

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 86117357.3

⑤① Int. Cl.⁴: **D 06 P 3/14**
D 06 P 1/00

㉔ Anmeldetag: 12.12.86

③① Priorität: 18.12.85 DE 3544795

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.07.87 Patentblatt 87/29

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

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

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

⑦② Erfinder: **Röstermundt, Karl-Heinz**
Weidfeldstrasse 38
D-6236 Eschborn(DE)

⑦② Erfinder: **Türschmann, Klaus**
Schweriner Weg 28
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

⑤④ **Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen.**

⑤⑦ Das egale Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen und das gleichzeitige Bemühen um Abkürzung des Färbeprozesses scheinen unvereinbar. Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß sich im Rahmen des Ausziehprozesses durch dosierte, über einen längeren Zeitraum erfolgende Zugabe der für die Fixierung notwendigen Säure zu dem bereits auf Färbetemperatur befindlichen, kein saures Fixiermittel aufweisenden Färbebad eine Verkürzung der Gesamtbehandlungszeit bei gleichzeitiger Sicherstellung der Egalität der Färbungen erreichen läßt.

Verfahren zum Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum egalen Färben von Wolle oder des Wollanteils von Fasermischungen nach der Ausziehfarbetechnik in schwach saurem Medium mit wäßrigen Flotten von Reaktivfarbstoffen.

5

Das Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen ist an sich allgemein bekannt. In der Regel wird dabei das Textilgut bei pH-Werten zwischen 4 und 6,5 sowie Temperaturen zwischen 95° und 106°C mit wäßrigen Lösungen dieser Farbstoffe be-
10 handelt, bis das Färbebad erschöpft ist.

Diese Art, Wolle zu färben, gewinnt mit der zunehmenden Bedeutung von filzarm oder filzfrei ausgerüsteter Wolle ebenfalls an Gewicht, da nur mit Reaktivfarbstoffen die
15 hohen Echtheitsanforderungen erfüllt werden können, welche an aus solchermaßen modifizierten Wollen gefertigte Artikel gestellt sind, die den harten Beanspruchungen der Maschinenwaschbarkeit (mehrfache Wäsche bei 60°C unter Verwendung perborathaltiger Waschmittel) standhalten müssen,
20 ohne zu verfilzen.

Ein beim Färben von Wolle mit Reaktivfarbstoffen in der Praxis bis heute noch nicht vollständig behobenes Problem ist es allerdings, im Zuge der herkömmlichen Maßnahmen zur Colorierung auch egale Färbungen zu erzielen. Es sind
25 hierfür schon verschiedene Wege vorgeschlagen worden (vgl. dazu die deutschen Patentschriften DE-C-2 244 089 und DE-C-2 244 240 sowie die deutsche Auslegeschrift DE-B-2 244 060), die teilweise auf dem Einsatz von egalisierend wirkenden Hilfsmitteln, meist aber auf einer besonderen Prozeßführung beruhen, z.B. Einhalten genau bestimmter pH-Werte, Färbeab-
30 lauf unter Beachtung von Temperaturstufen oder sehr langsamem Aufheizen des mit allen Zutaten beschickten Färbebades von der Anfangs- auf die Endtemperatur, d.h. Herbeiführung der Fixierbedingungen für Farbstoff und Fasermaterial.

Ein Vorgehen unter Befolgung von ausgedehnten Aufheizphasen widerspricht indessen dem gegenwärtig vorherrschenden Trend im Färbeapparatebau, der in Richtung zu immer leistungsfähigeren Geräten verläuft, die zur Einstellung der Fixier-
5 temperatur minimale Aufheizzeiten von nur 10 bis 15 Minuten erlauben, weil hier doch auf Kosten der Zeit der mangelhaften Egalität entgegengewirkt werden soll.

