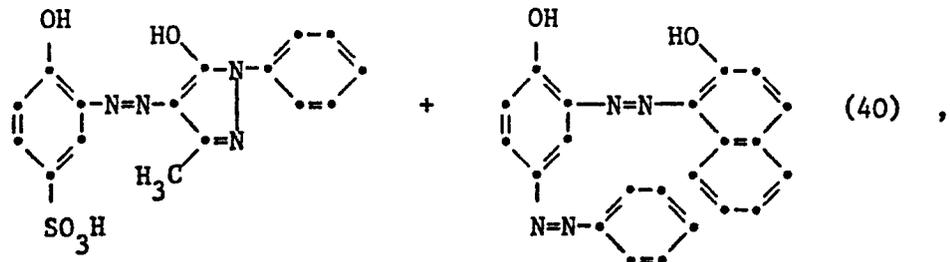


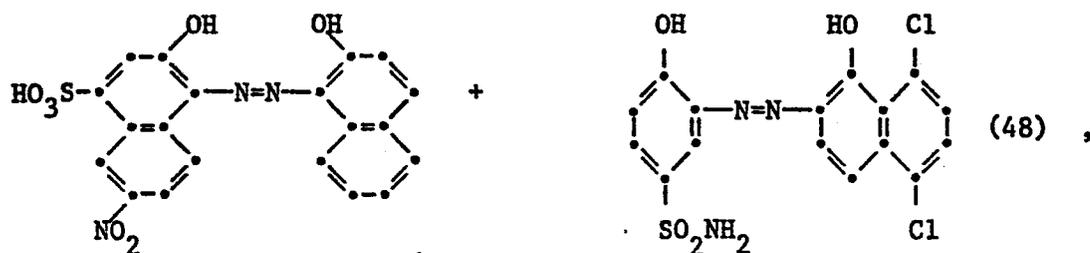
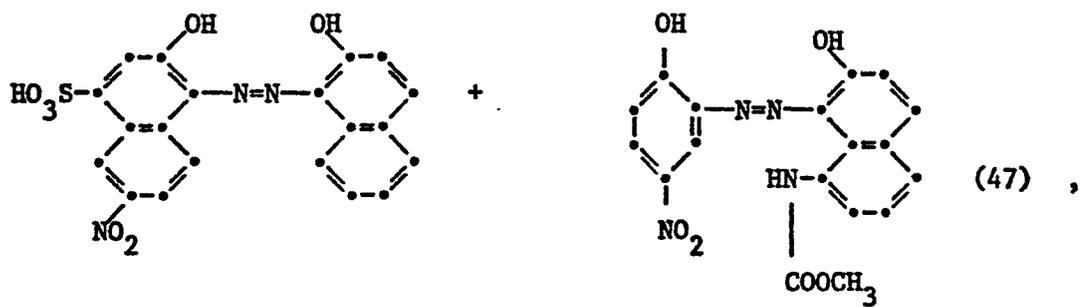
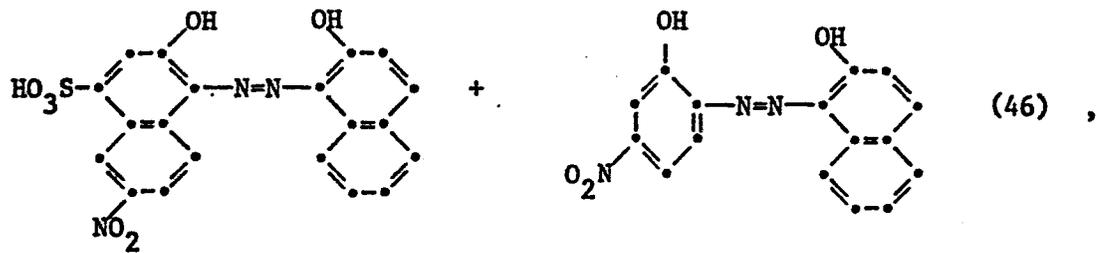
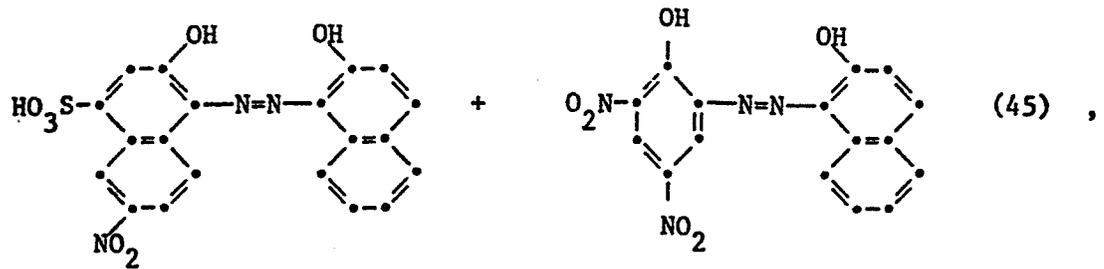
d) 1:2 Metallkomplexfarbstoffe, wie z.B. die Farbstoffe der Formeln



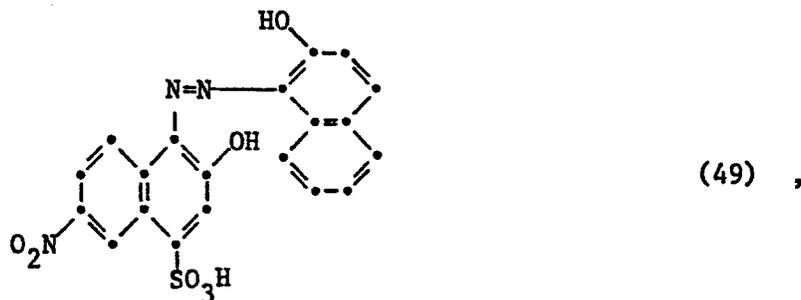


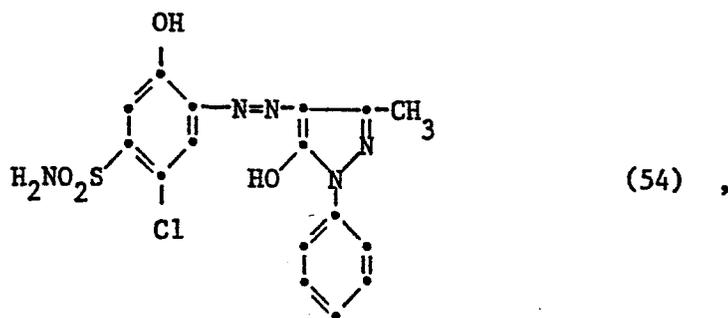
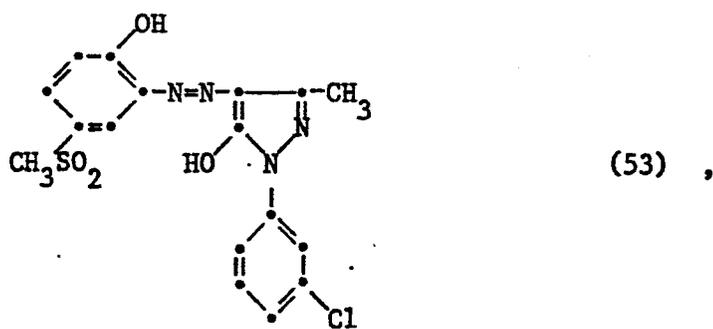
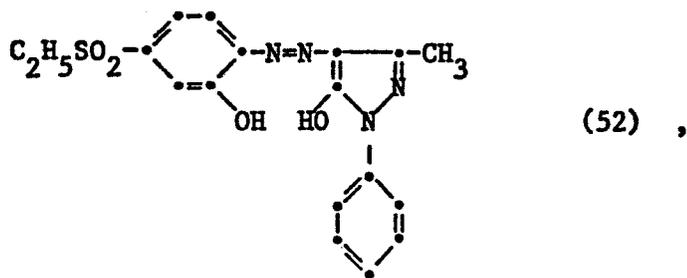
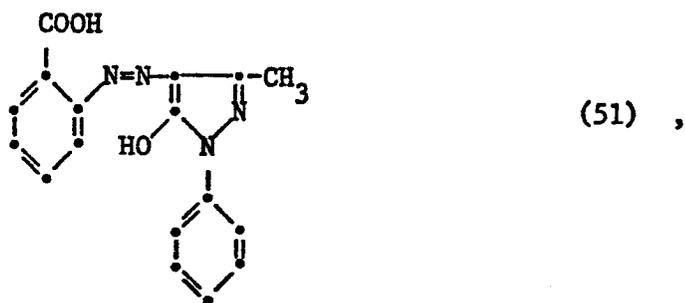
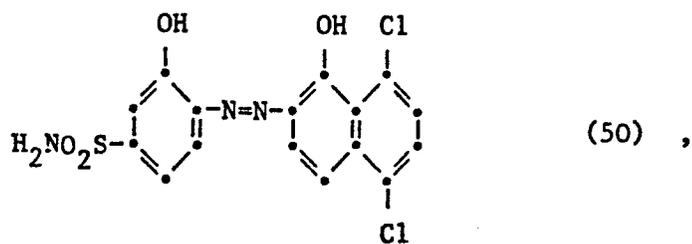
die 1:2-Chromkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln



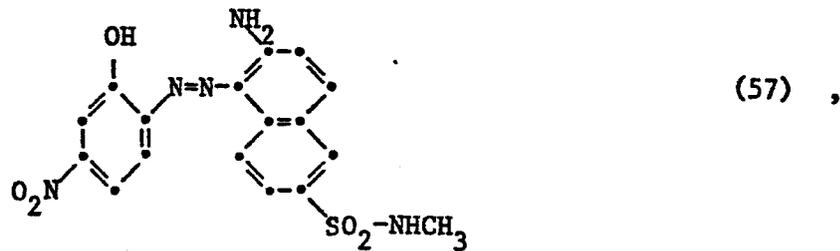
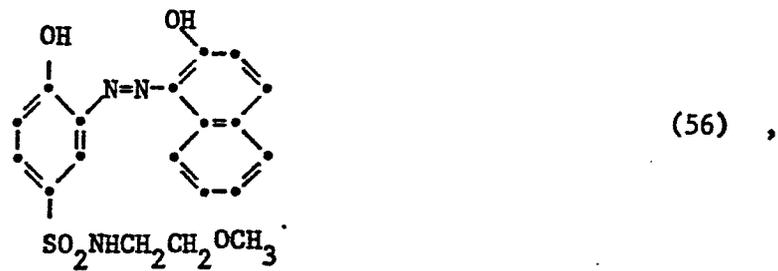
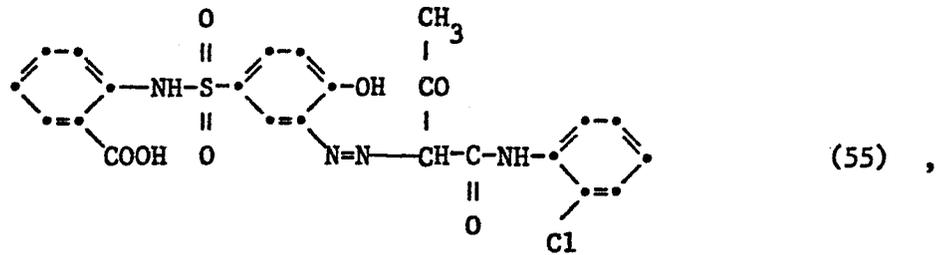


die symmetrischen 1:2-Chromkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln

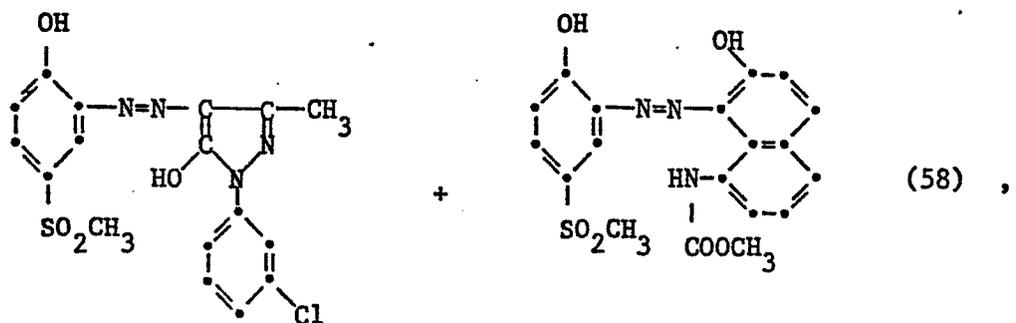




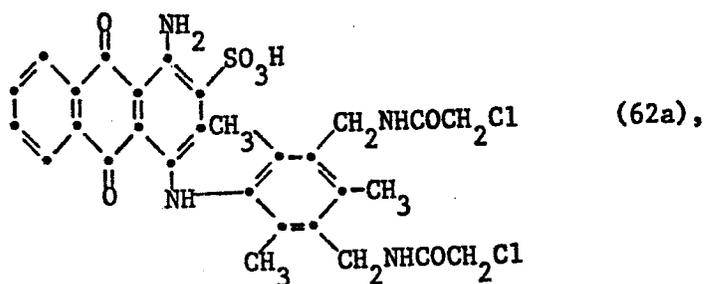
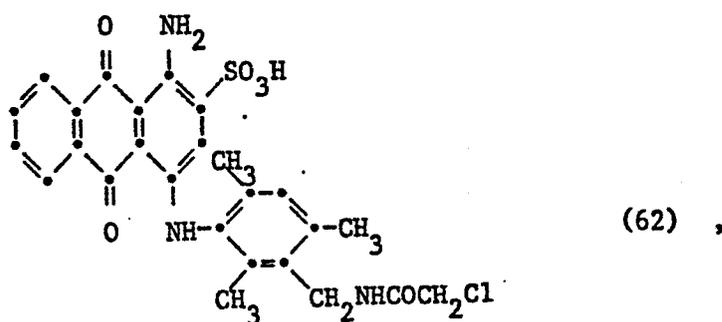
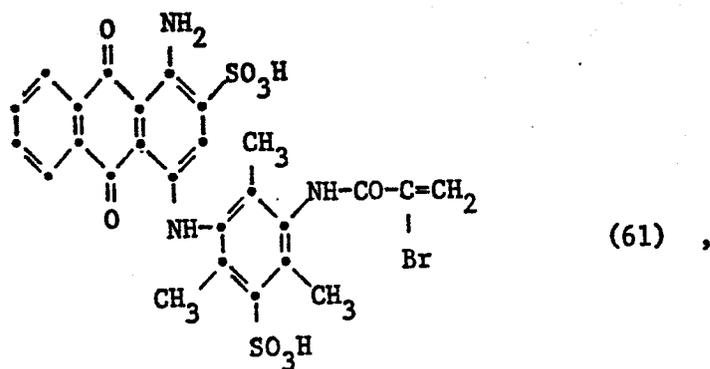
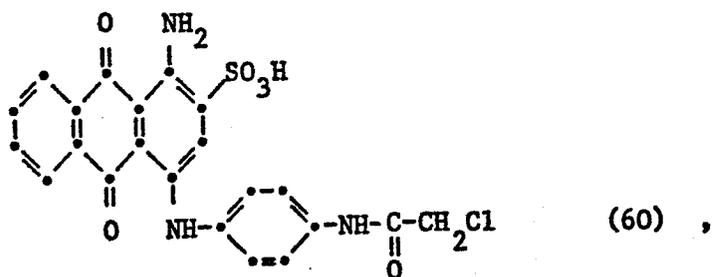
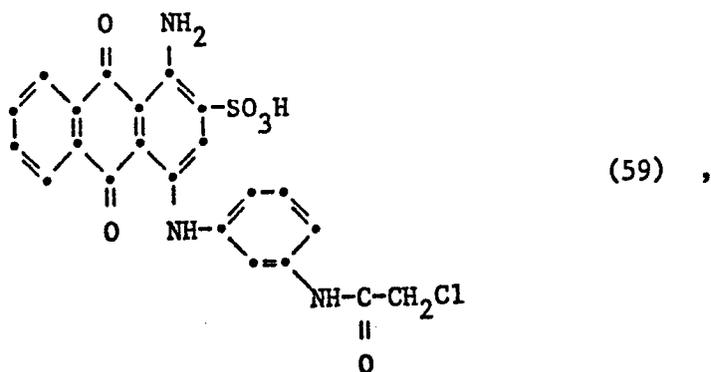
die symmetrischen 1:2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln

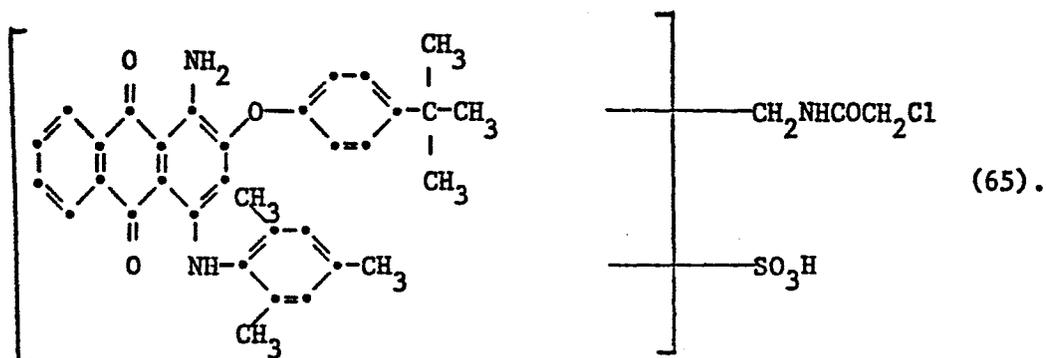
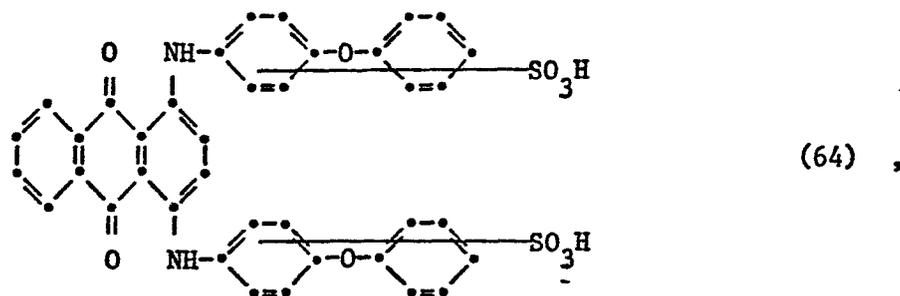
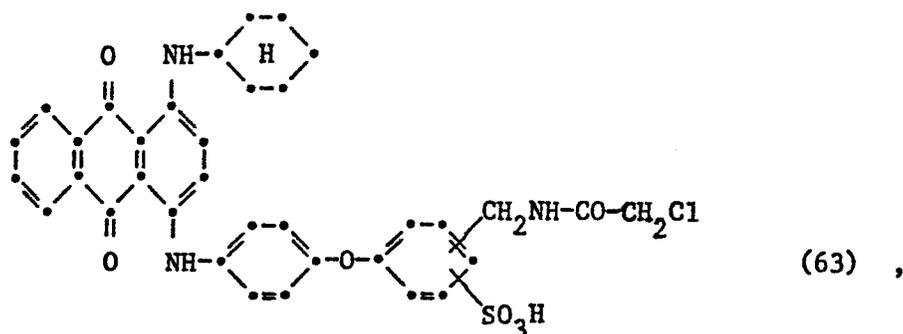


die 1:2-Chromkomplexe der Mischung der Azofarbstoffe der Formeln



e) Anthrachinonfarbstoffe, wie z.B. die der Formeln





Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischenamins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

M⁺ in den oben angegebenen Formeln (35) bis (39) ist ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion, wie beispielsweise das Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumion.

Werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Farbstoffmischungen verwendet, so kann diese durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- und Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Ferner können die Farbstoffmischungen durch Zerstäubungstrocknen der wässrigen Farbstoffmischungen hergestellt werden.

Bevorzugt sind in dem erfindungsgemässen Verfahren die Farbstoffe der Formeln (62) bis (65) sowie die Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (23) + (24) + (30) + (39), (25) + (42), (26) + (26a) + (27), (31) + (38), (40) + (44), (41) + (54), (32) + (37) + (56), (35) + (39) + (53) + (57), (36) + (51) + (53), (43) + (45) + (46) + (47) + (49) und (51) + (55). Die Einzelfarbstoffe und die Farbstoffmischungen zeichnen sich durch hervorragende Kombinierbarkeit aus, womit fast sämtliche Nuancen für synthetisches Polyamidmaterial abgedeckt werden können.

Als Reste R, R' und R'' in den Formeln (1), (2) und (3) kommen unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenylreste mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien genannt: der n-Dodecyl-, Myristyl-, n-Hexadecyl-, n-Heptadecyl-, n-Octadecyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Dodeceny-, Hexadeceny-, Oleyl- und Octadecenyrest.

Als Rest M in Formel (1) kommt Wasserstoff, Alkalimetall wie z.B. Natrium oder Kalium und insbesondere Ammonium in Betracht.

Der Rest Q und das Anion A^{\ominus} in Formel (2) leiten sich von Quaternierungsmitteln ab, wobei Q ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist. Als Beispiele solcher Quaternierungsmittel kommen z.B. Chloracetamid, Aethylbromid, Aethylenchlorhydrin, Aethylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin und insbesondere Dimethylsulfat in Betracht.

Vorzugsweise verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren ein Hilfsmittelgemisch enthaltend 5 bis 70 Teilen der Verbindung der Formel (1), 15 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (3), bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante verwendet man ein Hilfsmittelgemisch, welches ausser den Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) noch ein Addukt von 60 bis 100 Teilen Aethylenoxid an ein Teil eines C_{15-20} -Alkenylalkohols enthält. Als Beispiele für einen C_{15-20} -Alkenylalkohol seien genannt: Hexadecenyl-, Oleyl- und Octadecenylalkohol. Vorzugsweise verwendet man 5 bis 10 Teile, insbesondere 7 bis 9 Teile des Adduktes bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches.

Die Einsatzmengen, in denen das Hilfsmittelgemisch bestehend aus den Verbindungen der Formel (1), (2) und (3) und gegebenenfalls dem oben beschriebenen Addukt von Aethylenoxid an einen C_{15-20} -Alkenylalkohol dem Färbebad zugesetzt werden, bewegen sich zwischen 0,5 und 2 Gewichtsprozent bezogen auf das zu färbende Fasermaterial. Vorzugsweise verwendet man 1 Gewichtsprozent des Hilfsmittelgemisches bezogen auf das Fasermaterial.

Als weiteren Zusatz enthalten die Färbebäder organische Säuren, zweckmässig niedere, aliphatische Carbonsäuren, wie z.B. insbesondere Essigsäure. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten.

Ferner enthält die Färbeflotte Alkalisalze wie z.B. Natriumacetat. Vorzugsweise werden 2 g/l Natriumacetat verwendet.

Die Färbebäder können neben dem Farbstoff und der genannten Hilfsmittelmischung noch weitere übliche Zusätze wie z.B. Netz- und Entschäumungsmittel, Entlüftungsmittel und Penetrationsbeschleuniger enthalten.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, von 1:5 bis 1:40, vorzugsweise 1:8 bis 1:25.

Das Färben erfolgt aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren z.B. bei Temperaturen zwischen 95 und 130° C vorzugsweise bei Kochtemperatur.

Die Färbedauer beträgt in der Regel 10 bis 50 Minuten bei Färbeendtemperatur.

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparate und -maschinen, beispielsweise für Flocke, Kammzug, Stranggarn, Wickelkörper, Stückwaren und Teppiche verwendet werden.

Das Hilfsmittelgemisch wird zweckmässig der wässrigen Farbstoff-Flotte zugemischt und gleichzeitig mit dem Farbstoff appliziert. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut zuerst mit dem Hilfsmittelgemisch behandelt und im gleichen Bad nach Zugabe des Farbstoffes färbt. Vorzugsweise geht man mit dem Fasermaterial in eine Flotte ein, die 2g/l Natriumacetat und zur Einstellung des pH-Wertes von 5,5 bis 6 eine ausreichende Menge Essigsäure und das Hilfsmittelgemisch enthält und eine Temperatur von 30 bis 70°C aufweist.

Anschliessend wird der Farbstoff oder eine Farbstoffmischung zugegeben und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 0,75 bis 3° C pro Minute, gegebenenfalls mit einem Temperaturstop während des

Aufheizens, gesteigert, um im angegebenen Temperaturbereich von 95 bis 130° C vorzugsweise 10 bis 50 Minuten zu färben. Am Schluss wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet.

Als Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, kommen alle bekannten synthetischen Polyamide in Betracht. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z.B. als loses Material Kammzug, Garn und Stückware oder als Teppich.

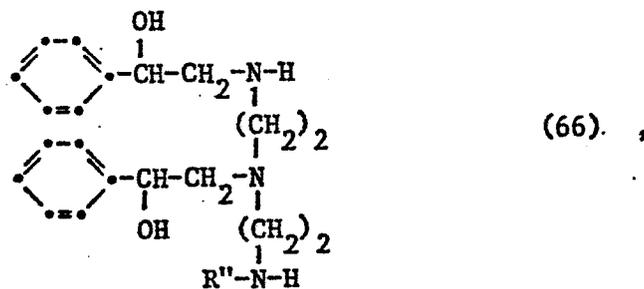
Das erfindungsgemässe Verfahren weist gegenüber den bekannten Verfahren für Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden neben den bereits genannten noch folgende Vorteile auf. Das so unter einheitlichen Färbebedingungen gefärbte Material zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der gewünschten Nuance aus. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich zudem durch gute Gesamtechtheiten, insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten aus, und sie sind unabhängig vom gewählten Farbton und sogar unabhängig vom gewählten Gemisch an verschiedenen Farbstofftypen flächenegal gefärbt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass die Farbstoffe praktisch vollständig aufgenommen werden. Nach beendetem Färben sind die Färbebäder nahezu vollständig ausgezogen.

Die Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) sind bekannt.

Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden, indem man 2 bis 14 Mol Aethylenoxid an aliphatische Amine, die einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und das Anlagerungsprodukt in den sauren Ester und gegebenenfalls den erhaltenen sauren Ester in die Alkali- oder Ammoniumsalze überführt. Die

Verbindungen der Formel (2) werden hergestellt, indem man z.B. 20 bis 50 Mol Aethylenoxid an aliphatische Amine, die einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen, anlagert und das Anlagerungsprodukt mit einem der oben genannten Quaternisierungsmitteln zu der Verbindung der Formel (2) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (3) werden hergestellt, indem man 80 bis 140 Mol Aethylenoxid an eine Verbindung der Formel



worin R'' die unter Formel (3) angegebene Bedeutung hat, anlagert.

Die Amine, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1) und (2) benötigt werden, können gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Amine können chemisch einheitlich sein oder in Form von Gemischen vorliegen. Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen wie sie bei der Ueberführung von natürlichen Fetten oder Oelen wie z.B. Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachidylamin, Behenylamin und Octadecenylamin genannt. Bevorzugt ist Talgfettamin. Dieses ist ein Gemisch aus 30% Hexadecylamin, 25% Octadecylamin und 45% Octadecenylamin.

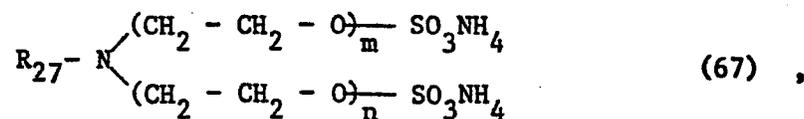
Sowohl die Aethylenoxidanlagerung als auch die Veresterung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Zur Veresterung kann Schwefelsäure oder deren funktionelle Derivate wie z.B. Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure dienen.

Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, durchgeführt. Die freien Säuren können anschliessend in die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden, indem auf übliche Weise Basen wie z.B. Ammoniak, Natrium- oder Kaliumhydroxid zugegeben werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

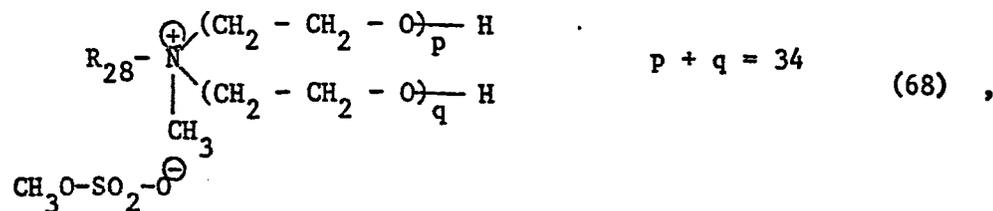
Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₁ hat folgende Zusammensetzung:

14,6 Teile der anionischen Verbindung der Formel



R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8;

21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel



R₂₈ = C₂₀₋₂₂-Kohlenwasserstoffrest;

7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;

Das in den folgenden Beispielen genannte Hilfsmittelgemisch A₄ hat folgende Zusammensetzung:

15,2 Teile der anionischen Verbindung der Formel (67),

21,3 Teile der quaternären Verbindung der Formel (68),

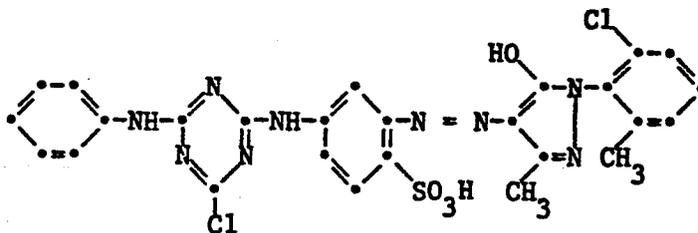
7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol
Aethylenoxid,

31 Teile der Verbindung der Formel (69)

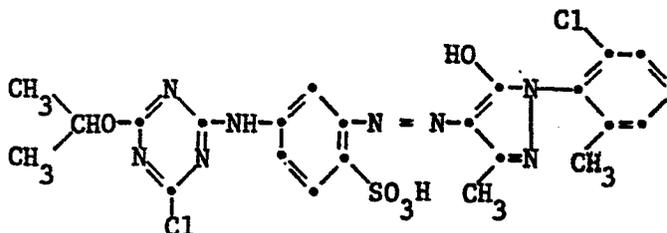
sowie

24,8 Teile Wasser.

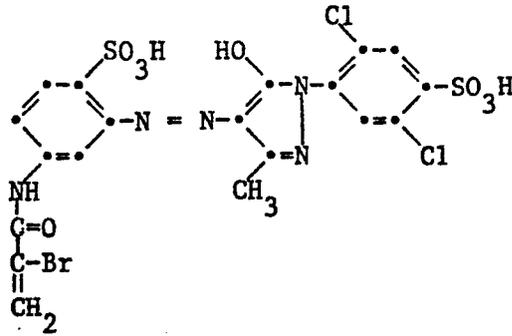
Beispiel 1: In einem Laborfärbeapparat, dessen Färbeflotte 1,5 l Wasser, 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat, 0,25 g/l Natriumsulfat und 0,75 g der Hilfsmittelmischung A₃ enthält, werden 75 g Polyamid-6.6-Texturtrikot bei 40° C eingefahren. Nach 10 Minuten werden 0,17 g des Farbstoffes der Formel



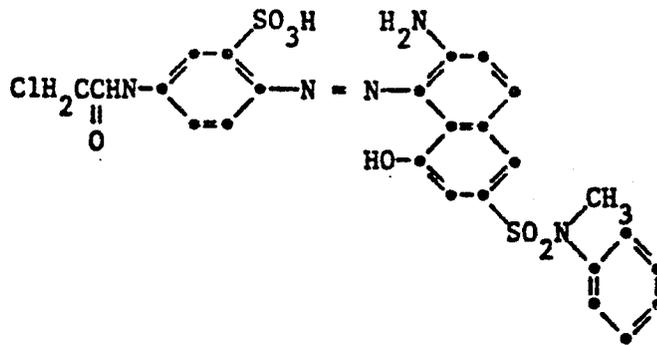
0,07 g des Farbstoffes der Formel



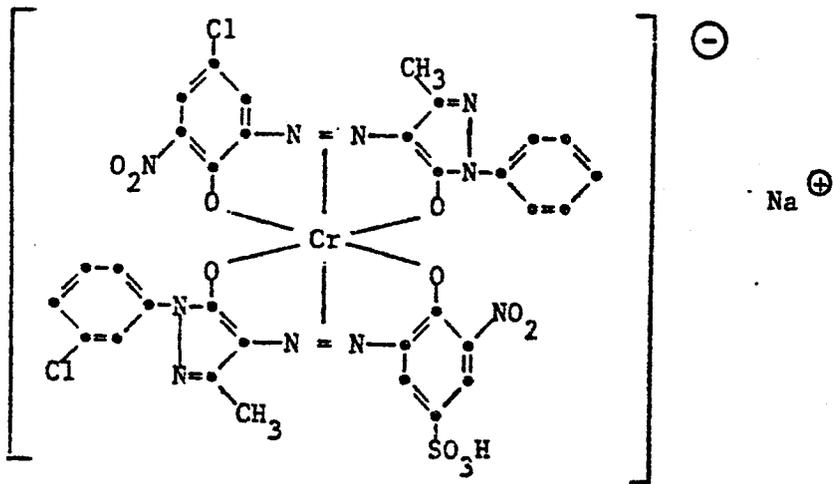
0,04 g des Farbstoffes der Formel



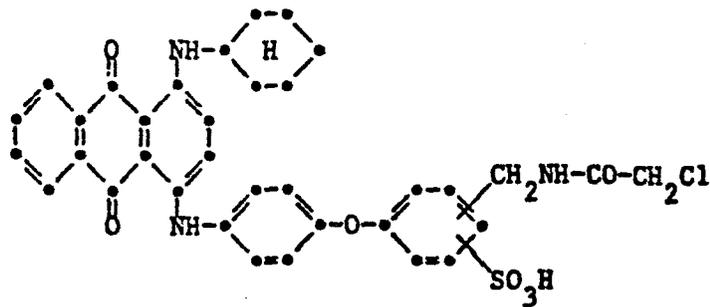
0,2 g des Farbstoffes der Formel



0,15 g des Farbstoffes der Formel

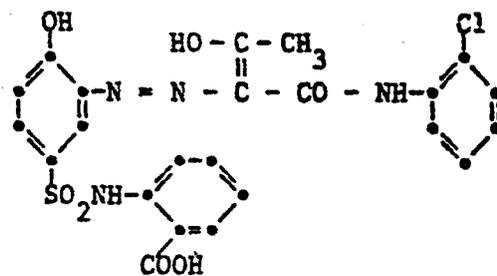


und 0,2 g des Farbstoffes der Formel

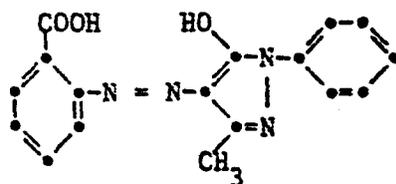


zugegeben. Man erhitzt die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98° C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und das PA-6.6-Texturtrikot gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6.6-Texturtrikots. Der Ausziehgrad beträgt 98%. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

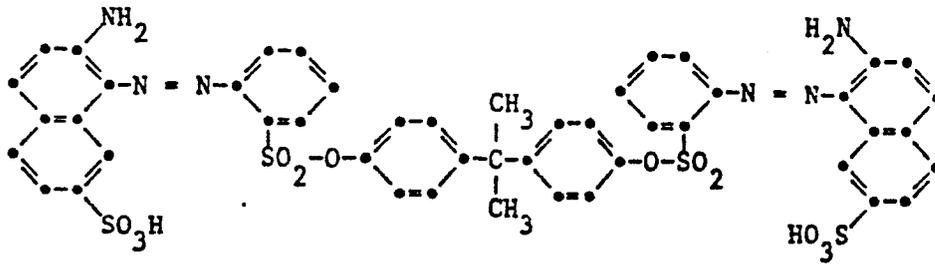
Beispiel 2: In einem Laborfärbeapparat, dessen Färbeflotte 1,5 l Wasser, 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat, 0,5 g/l Natriumsulfat und 0,75 g der Hilfsmittelmischung A₁ enthält, werden 75 g Polyamid-6.6-Texturtrikot bei 40°C eingefahren. Nach 10 min werden 0,005 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



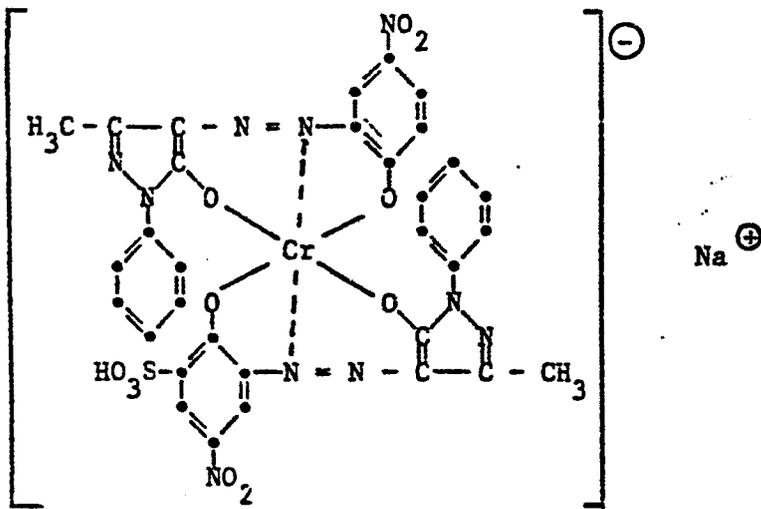
0,005 g des 1:2-Chromkomplex des Farbstoffes der Formel



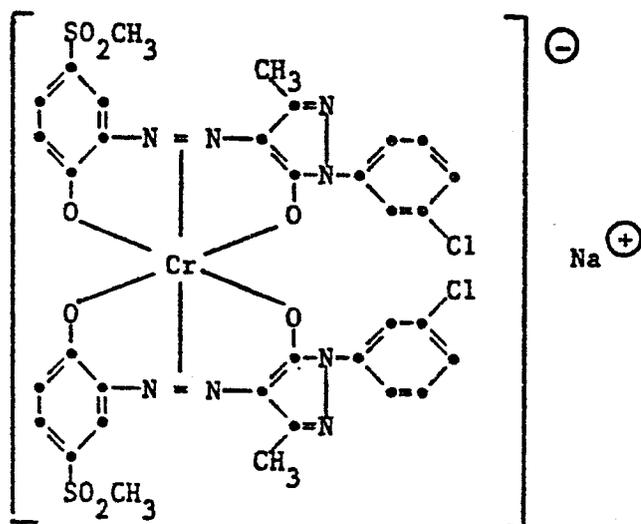
0,007 g des Farbstoffes der Formel



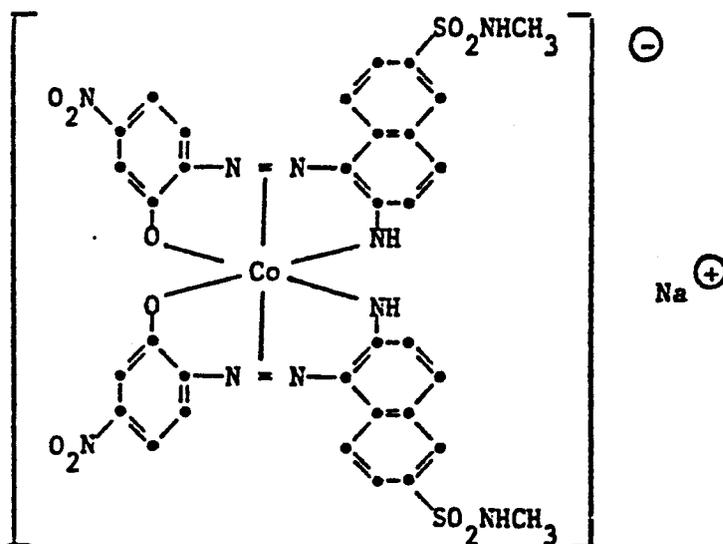
0,02 g des Farbstoffes der Formel



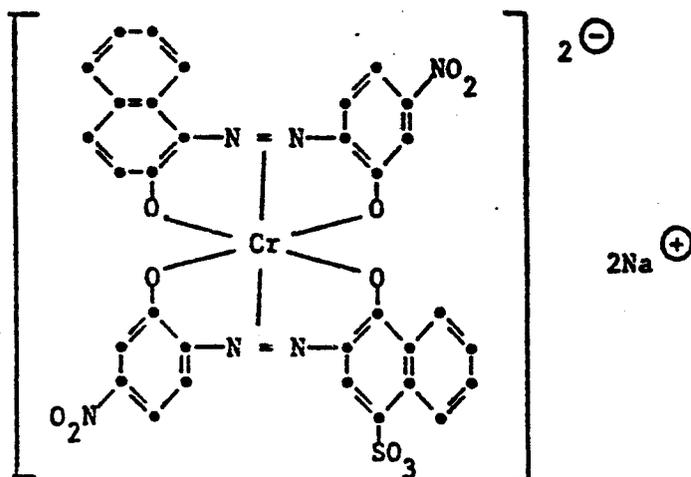
0,01 g des Farbstoffes der Formel



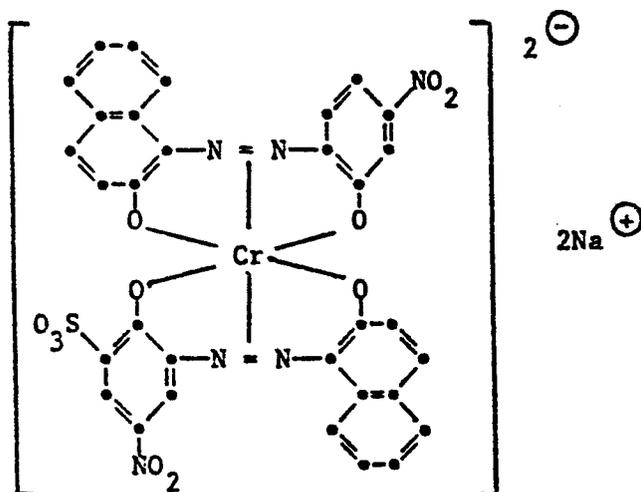
0,05 g des Farbstoffes der Formel



0,05 g des Farbstoffes der Formel

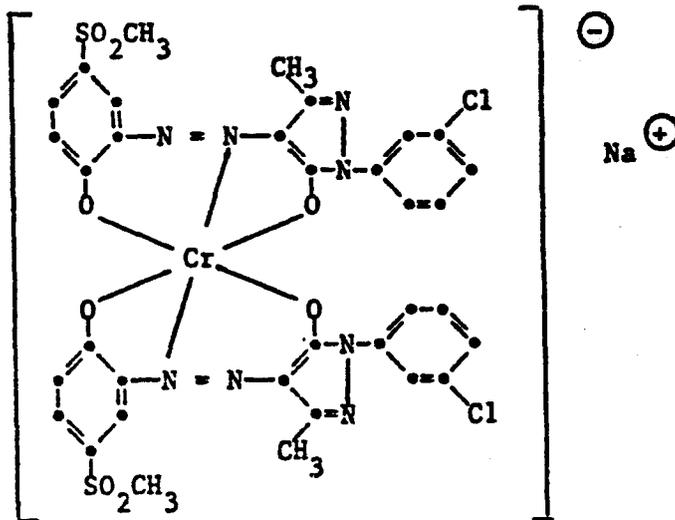


0,05 g des Farbstoffes der Formel

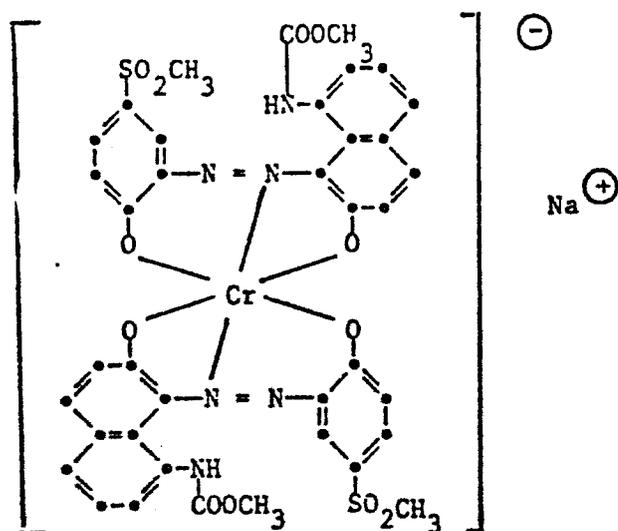


zugegeben. Man erhitzt die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und das PA-6.6-Texturtrikot gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6.6-Texturtrikots. Der Ausziehgrad beträgt 99%. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

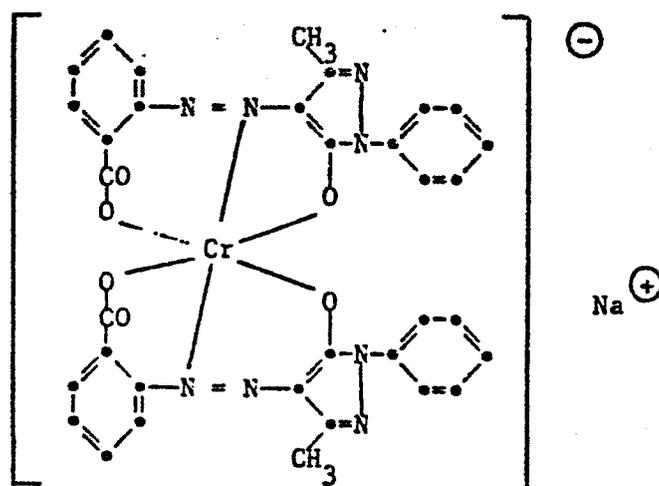
Beispiel 3: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6,6-Stapelgarn in 11 l Wasser bei 40° eingenetzt. Hierauf werden 0,12 ml/l 80%-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 2,2 g des Farbstoffes der Formel



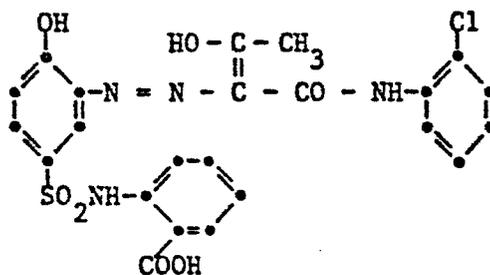
1 g des Farbstoffes der Formel



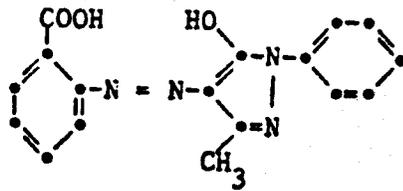
0,13 g des Farbstoffes der Formel



0,55 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel

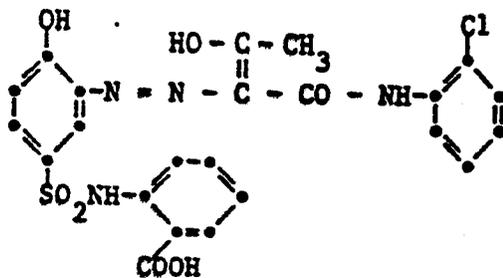


und 0,6 des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

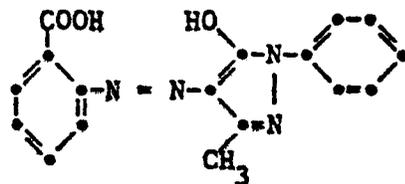


zugesetzt. Man erhitzt die Färbeflotte bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation, innerhalb von 45 min auf 98° C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und das PA-6.6-Stapelgarn gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung des PA-6.6-Stapelgarns. Der Ausziehgrad beträgt 97%. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9.

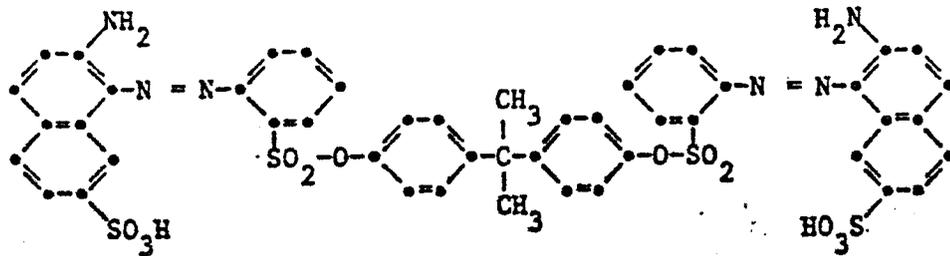
Beispiel 4: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40° C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 0,05 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



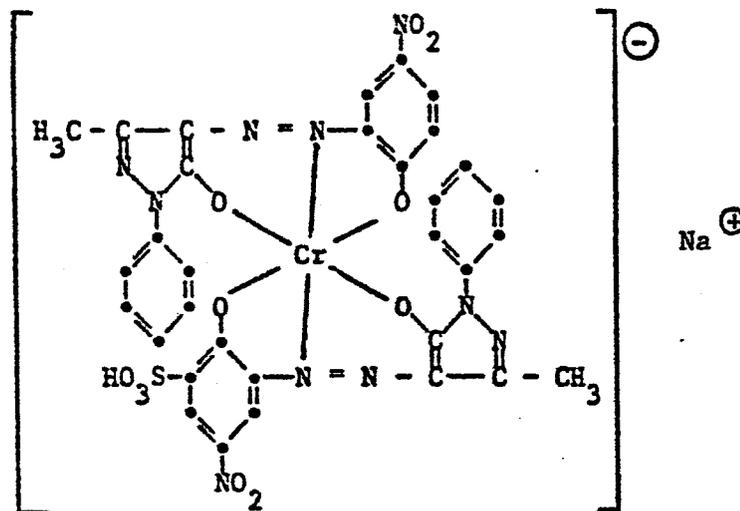
0,05 g des 1:2-Chromkomplex des Farbstoffes der Formel