Sämtliche der zuvor erwähnten Färbemethoden gemäß Stand
10 der Technik haben zur Voraussetzung, daß Reaktivfarbstoffe und Säure (Fixierhilfsmittel) von Anbeginn an nebeneinander in dem bereits mit dem wollenen Farbgut beschickten Ausziehbad vorliegen, wobei das Eintreten des eigentlichen Fixierprozesses unter der Wechselwirkung zwischen reaktivem
15 Farbstoff und der Wollfaser allein durch die Erhöhung der Flottentemperatur gesteuert wird.

Aufgabe der in Rede stehenden Erfindung war es also, ein Ausziehfärbeverfahren für Wolle bzw. Wollanteile in Faser-
20 gemischen mit Reaktivfarbstoffen zu schaffen, das es erlaubt, bei gegenüber den bisher für das Färben eingeführten Arbeitsweisen gleicher Gattung verkürzten Gesamtbehandlungszeiten für das Farbgut dennoch egale Färbungen mit ausreichenden Echtheitseigenschaften zu erhalten.

25 Die zuvor dargelegte Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Reaktivfarbstoffe und gegebenenfalls alle sonstigen Zutaten, aber keine für die Fixierung der Farbstoffe erforderliche Säure oder säureabgebende Mittel
30 enthaltende Ausziehflotte zusammen mit dem Farbgut so rasch wie möglich sowie in einem Zuge auf die Färbetemperatur im Bereich von 95° bis 110°C erhitzt, daß man nach Erreichen derselben bei Aufrechterhaltung von entsprechenden isothermen Bedingungen für die Farbstoff-Fixierung dem aufgeheizten Färbebad dann (die) Säure - über einen längeren Zeitraum
35 hinweg verteilt - zusetzt und die Wolle bei pH-Werten zwischen 4 und 6,5 färbt.

- "So rasch wie möglich" im Zusammenhang mit dem Kennzeichen dieser Erfindung bedeutet entsprechend dem Leistungsvermögen der eingesetzten Färbemaschinen. "In einem Zuge" soll ausdrücken, daß die eigentliche Färbeoperation ohne Durch-
- 5 laufen abgestufter Temperaturbedingungen beim Fixiervorgang der Farbstoffe erfolgt. "Unter isothermen Bedingungen" wird so verstanden, daß die Temperatur von Flotte und Ware während des Behandlungsschrittes der Säurezugabe und der nachfolgenden Färbezeit konstant gehalten wird.
- 10
- Die Dosierung der Säure über einen längeren Zeitraum zu der auf Fixierbedingungen für den Farbstoff befindlichen Färbeflotte kann mengenmäßig sowohl linear als auch progressiv durchgeführt werden, wobei jedoch die Zeit, bei
- 15 der man im Verlauf des Säurezuflusses die Badtemperatur gleichbleibend hoch hält, in die Gesamtfärbezeit eingeht und demzufolge die letztere verfahrensgemäß nicht verlängert wird. Die reine Dosierzeit kann dabei von 15 bis 60 Minuten betragen, bei einer Gesamtfärbezeit (einschließlich Dosierzeit) von 60 bis 90 Minuten.
- 20
- Bei einer linearen Dosierung des sauren Fixiermittels wird pro Zeiteinheit die gleiche Menge Säure ins Färbebad eingebracht. Das kann einmal dadurch geschehen, daß man die
- 25 Säure, in der Regel mit Wasser verdünnt, entweder diskontinuierlich in immer gleichen Portionen und gleichen Zeitabständen einbringt, oder sie aber kontinuierlich in gleicher Menge pro Zeiteinheit zufließen läßt.
- 30
- Eine progressive Dosierung des sauren Fixiermittels bringt mit fortschreitender Dosierzeit eine pro Zeiteinheit ständig steigende Menge Säure in das Färbebad ein, was ebenfalls manuell besorgt werden kann. Neuere Dosiergeräte erledigen diese Art der Dosierung automatisch, so daß dann nur die
- 35 gewünschte Steilheit der Progression entsprechend einer vorgegebenen mathematischen Funktion, z.B. linear, expo-

nentiell oder in der Art einer Parabelfunktion, eingestellt zu werden braucht.