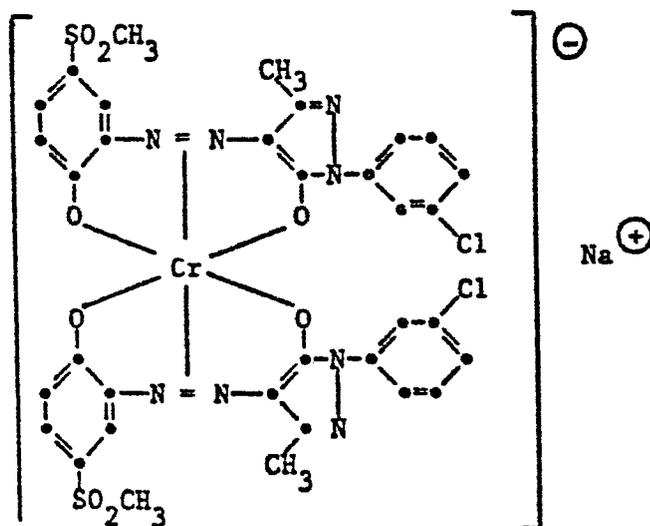
0,07 g des Farbstoffes der Formel



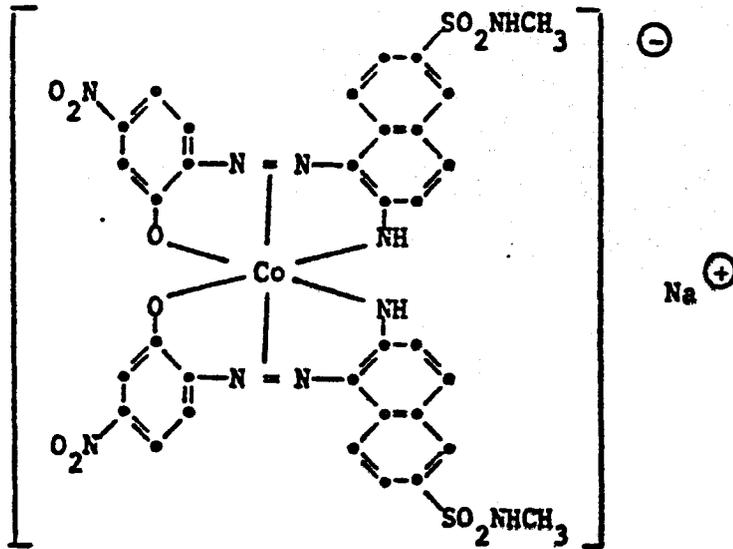
0,2 g des Farbstoffes der Formel



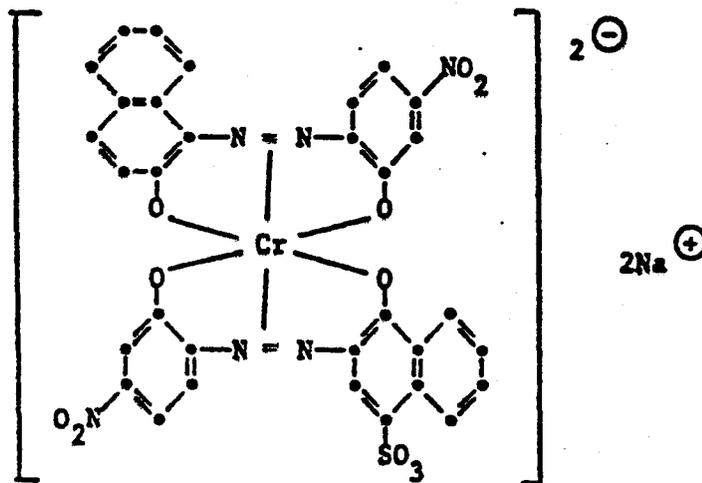
0,1 g des Farbstoffes der Formel



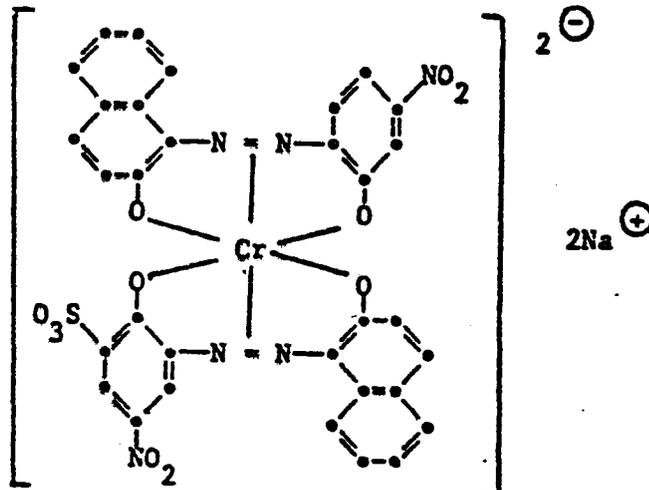
0,5 g des Farbstoffes der Formel



0,5 g des Farbstoffes der Formel



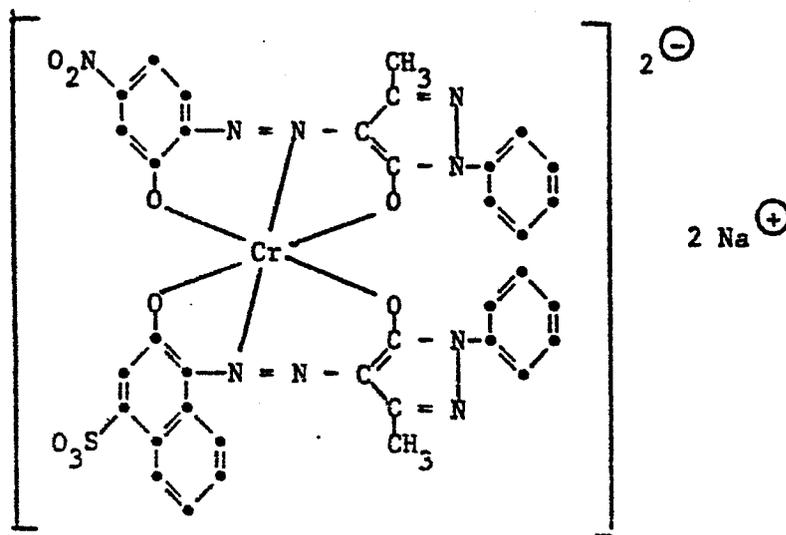
und 0,5 g des Farbstoffes der Formel



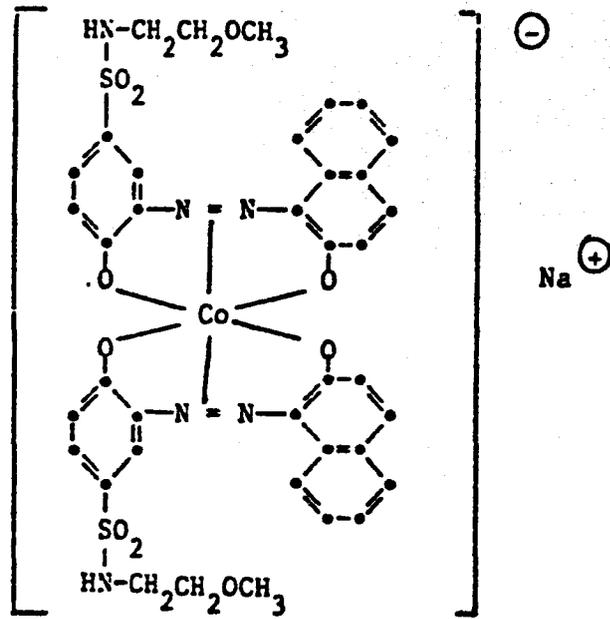
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine graue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbekades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 99%.

Verwendet man bei sonst gleicher Verfahrensweise anstelle der Hilfsmittelmischung A₁ die gleiche Menge der Hilfsmittelmischung A₂ oder A₄, so erhält man ebenfalls eine graue Färbung mit gleichguten Eigenschaften.

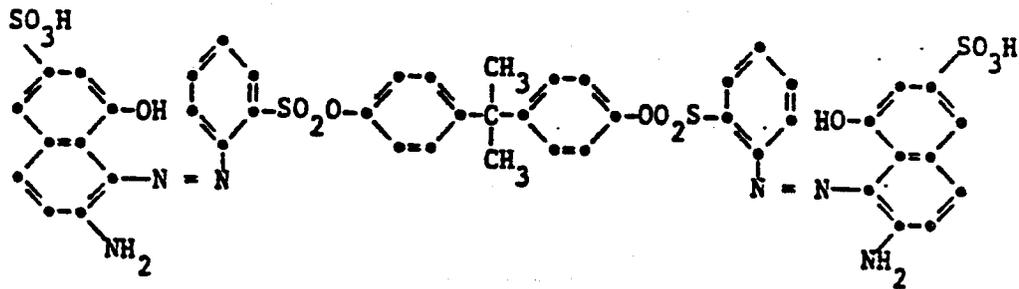
Beispiel 5: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingesetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₂ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 6,9 g des Farbstoffes der Formel



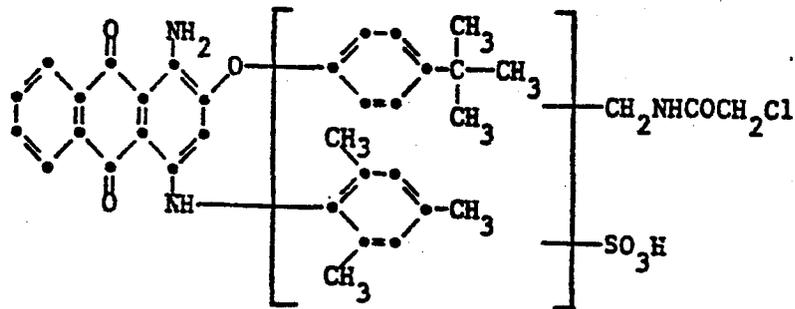
1 g des Farbstoffes der Formel



0,6 g des Farbstoffes der Formel

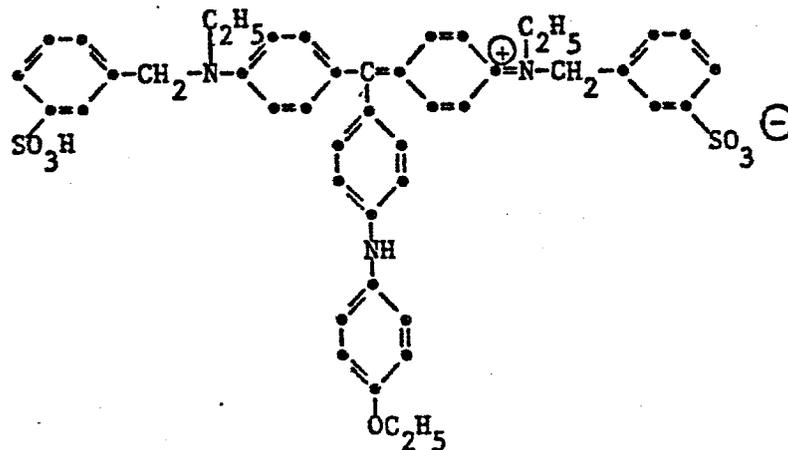


und 2,5 g des Farbstoffes der Formel

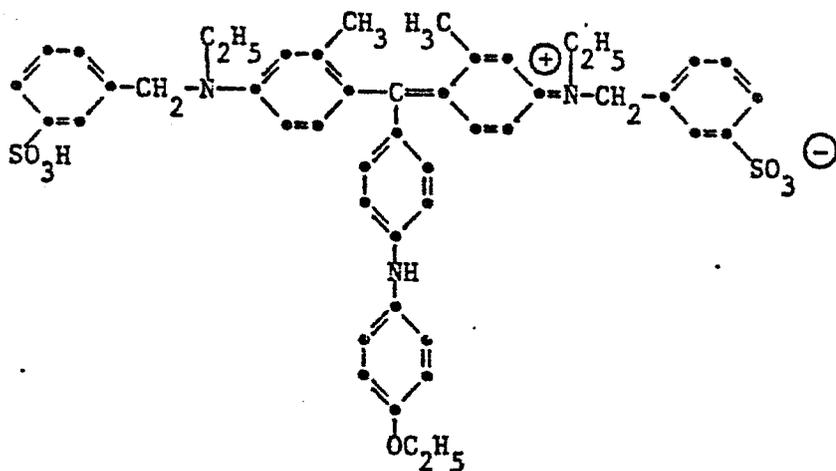


zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbebad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine rote Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96%.

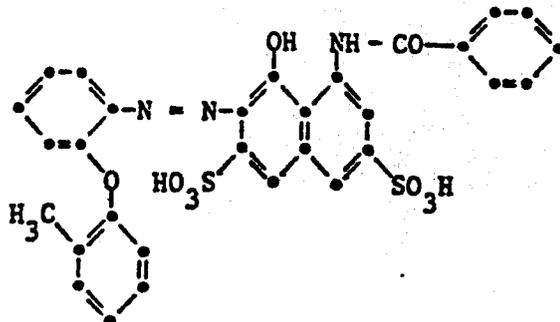
Beispiel 6: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 1,5 g des Farbstoffes der Formel



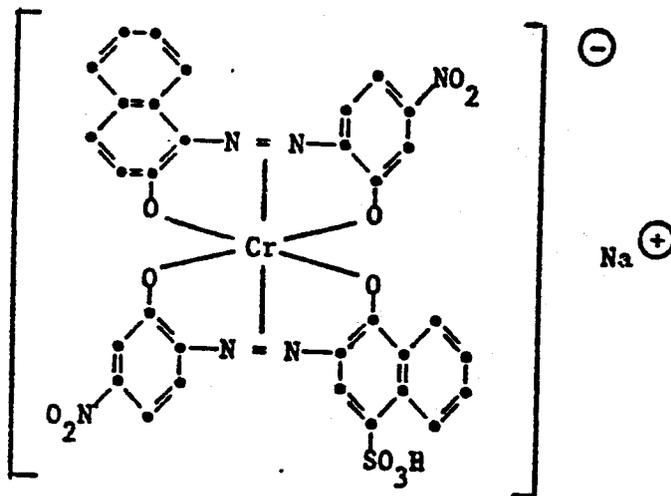
0,25 g des Farbstoffes der Formel



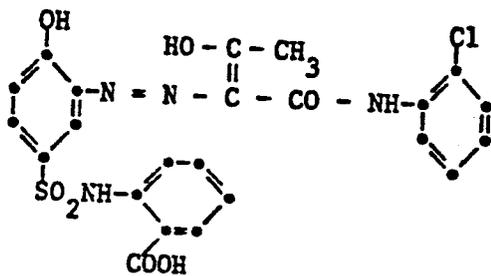
0,3 g des Farbstoffes der Formel



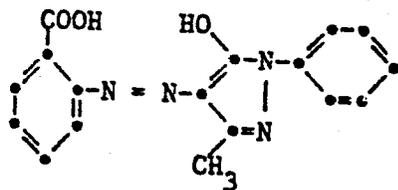
10 g des Farbstoffes der Formel



0,55 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel

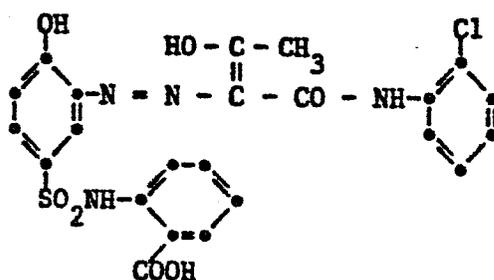


und 0,57 g des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

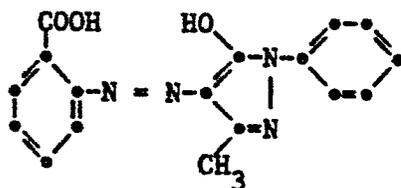


zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96%.

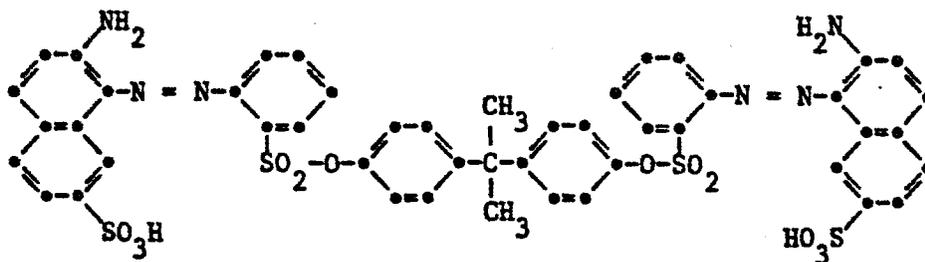
Beispiel 7: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenesset. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80%-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₄ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 1,2 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



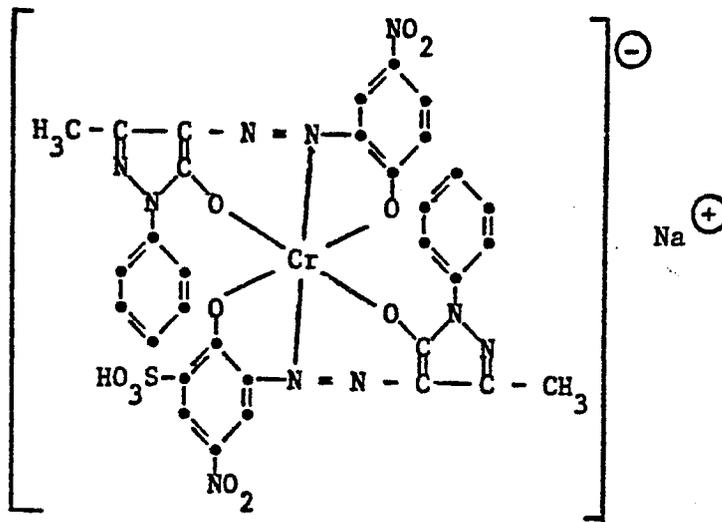
2,6 g des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



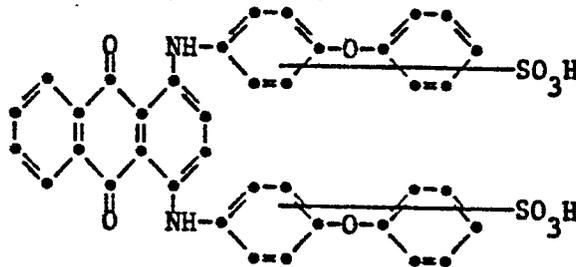
0,4 g des Farbstoffes der Formel



0,9 g des Farbstoffes der Formel



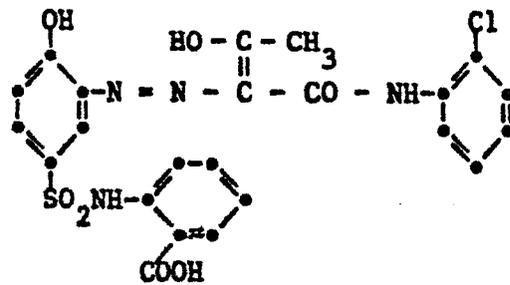
und 17,6 g des Farbstoffes der Formel



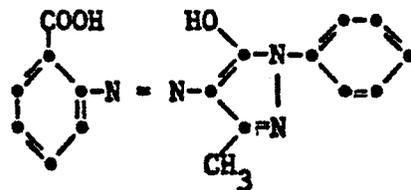
zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine grüne Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbebades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96%.

Beispiel 8: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80 %-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat, 3 g/l Natriumsulfat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₂ zugegeben. Nach 10 Minuten werden

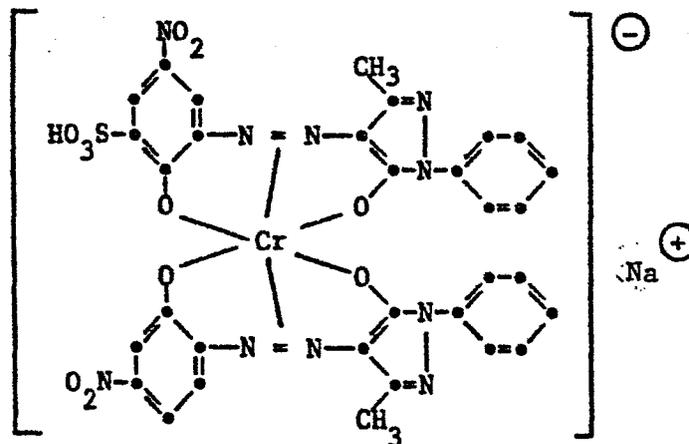
0,4 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



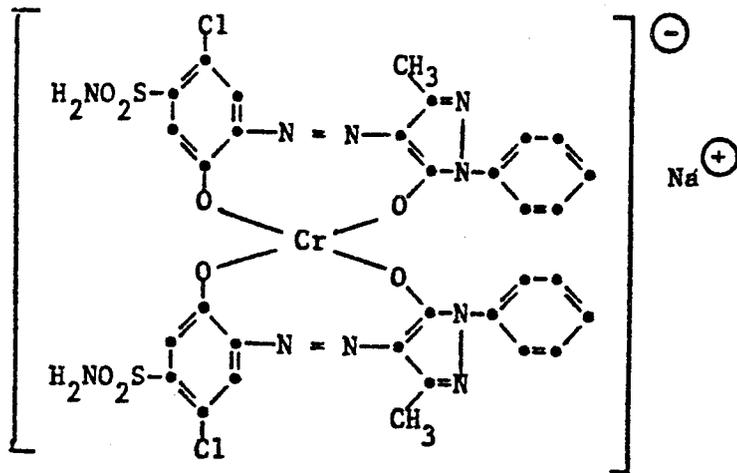
0,9 g des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



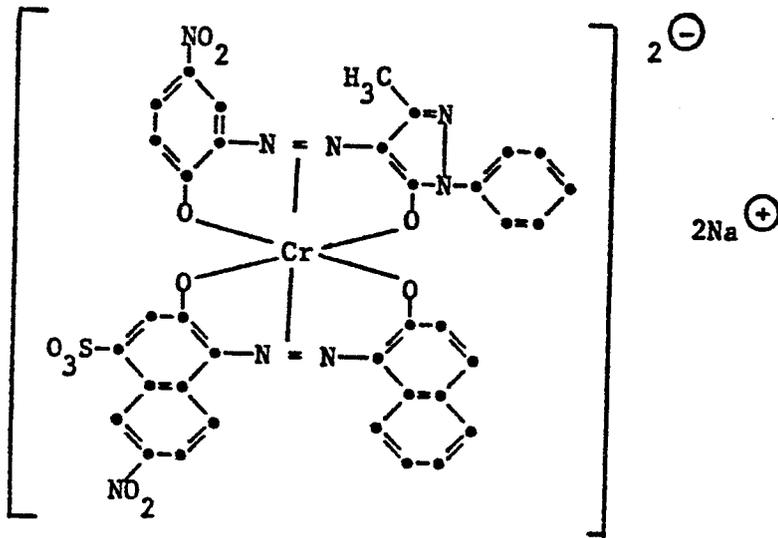
0,2 g des Farbstoffes der Formel



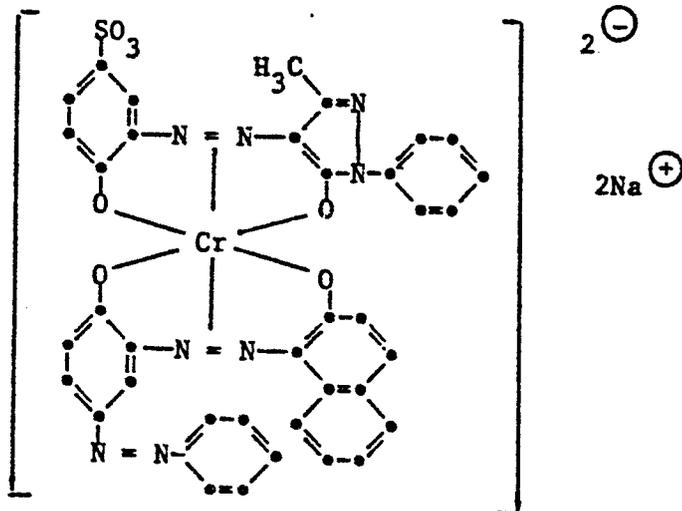
0,04 g des Farbstoffes der Formel



0,65 g des Farbstoffes der Formel

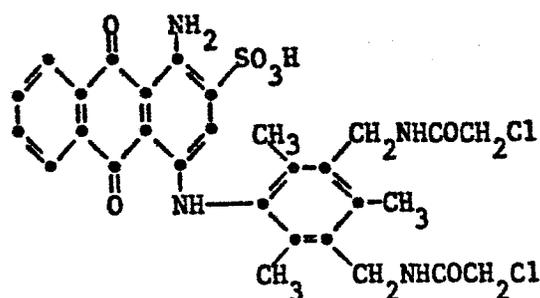


und 0,3 g des Farbstoffes der Formel

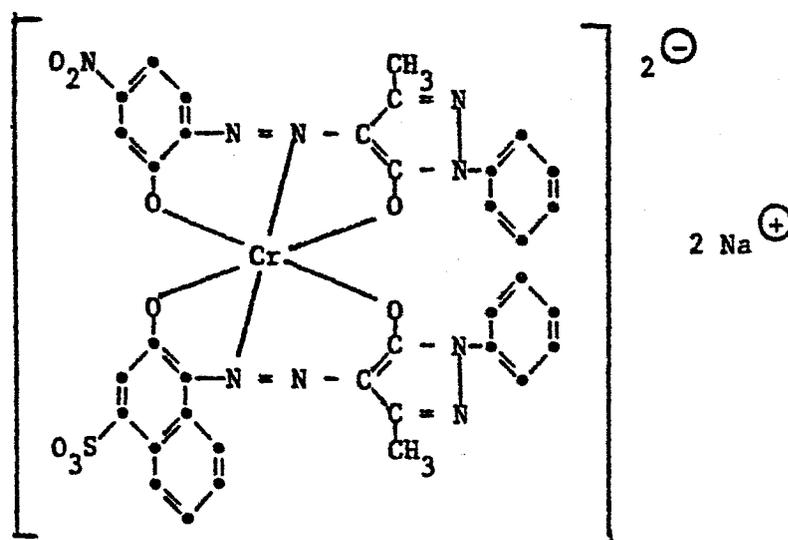


zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 98°C und färbt 30 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine beige Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 98%.

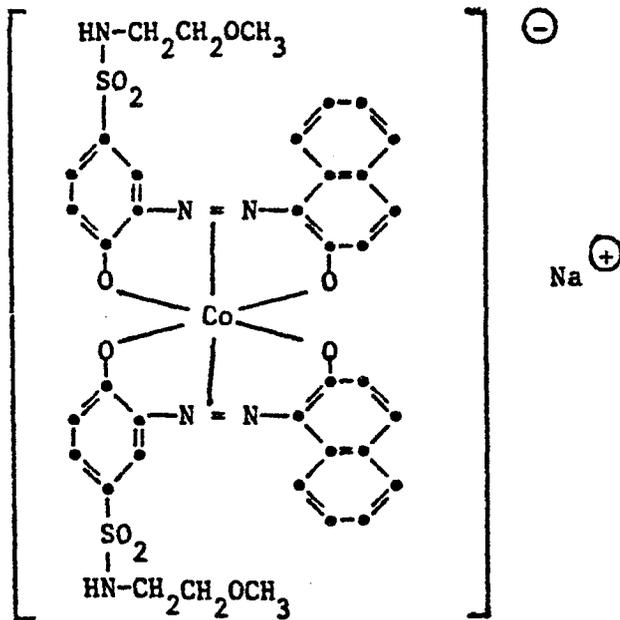
Beispiel 9: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingesetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80%-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat und 7 g der Hilfsmittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 6 g des Farbstoffes der Formel



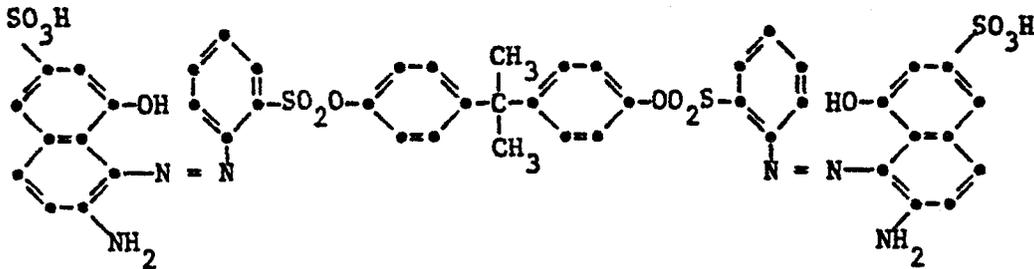
1,25 g des Farbstoffes der Formel



0,2 g des Farbstoffes der Formel



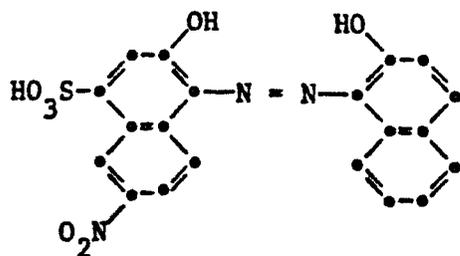
und 0,1 g des Farbstoffes der Formel



zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbepades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 97%.

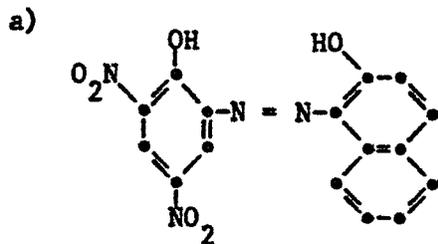
Beispiel 10: In einem Zirkulationsfärbeapparat werden 700 g Polyamid-6-Flocke in 11 l Wasser bei 40°C eingenetzt. Anschliessend werden 0,12 ml/l 80%-ige Essigsäure, 2 g/l Natriumazetat und 7 g der Hilfs-

mittelmischung A₁ zugegeben. Nach 10 Minuten werden 8,4 g der 1:2-Mischkomplexe aus dem 1:1-Chromplex des Farbstoffs der Formel

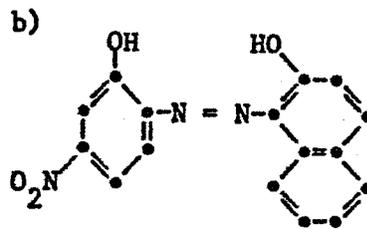


0,97 Mol

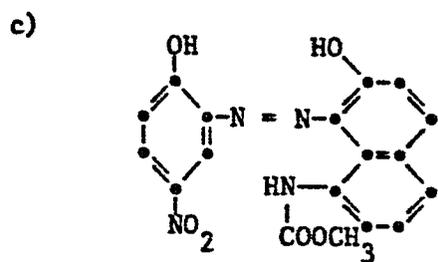
umgesetzt mit den metallisierbaren Farbstoffen der Formeln



0,6 Mol



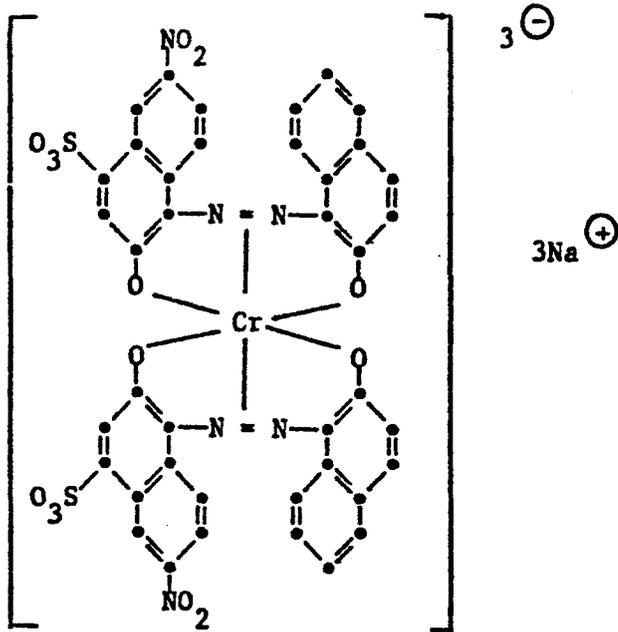
0,15 Mol



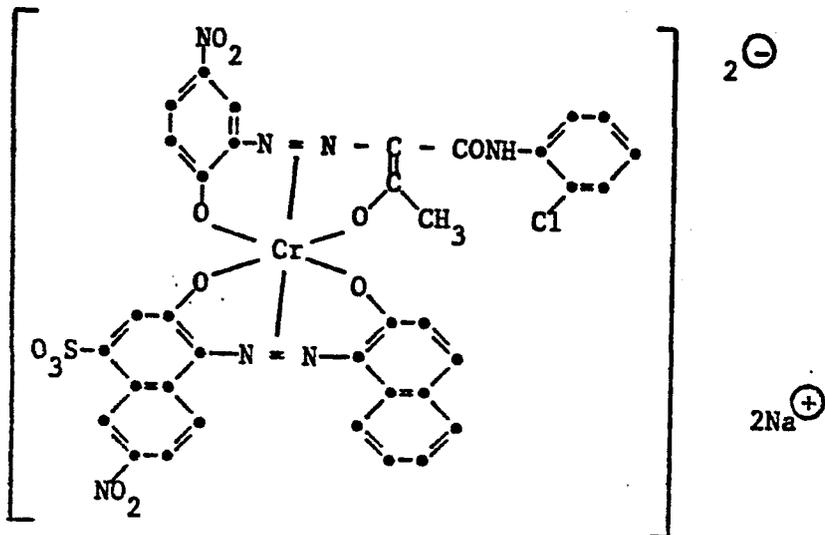
0,2 Mol

zu den entsprechenden
1:2-Mischkomplexen

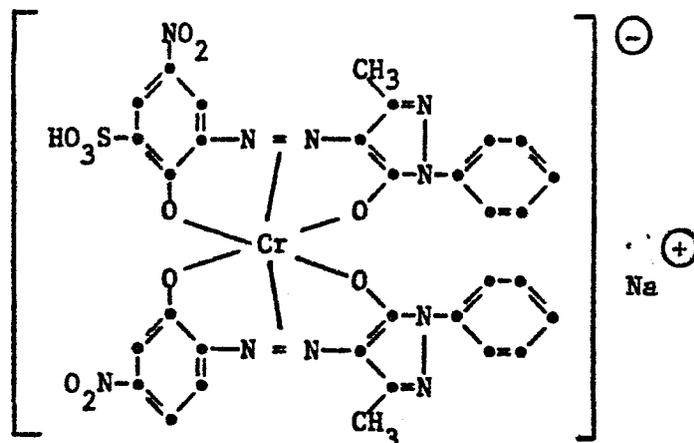
8,4 g des Farbstoffes der Formel



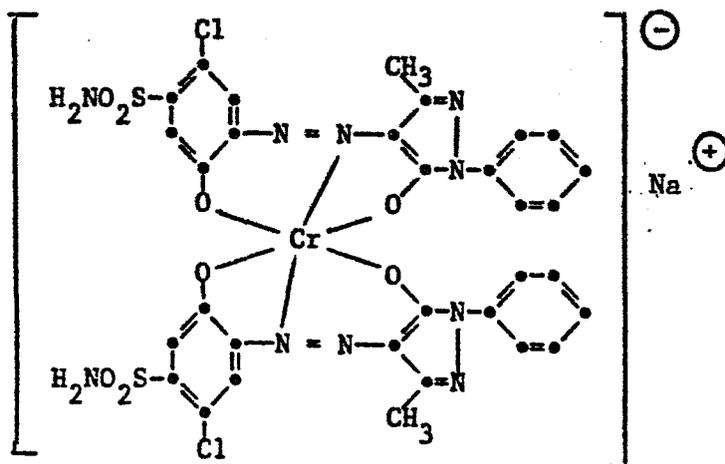
1 g des Farbstoffes der Formel



1,6 g des Farbstoffes der Formel



und 0,35 g des Farbstoffes der Formel

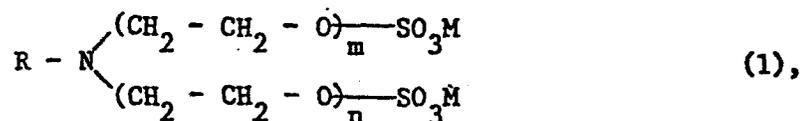


zugegeben. Bei periodisch wechselnder Richtungsänderung der Flottenzirkulation erhitzt man die Färbeflotte innerhalb von 45 min auf 120°C und färbt 10 min bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Färbbad abgekühlt und die Polyamid-6-Flocke gespült und getrocknet. Man erhält eine schwarze Färbung der Polyamid-6-Flocke. Der pH-Wert des Färbepades beträgt zu Anfang 5,7 und gegen Ende 5,9. Der Ausziehgrad beträgt 96%.

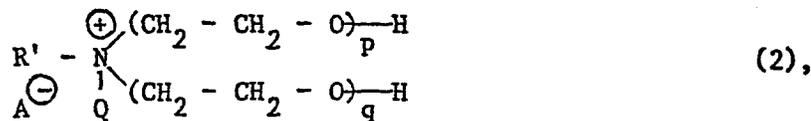
Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden mit Farbstoffen oder Farbstoffmischungen in Gegenwart eines Hilfsmittelgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben dieser Materialien eine wässrige Flotte verwendet, welche mindestens einen anionischen Farbstoff, der unter den definierten Färbebedingungen bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 95% aufweist, und ein Hilfsmittelgemisch, enthaltend eine anionische Verbindung, eine quaternäre Verbindung und eine nichtionogene Verbindung, enthält, und dass die Flotte Alkalisalz und eine organische Säure enthält, und die Färbung bei einem pH-Wert von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6, und einer Temperatur von 95 bis 130°C fertigstellt.