Die Menge an einzubringender Säure hängt - wie auch die
5 Färbezeit - von der gewünschten Tiefe der Färbung ab. In der Regel sind es 1 bis 5 % Essigsäure 60 %ig, bezogen auf das Wollgewicht.

Nach der Färbetechnik gemäß dieser Erfindung lassen sich
10 zufriedenstellende färberische Ergebnisse sowohl auf gewöhnlichen, d.h. mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelten Wollfasern als auch auf chlorierten Wollqualitäten oder solchen, die durch Auflage eines Polyacryl- oder Polyimin-Harzfilms filzfrei oder filzarm ausgerüstet
15 worden sind, erzielen. Unter Wolle oder entsprechend aufgebauten Fasermischungen wird in diesem Zusammenhang solche in jedem Verarbeitungszustand, also als Flocke, Kammzug, Garn, Stückware oder auch in Form von Fertigteilen verstanden.

20

Für das Färben der Wollfasern bzw. des Wollanteils von Fasermischungen nach dem vorliegenden Verfahren werden als
Reaktivfarbstoffe die unter diesem Gattungsbegriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer
25 faserreaktiven Gruppe - in Betracht gezogen. Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index, 3. Auflage 1971 sowie Ergänzungen 1975 als "C.I. Reactive Dyes" bezeichnet und umfaßt chemische Verbindungen mit Farbstoffcharakter, die mit OH-Gruppen und/oder NH-gruppenhaltigen Fasern eine ko-
30 valente Bindung einzugehen in der Lage sind. Es handelt sich hierbei vorwiegend um solche Farbstoffe, die mindestens eine mit Hydroxyl- oder Aminogruppen im Fasermaterial mit Polyamid-Struktur reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit den oben erwähnten
35 Bestandteilen des Fasermoleküls reaktionsfähigen Substituenten enthalten. Als Grundkörper des chromophoren Systems dieser organischen Farbstoffe eignen sich besonders

- solche aus der Reihe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninverbindungen, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können. Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung im Vinylsulfon- oder im Acrylsäure-Rest, ferner die β -Sulfatoethylsulfongruppe, die β -Chlorethylsulfongruppe oder die β -Dialkylamino-ethylsulfongruppe genannt. Außerdem kommen für dieses Verfahren Derivate der Tetrafluorcyclobutyl-Reihe, z.B. der Tetrafluorcyclobutylacrylsäure, in Frage. Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche, die leicht abspaltbar sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen. Als Substituenten sind in dieser Hinsicht beispielsweise 1 bis 3 Halogenatome an folgenden Ringsystemen von Interesse: Chinoxalin, Triazin, Pyrimidin, Phthalazin, Pyridazin und Pyridazon. Es können auch Farbstoffe mit mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden. Solche Reaktivfarbstoffe der zuvor definierten Art weisen häufig mehr als eine Sulfonsäuregruppe (außer in der reaktiven Gruppierung des Farbstoffes) im Molekül auf, welche beliebig über den Chromophor verteilt sein können, bevorzugt aber an dessen aromatische Reste gebunden sind.
- Für eine Durchführung der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Farbstoffe vom Vinylsulfon-Typ eingesetzt, mit denen die Faser nach einem Additionsmechanismus über die Vinylsulfon-Form des Farbstoffs reagiert. Ebenso brauchbar als färbende Substanzen beim beanspruchten Verfahren sind die Umwandlungsprodukte solcher bekannter Sulfonyl-Reaktivfarbstoffe mit z.B. Methyltaurin, in denen die Reaktivgruppe vorübergehend in maskierter Form vorliegt.
- Das Verfahren selbst wird im Grundsatz wie folgt durchgeführt, wobei der Art der Dosierung eine große Variations-

breite eingeräumt werden kann, wie schon aus den genannten Dosierzeiten hervorgeht. Im allgemeinen wird die Säure verdünnt zugesetzt, was eine bessere Dosierungsstaffelung erlaubt:

5

Man setzt das wäßrige Färbebad mit allen Zutaten, wie Farbstoff, Hilfsmittel und eventuelle Chemikalien, außer der benötigten Säure, an und treibt es zusammen mit dem Farbgut, so rasch wie es die maschinelle Einrichtung zuläßt, auf die vom Fasermaterial abhängige Färbetemperatur. Hierbei wird bereits im Zuge der Aufheizphase gegenüber den herkömmlichen Arbeitsweisen ein Zeitgewinn von 10 bis 30 Minuten erzielt. Sofort nach Erreichen dieser Färbetemperatur wird mit dem dosierten Zusatz der erforderlichen Säure begonnen. Er kann portionsweise nach einem bestimmten Zeitschema, wie z.B. in dem nachfolgenden Beispiel 1, oder kontinuierlich nach einer vorgegebenen mathematischen Funktion (linear oder z.B. exponentiell oder in der Art einer Parabelfunktion) mit einem Dosiergerät erfolgen, beispielsweise nach dem Prinzip, wie es in der europäischen Offenlegungsschrift EP-A2-0 126 042 erläutert wird. Geräte dieses Typs befinden sich seit neuerer Zeit im Handel.

25 Während des Säurezusatzes und noch eine gewisse Zeit danach wird die Badtemperatur konstant gehalten. Nach Ablauf der vorgesehenen Färbezeit wird die Färbung wie für Wolle üblich fertiggestellt.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen das beanspruchte Verfahren in keiner Weise einschränken, vor allem nicht in Bezug auf die verwendeten Reaktivfarbstoffe, sondern dienen lediglich zur Illustration des Vorgehens nach der vorliegenden Erfindung. Die in diesen Ausführungsbeispielen enthaltenen Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der so bezeichneten Gegenstände und sind im Falle von Wolle auf den trockenen Zustand des Farbgutes berechnet. Die

35

genannten Reaktivfarbstoffe werden in handelsüblicher Form und Beschaffenheit eingesetzt.

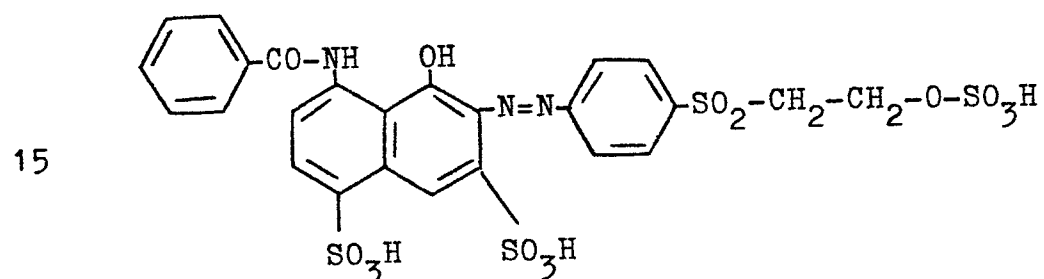
Farbstoffe, welche Umwandlungsprodukte von Sulfonyl-Reaktivfarbstoffen mit N-Methyltaurin darstellen, liegen
5 nach vorschriftsgemäßem Lösen in der durch die jeweilige Formel wiedergegebenen Struktur vor.