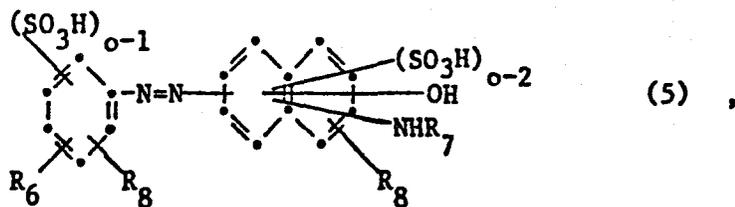
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch enthaltend eine anionische Verbindung der Formel



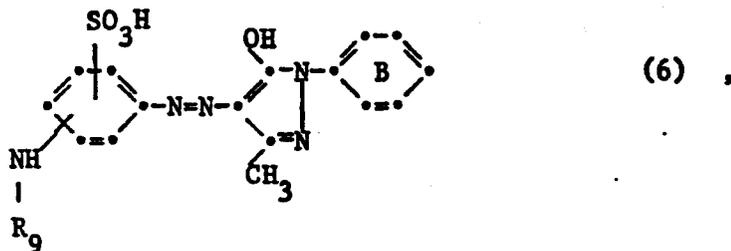
worin R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, eine quaternäre Verbindung der Formel



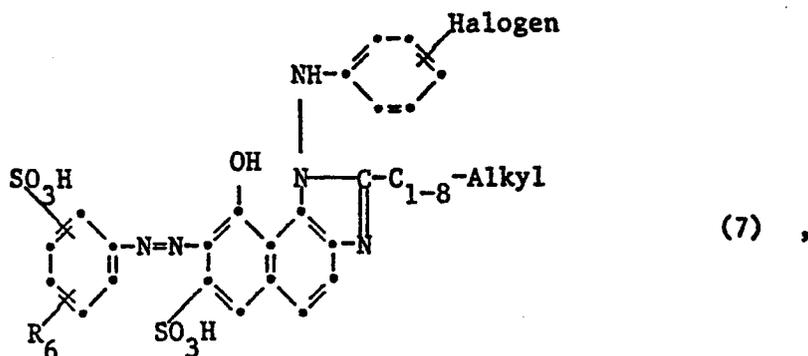
worin R' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat, A ein Anion, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 20 bis 50 ist, und eine nichtionogene Verbindung der Formel



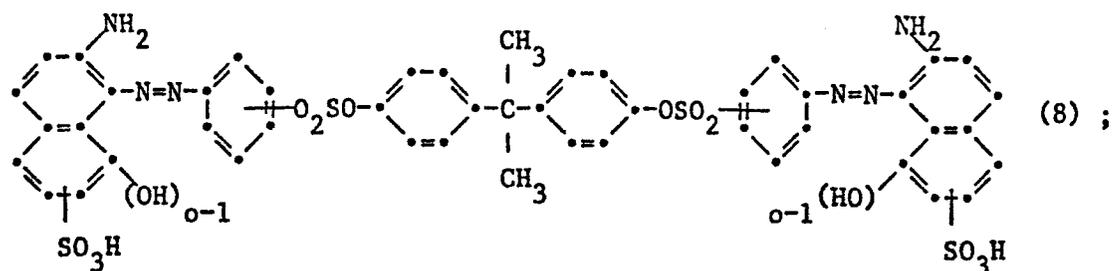
worin R_6 eine über die $-NH$ -Gruppe gebundene faserreaktive Gruppe, Benzoylamino, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy oder Methylphenoxy, R_7 Wasserstoff, Benzoyl, Phenyl, C_{1-4} -Alkyl, Phenylsulfonyl, Methylphenylsulfonyl oder eine gegebenenfalls über Aminobenzoyl gebundene faserreaktive Gruppe und die Substituenten R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Phenylamino- oder N-Phenyl-N-methyl-amino-sulfonylrest bedeuten,



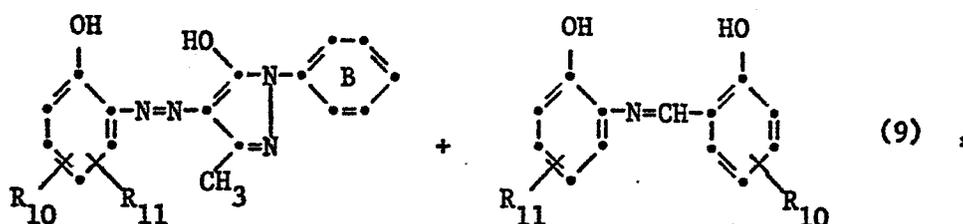
worin R_9 eine faserreaktive Gruppe ist und der Phenylring B substituiert sein kann durch Halogen, C_{1-4} -Alkyl und Sulfo,



worin R_6 die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat,

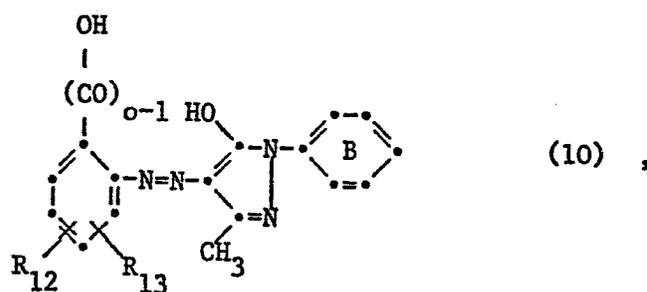


die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe des Azo- und des Azomethinfarbstoffes der Formel (9)

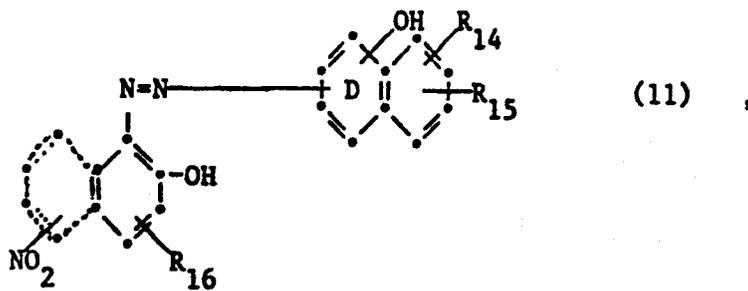


worin R_{10} Wasserstoff, Sulfo oder Phenylazo und R_{11} Wasserstoff oder Nitro ist, und der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann;

symmetrische 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11)

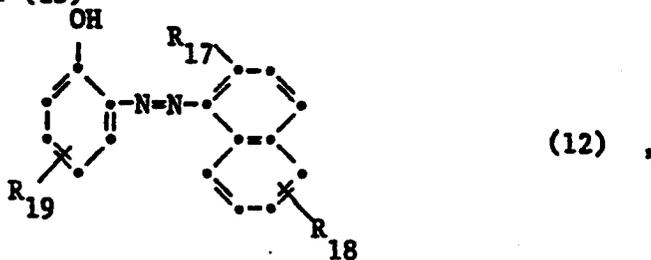


worin der Phenylring B die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Sulfo, Halogen, C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl und $-SO_2NH_2$ bedeuten,

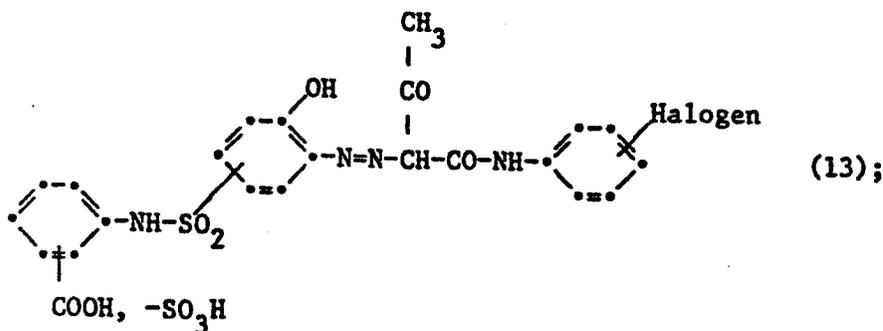


worin R_{14} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkoxy-carbonylamino, Benzoylamino, C_{1-4} -Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Methylphenylsulfonylamino oder Halogen, R_{15} Wasserstoff oder Halogen und R_{16} C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl, Phenylazo, Sulfo oder $-SO_2NH_2$ ist, wobei die Hydroxygruppe im Benzring D in o-Stellung zur Azo-brücke an den Benzring D gebunden ist;

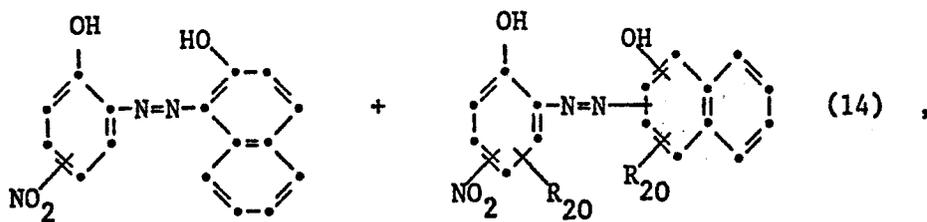
die symmetrischen 1:2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (12) und (13)



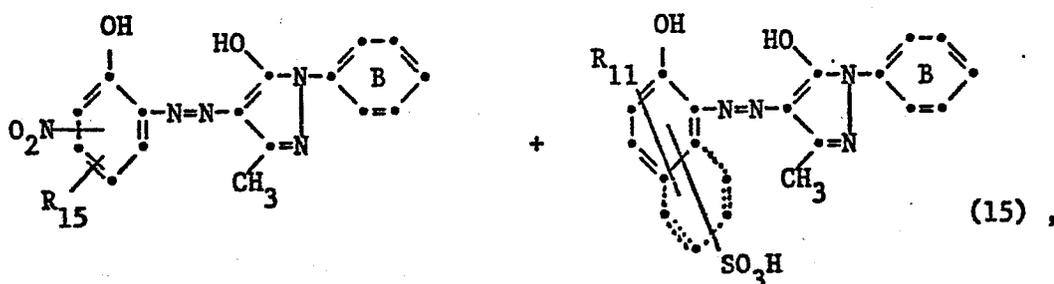
worin R_{17} die $-OH$ oder NH_2 Gruppe, R_{18} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl und R_{19} Nitro oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylenaminosulfonyl ist,



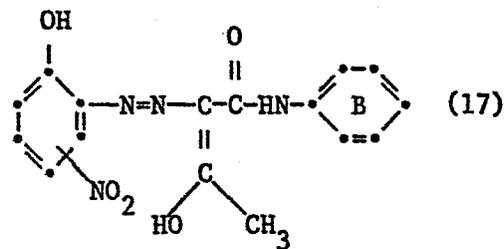
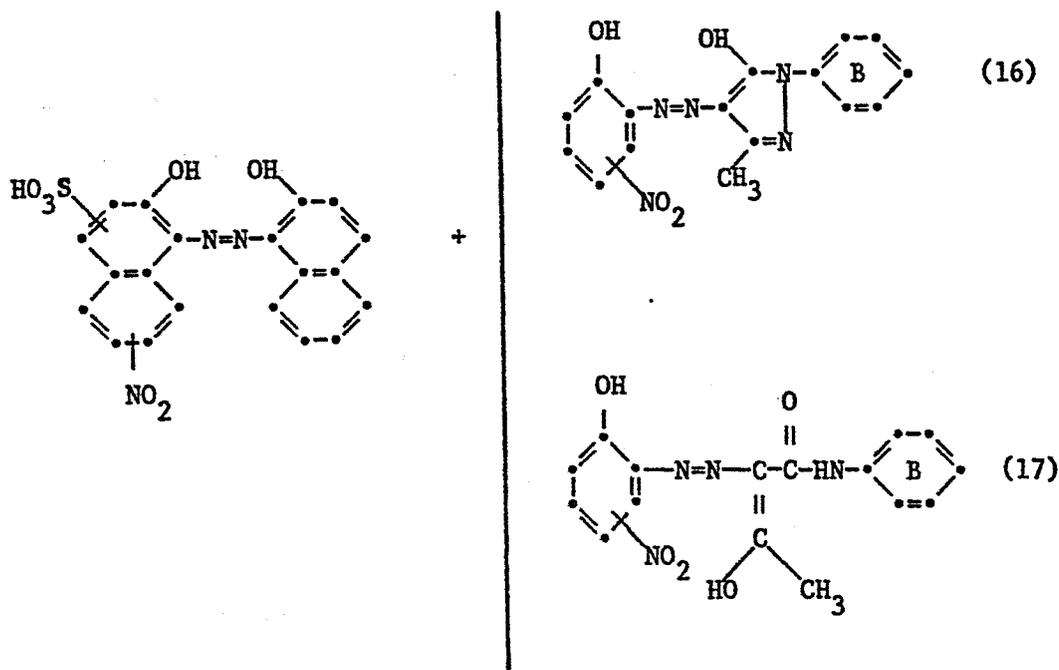
die unsymmetrischen 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (14) bis (19)

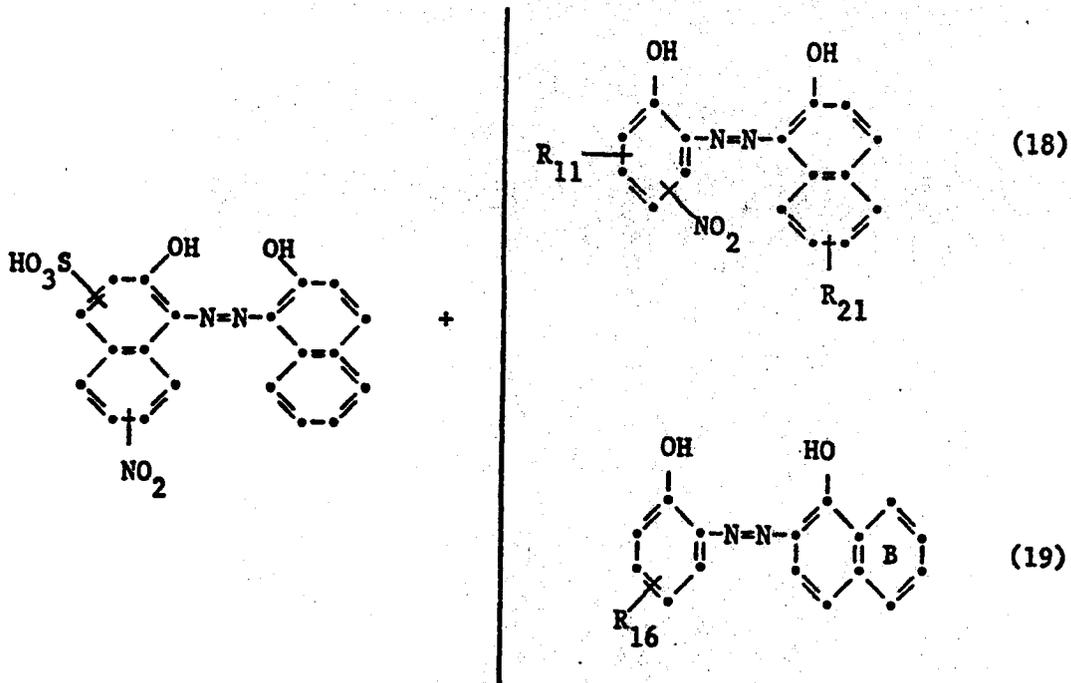


worin ein Substituent R_{20} Wasserstoff und der andere Sulfo ist,



worin R_{11} die unter Formel (9) und R_{15} die unter Formel (11) angegebene Bedeutung haben und die Phenylringe B unabhängig voneinander, die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten können,



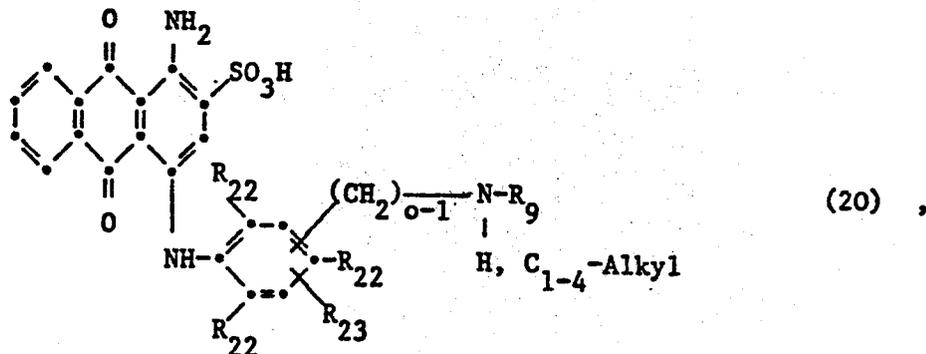


worin der Phenylring B in den Formeln (16), (17) und (19) die unter Formel (6) angegebenen Substituenten enthalten kann, R_{11} die unter Formel (9) angegebene Bedeutung hat, R_{21} Wasserstoff, Methoxycarbonylamino oder Acetylamino ist und R_{16} die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat;

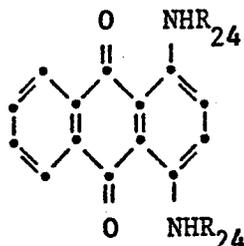
1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (10)+(11);

1:2-Chrom-Mischkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (10) und (11);

Anthrachinonfarbstoffe der Formeln (20) bis (22)

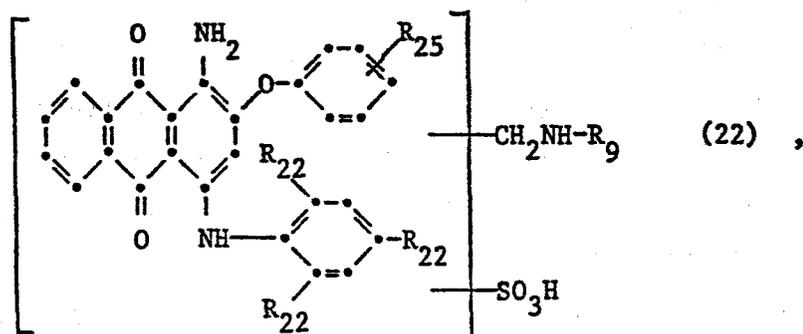


worin R_9 die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat, R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl und R_{23} Wasserstoff, Sulfo oder den Rest $-CH_2-NH-R_9$ bedeutet;



(21) ,

worin die Substituenten R_{24} unabhängig voneinander Cyclohexyl und den Diphenylätherrest, der durch Sulfo und den Rest $-CH_2NH-R_9$ substituiert sein kann, bedeuten, wobei R_9 die unter Formel (6) angegebene Bedeutung hat, und



(22) ,

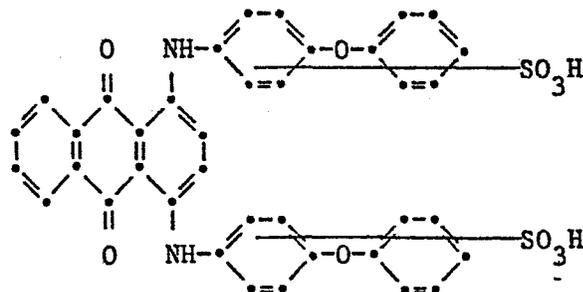
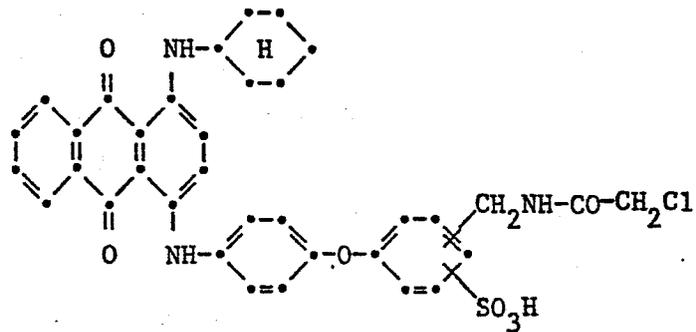
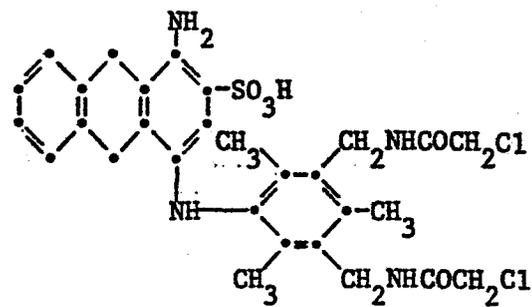
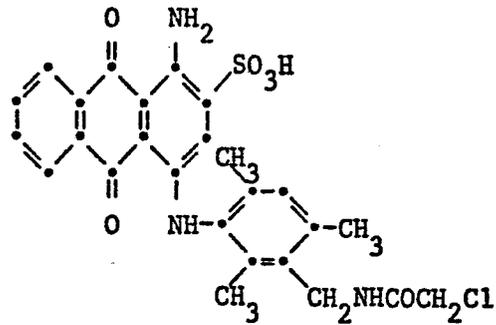
worin R_9 die unter Formel (6) und R_{22} die unter Formel (20) angegebenen Bedeutungen haben und R_{25} C_{4-8} -Alkyl ist, verwendet, wobei in den Formeln (11) und (15) die gestrichelt gezeichneten Benzringe einen gegebenenfalls an den ausgeschriebenen Phenolrest ankondensierten Benzring bedeuten.

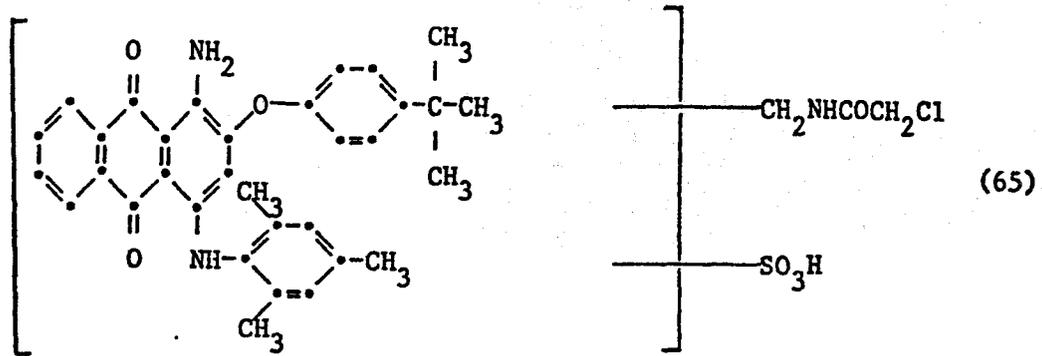
5. Verfahren gemäss Anspruch 4 zum Trichromie-Färben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von mindestens drei anionischen Farbstoffen aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen verwendet.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man anionische Farbstoffe verwendet, die bei 1/1 Richttyptiefe einen Ausziehgrad von mindestens 97% aufweisen.

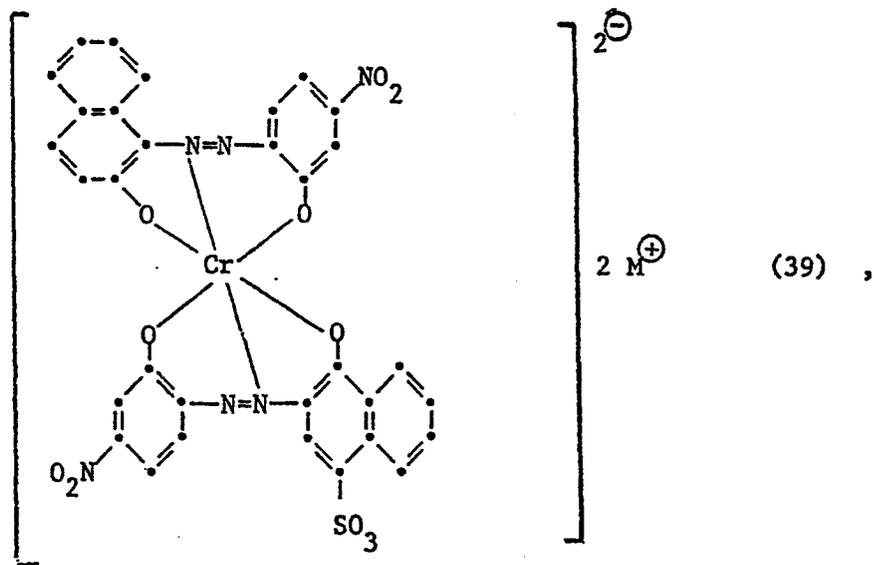
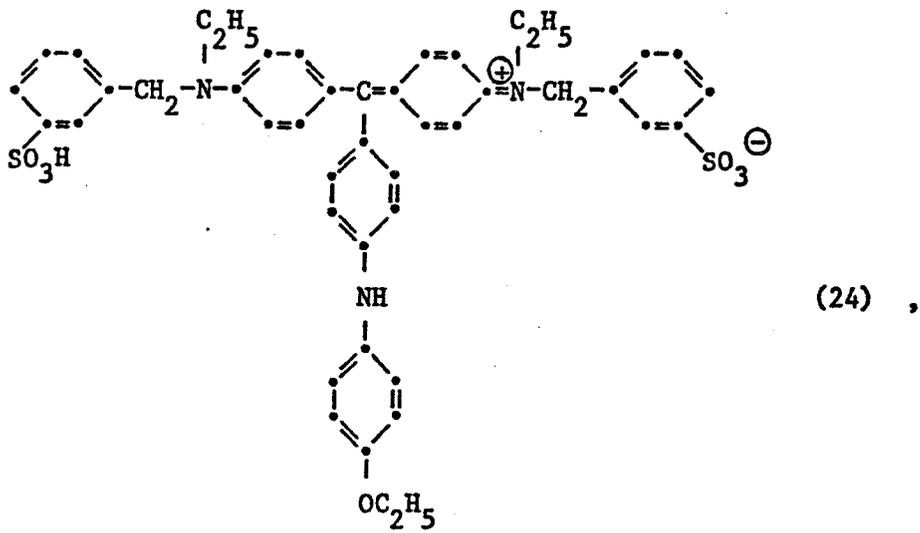
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch bestehend aus 5 bis 70 Teilen der Verbindungen der Formel (1), 15 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Teilen der Verbindung der Formel (3) bezogen auf 100 Teile des Hilfsmittelgemisches verwendet, und dass in den Formeln (1), (2) und (3) R, R' und R'' unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (2) verwendet, worin sich A und Q von den Quaternisierungsmitteln Chloracetamid, Aethylenchlorhydrin, Aethylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder vorzugsweise Dimethylsulfat ableiten.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Hilfsmittelgemisch verwendet, welches ausser den Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) noch ein Addukt von 60 bis 100 Teilen Aethylenoxid an einen C₁₅₋₂₀-Alkenylalkohol enthält.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial des definitionsgemässen Hilfsmittelgemisches verwendet, und dass man als Alkalisalz ein Alkaliazetat, insbesondere Natriumazetat, verwendet.
11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 g/l Alkaliazetat bezogen auf das Fasermaterial verwendet.
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Einstellung des pH-Wertes von 5 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6,0, Essigsäure verwendet.

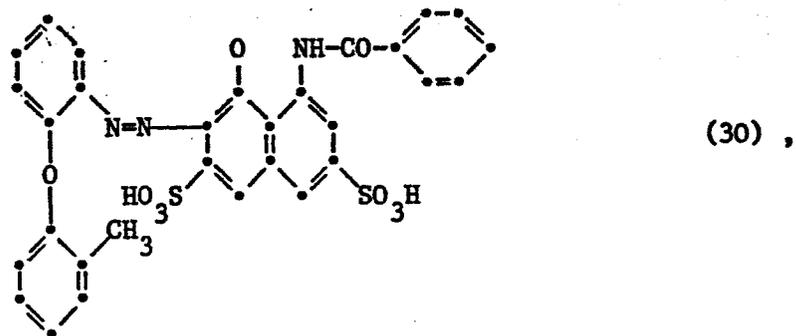
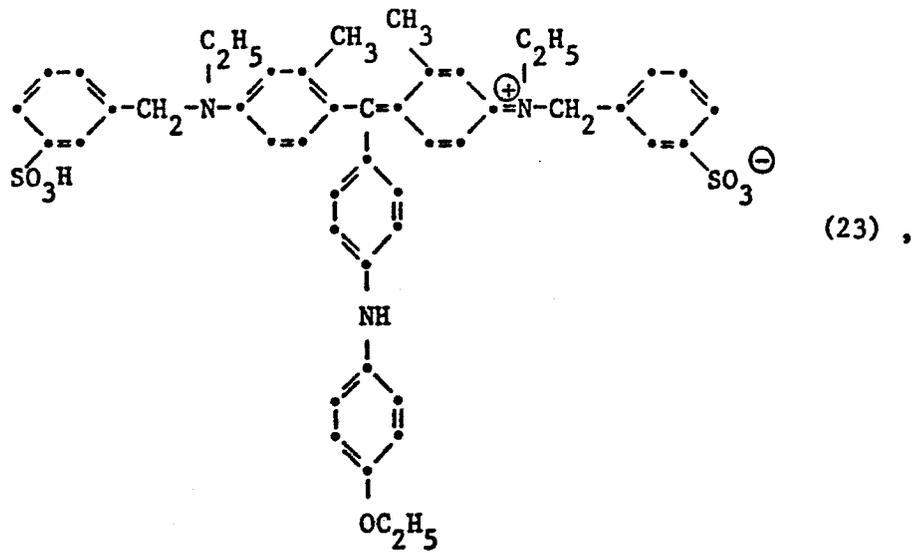
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formeln (62) bis (65),



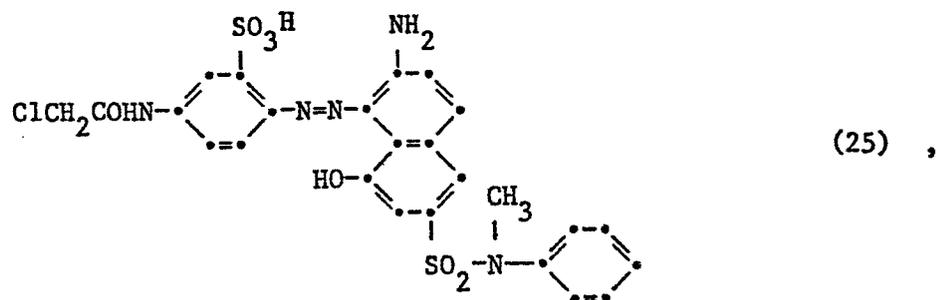


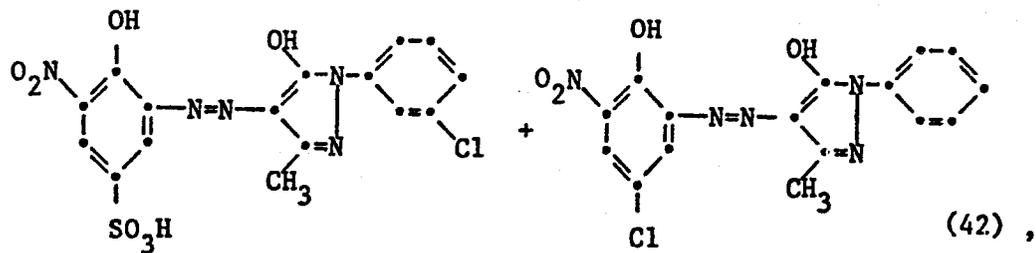
und Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (23) + (24) + (30) + (39)





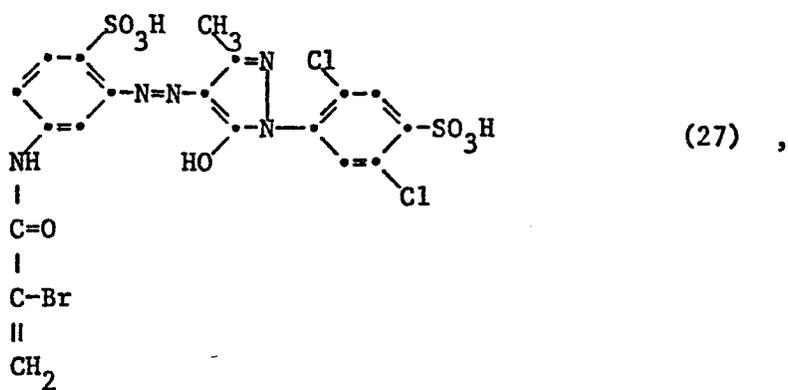
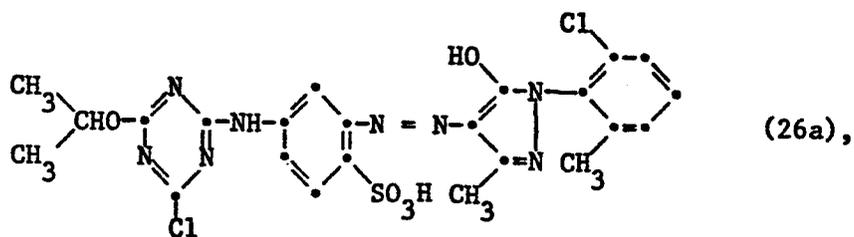
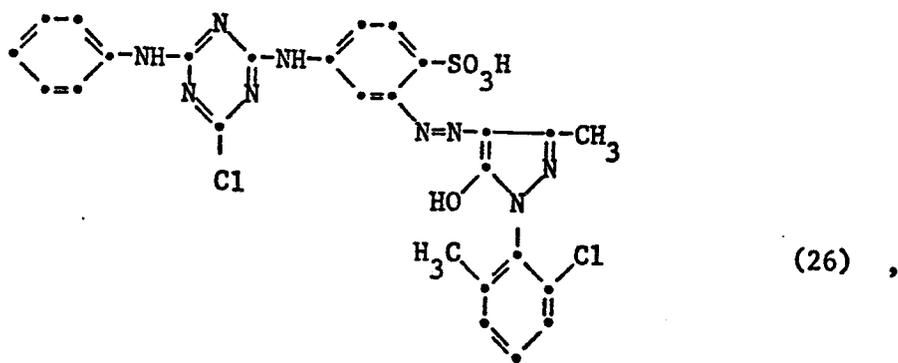
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (25) + (42)



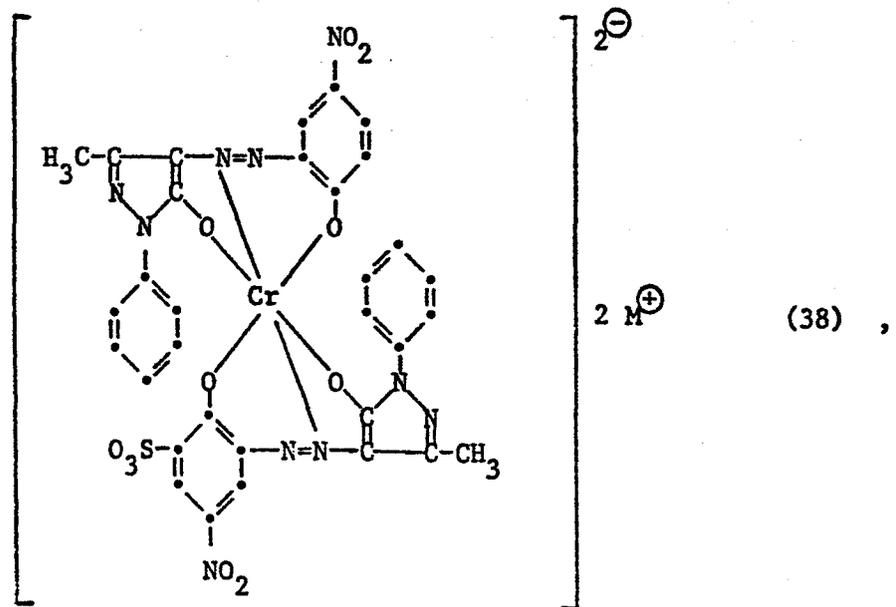
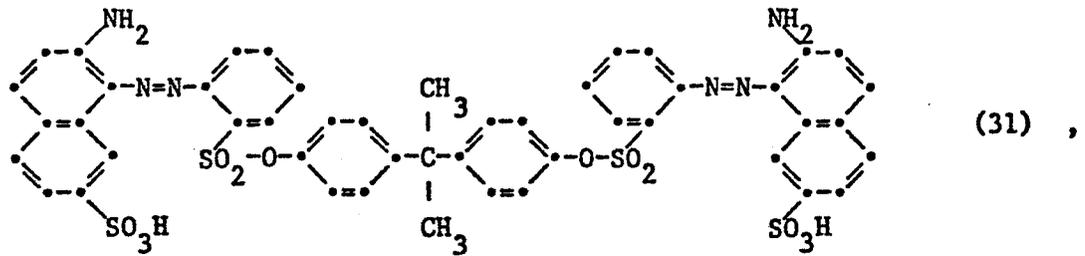