Beispiel 1

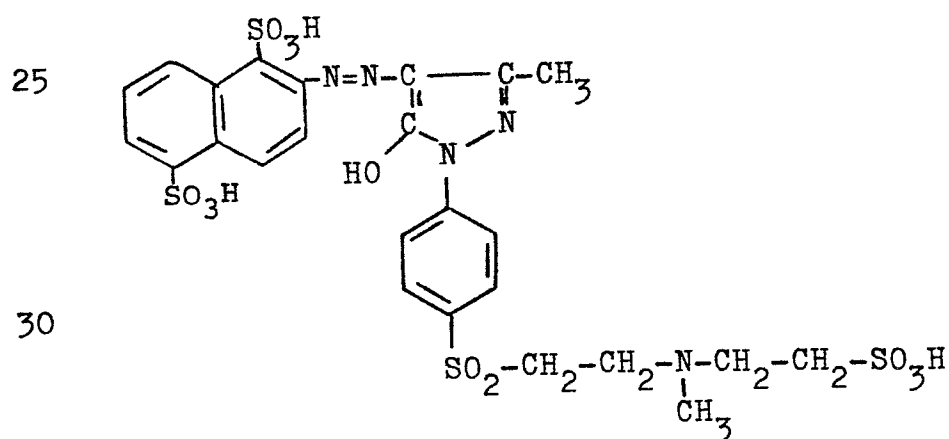
Zum Färben von 80 kg eines durch eine Polyiminharz-Auflage
 filzfrei ausgerüsteten Wollgewirkes nach der Ausziehtech-
 5 nik bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 wird in einer
 Färbemaschine ein wäßriges Bad von 40°C mit folgenden Zu-
 taten angesetzt:

3 % des Reaktivfarbstoffes der Formel

10



1 % eines durch Umwandlung aus dem entsprechenden Farb-
 20 stoff vom Vinylsulfon-Typ mit N-Methyltaurin erhaltenen
 Reaktivfarbstoffes der Formel



1,5 % eines Hilfsmittelgemisches aus dem Umsetzungsprodukt
 35 von 1 Mol Stearylamin mit 12 Mol Ethylenoxid, ver-
 setzt mit Triisobutylphosphat als Entschäumer, und
 2 % Ammoniumacetat.

Der Zusatz von Säure unterbleibt zunächst. Unter diesen Bedingungen weist das Bad einen pH-Wert von 6,8 auf.

Das mit dem Farbgut beschickte Bad wird nunmehr zur Zirkulation gebracht und innerhalb von 10 Minuten auf die Färbetemperatur von 100°C erhitzt. Sofort nach Erreichen dieser Temperatur beginnt man mit dem Zudosieren von insgesamt

4 % Essigsäure (60 %ig),

10

was einem Flüssigkeitsvolumen von 3,2 l entspricht. Diese Dosierung soll nach gleichen Zeitabständen portionsweise, aber mengenmäßig progressiv vorgenommen werden. Dazu verdünnt man die Säure mittels Wasser auf ein Volumen von 15 l und setzt von dieser Lösung nach jeweils 7 Minuten die folgenden Mengen im Einklang mit der unten angegebenen Staffelung zu:

	zu Beginn	nach 7	nach 14	nach 21	nach 28	Minuten
20	1 l	2 l	3 l	4 l	5 l	der Lösung

Während dieser Maßnahme wird die Temperatur des Bades konstant bei 100°C gehalten. Die eingebrachte Säure ist deshalb vorgängig auf etwa Färbetemperatur vorgewärmt worden.

25

Nach Beendigung des Säurezusatzes, der zu einem pH-Wert des Bades von 4,7 geführt hat, wird die Ware weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur weitergefärbt. Dann wird die ausgezogene Flotte samt der gefärbten Wolle abgekühlt, letztere mit Wasser gespült und wie üblich fertiggestellt.

30

Man erhält eine brillante, gute Naßechtheitseigenschaften aufweisende Rotfärbung des Gewirkes. Entgegen den Erwartungen ist die Egalität der Färbung sehr gut.

35

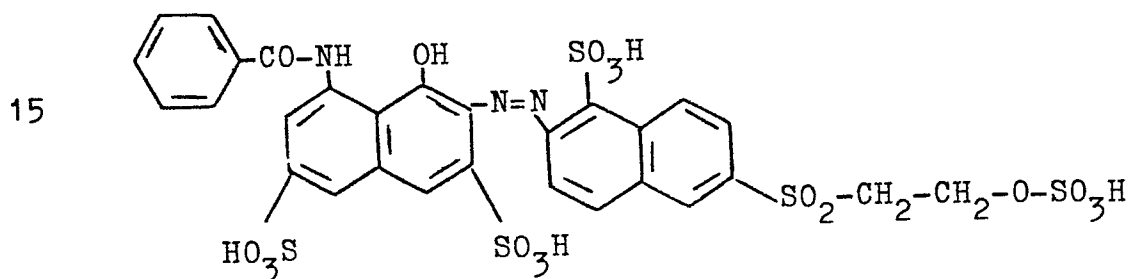
Beispiel 2

60 kg eines färbefertig vorbereiteten Gewebes aus mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelter Wolle werden in einem Baumfärbeapparat durch Ausziehen bei einem Flottenverhältnis von 1 : 15 wie folgt gefärbt:

Dazu wird das Farbgut in eine wäßrige Flotte von 40°C eingebracht, die als Bestandteile

10

3 % des Farbstoffes Reactive Blue 19 mit der C.I.-Nr. 61200,
1 % des Reaktivfarbstoffes der Formel



20 1,5 % des Hilfsmittelgemisches gemäß Beispiel 1, und
1 % Ammoniumacetat

enthält, worauf man dieses Färbebad in Zirkulation versetzt und es innerhalb von 10 Minuten auf die Färbetemperatur von 100°C erhitzt. Dann werden der unter Fixierbedingungen befindlichen Flotte über ein Dosiergerät von Typ ADC 100 der Firma ADCON AB, Borås/Schweden

2,4 l Essigsäure (60 %ig),

30

mittels Wasser auf ein Volumen von 20 l verdünnt, kontinuierlich sowie bei Einhaltung einer pro Zeiteinheit mengenmäßig 50 %igen Progression während eines Zeitraumes von 45 Minuten zugesetzt.

35

Nach weiteren 20 Minuten Färbezeit bei 100°C ist die Färbung beendet. Daraufhin kühlt man Flotte und Ware ab,

spült letztere mit Wasser und stellt die gefärbte Wolle wie üblich fertig.

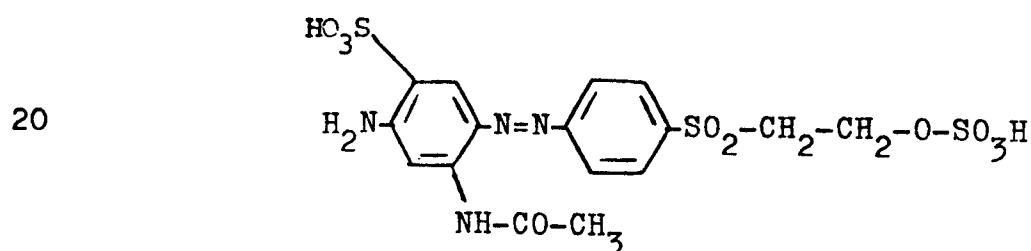
Man erhält eine sehr gut egale Blaufärbung des Wollgewebes
5 mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3

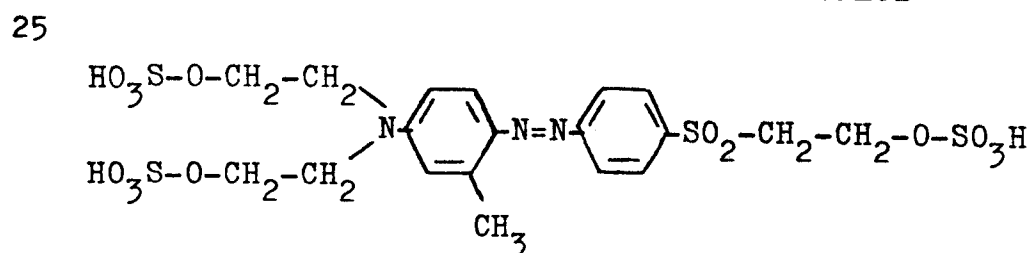
120 kg eines nicht filzfri ausgerüsteten Wollgarnes sind
10 auf X-Spulen aufgemacht durch Ausziehen bei einem Flotten-
verhältnis von 1 : 15 echt Schwarz zu färben:

Für diese Aufgabe wird ein wäßriges Färbebad von 60°C mit

15 5 % des Farbstoffes Reactive Black 5 mit der C.I.-Nr. 20505,
0,5 % des Reaktivfarbstoffes der Formel



0,5 % des Reaktivfarbstoffes mit der Formel



1 % des Hilfsmittelgemisches gemäß Beispiel 1, und
2 % Ammoniumacetat

beschickt und zusammen mit der eingebrachten Ware im
35 Verlauf von 15 Minuten auf die Färbetemperatur von 106°C
aufgeheizt. Dann beginnt man manuell mit der Säuredosie-

rung, portionsweise in linearen Mengen nach jeweils gleichen Zeitabständen, in die unter Fixierbedingungen stehende Flotte. Dazu werden

5 5, 2 l Essigsäure (60 %ig),

mittels Wasser auf ein Volumen von 10 l verdünnt und von dieser Lösung, welche man zweckmäßig vorwärmt, wird alle 3 Minuten jeweils 1 l dem Bad zugegeben. Nach dem letzten
10 Säurezusatz färbt man die Ware noch weitere 20 Minuten bei der angegebenen Temperatur, und kühlt Bad samt Farbgut dann ab, spült die gefärbte Wolle mit Wasser und stellt diese wie üblich fertig.

15 Man erhält die gewünschte echte und egale Schwarzfärbung des Garns.

Beispiel 4

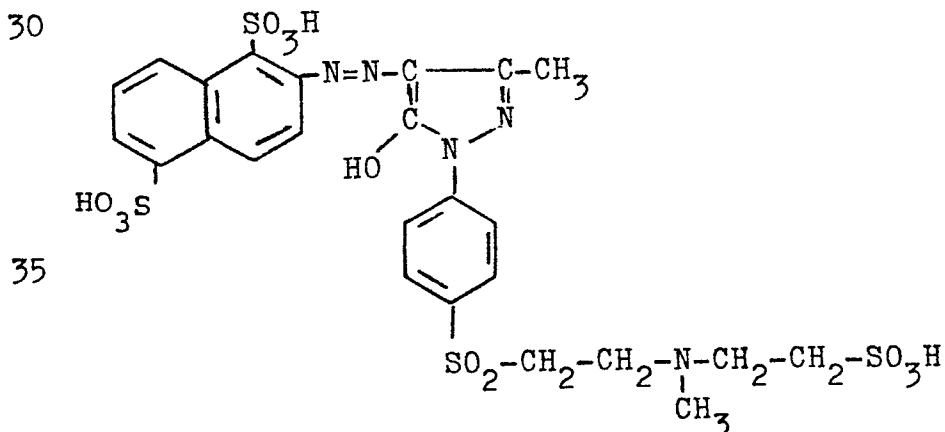
20 200 kg eines durch einen Polyacrylharz-Film filzfrei ausgerüsteten Wollkammzuges sind im Packsystem durch Ausziehen bei einem Flottenverhältnis von 1 : 8 zu färben.

Man beschickt dazu eine wäßrige Flotte von 40°C mit

25

0,5 % eines durch Umwandlung aus dem entsprechenden Farbstoff vom Vinylsulfon-Typ mit N-Methyltaurin erhaltenen Reaktivfarbstoffes der Formel

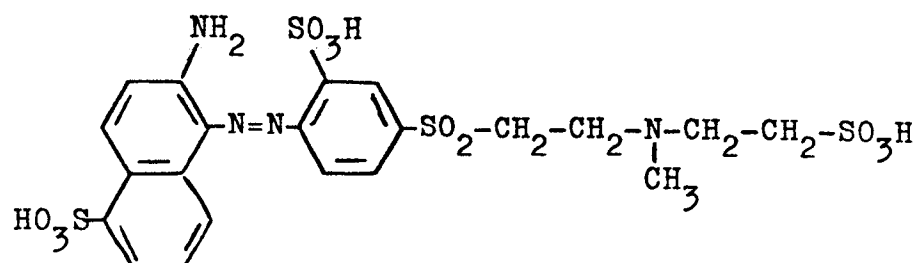
30



- 13 -

0,5 % eines durch Umwandlung aus dem entsprechenden Farbstoff vom Vinylsulfon-Typ mit N-Methyltaurin erhaltenen Reaktivfarbstoffes der Formel