1:2-Chromkomplexe

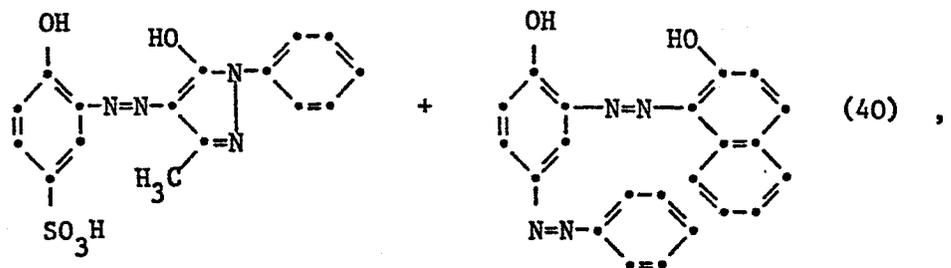
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (26) + (26a) + (27)



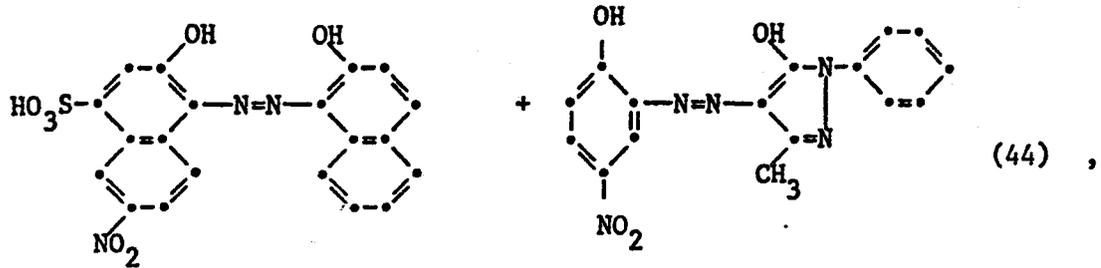
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (31) + (38)



Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (40) + (44)

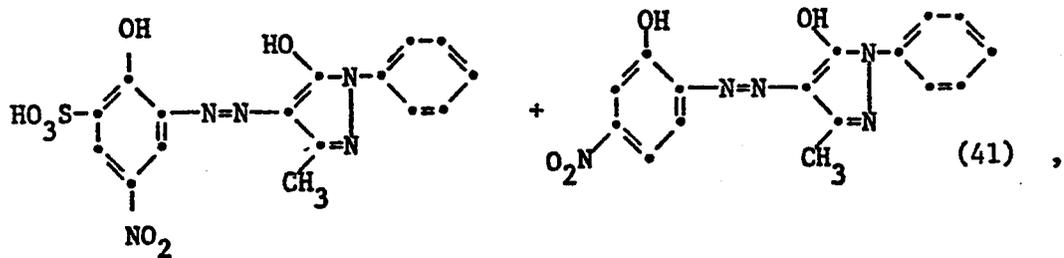


1:2-Chromkomplexe

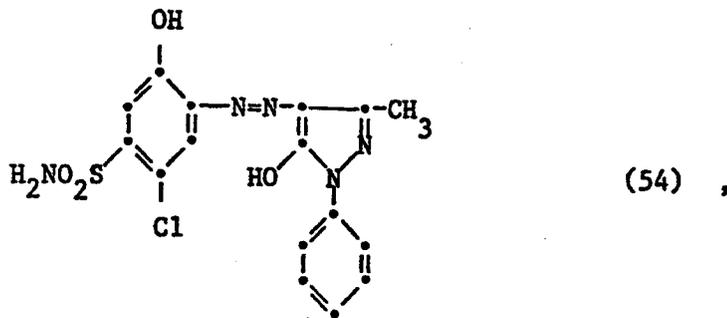


1:2-Chromkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (41) + (54)

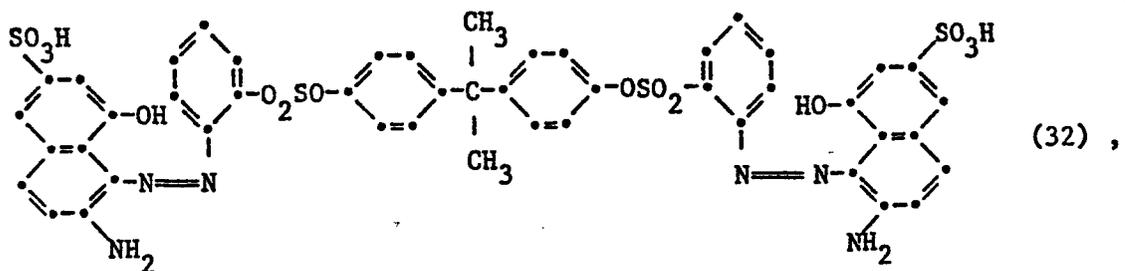


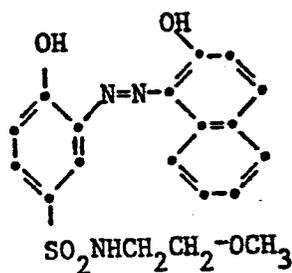
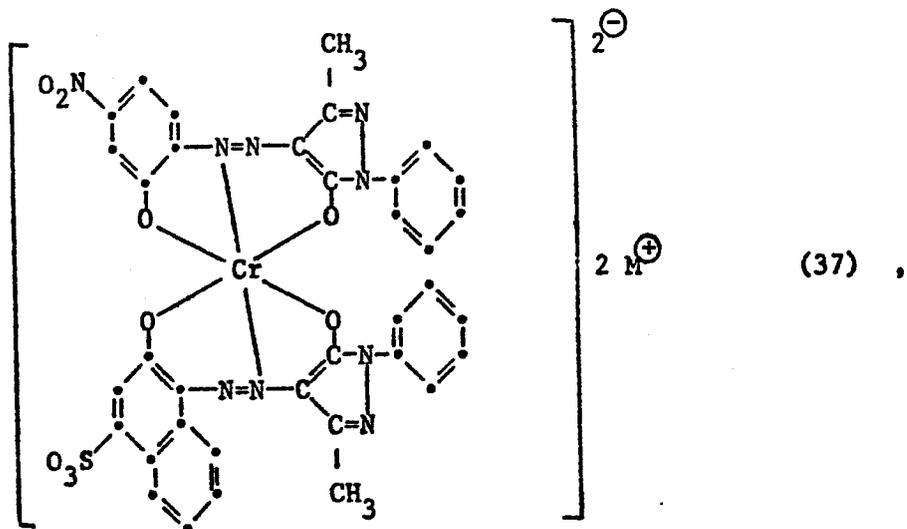
1:2-Chromkomplex



1:2-Chromkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (32) + (37) + (56)

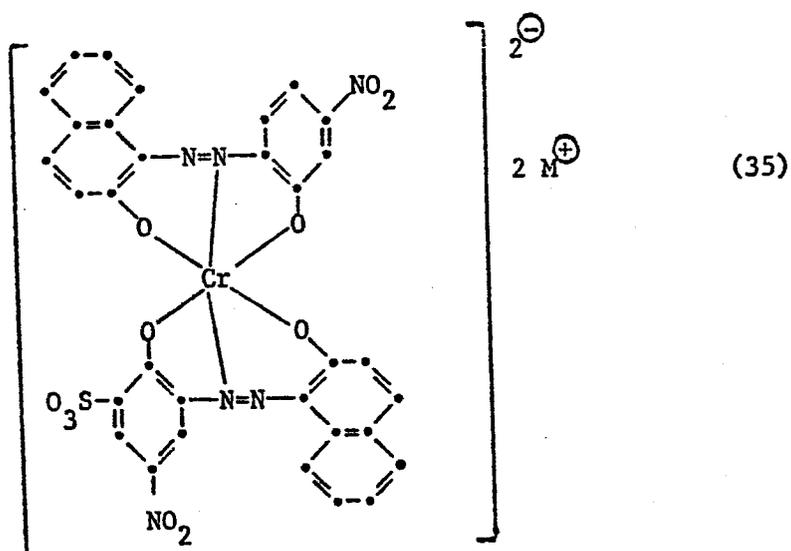


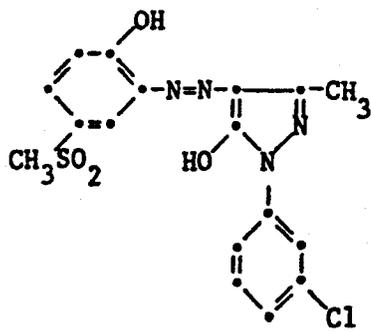


1:2-Kobaltkomplex

(56) ,

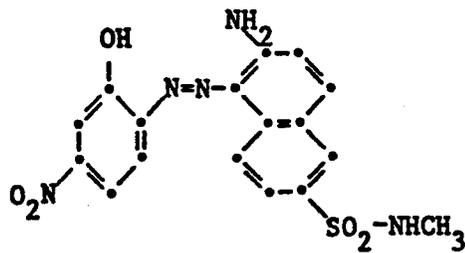
Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (35) + (39) + (53) +
(57)





(53) ,

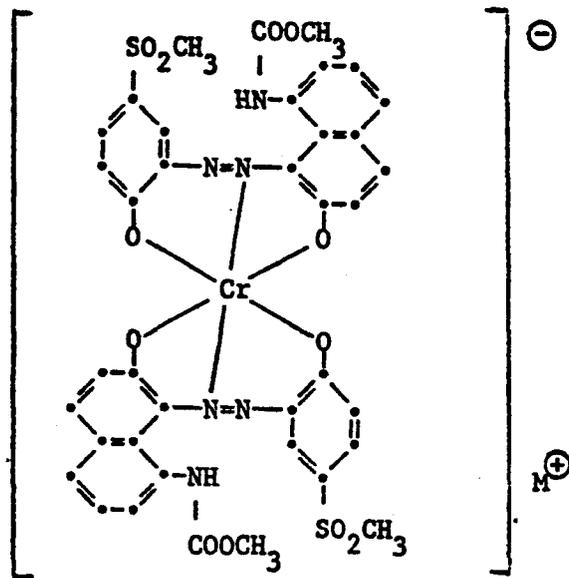
1:2-Chromkomplex



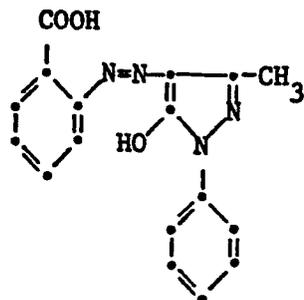
(57) ,

1:2-Kobaltkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (36) + (51) + (53)



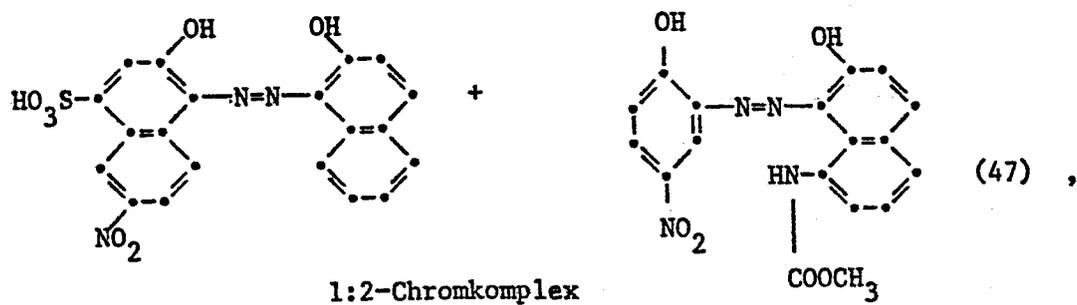
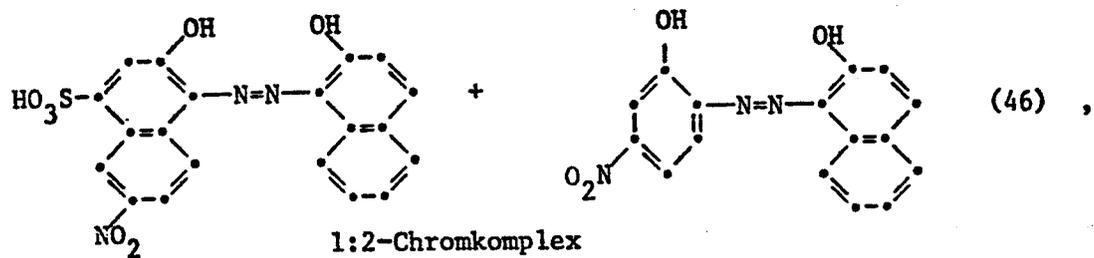
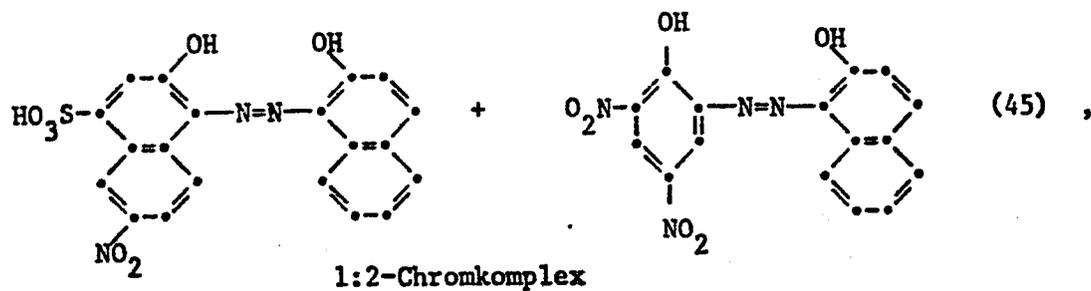
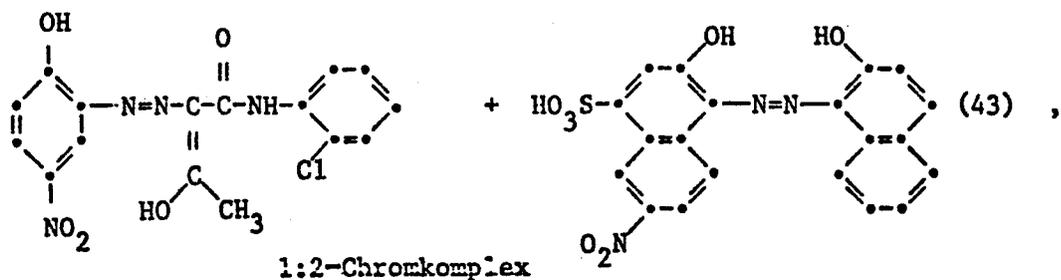
(36)

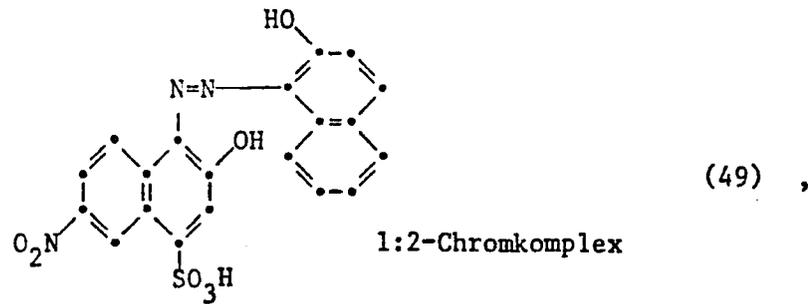


(51) ,

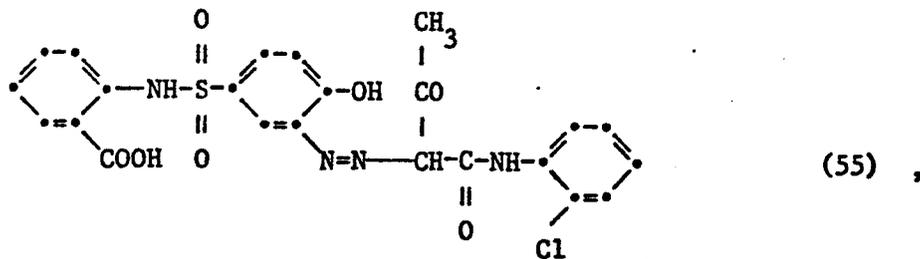
1:2-Chromkomplex

Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (43) + (45) + (46) + (47) + (49)





und Farbstoffmischungen der Farbstoffe der Formeln (51) + (55)



verwendet, wobei M^{\oplus} in den Formeln (35) bis (39) ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion ist.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen zwischen 95° und 130°C färbt.

15. Das gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 gefärbte synthetische Polyamid.