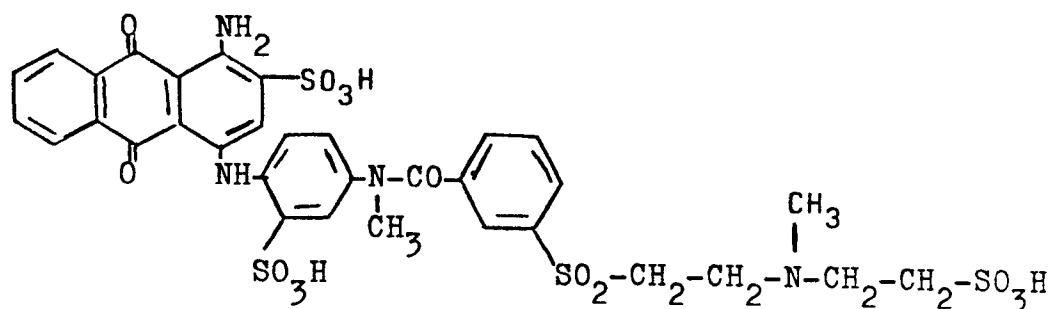
5



10

0,5 % eines durch Umwandlung aus dem entsprechenden Farbstoff vom Vinylsulfon-Typ mit N-Methyltaurin erhaltenen Reaktivfarbstoffes der Formel

15



20

1,5 % des Hilfsmittelgemisches gemäß Beispiel 1, und
2 % Ammoniumacetat,

25 heizt das Bad innerhalb von 15 Minuten auf die Färbetemperatur von 106°C auf und beginnt sofort mit der kontinuierlichen, programmgesteuerten Säuredosierung mit der Maßgabe, daß unter den genannten Temperaturbedingungen zu dieser Flotte

30

3 l Essigsäure (60 %ig),

mit Wasser auf ein Volumen von 30 l verdünnt, bei Einhaltung einer pro Zeiteinheit mengenmäßig 60 %igen Progression während einer Zeitdauer von 45 Minuten zugesetzt werden.

35

Nach Abschluß der Dosierung wird die Ware noch 10 Minuten bei 106°C weitergefärbt, dann zusammen mit der Flotte abgekühlt, mit Wasser gespült und wie für Wolle üblich fertiggestellt.

5

Man erhält einen sehr gut egalten braunen Kammzug.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum egalen Färben von Wolle oder des Wollan-
teils von Fasermischungen nach der Ausziehfärbetechnik
in schwach saurem Medium mit wäßrigen Flotten von Reak-
tivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die
5 solche Farbstoffe und gegebenenfalls alle sonstigen
Zutaten, aber keine für die Fixierung der Farbstoffe
erforderliche Säure oder säureabgebende Mittel enthal-
tende Ausziehflotte zusammen mit dem Farbgut so rasch
wie möglich sowie in einem Zuge auf die Färbetemperatur
10 im Bereich von 95° bis 110°C erhitzt, daß man nach dem
Erreichen derselben bei Aufrechterhaltung von ent-
sprechenden isothermen Bedingungen für die Farbstoff-
Fixierung dem aufgeheizten Färbebad dann (die) Säure
- über einen längeren Zeitraum hinweg verteilt - zu-
15 setzt und die Wolle bei pH-Werten zwischen 4 und 6,5
färbt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz der gesamten Säure diskontinuierlich in
20 gleichen Mengenteilen nach gleichen Zeitabständen
vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz der gesamten Säure kontinuierlich in gleicher
25 Menge pro Zeiteinheit vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz der gesamten Säure diskontinuierlich in an-
steigenden Mengenteilen nach gleichen Zeitabständen
30 vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Zusatz der gesamten Säure kontinuierlich in anstei-

gender Menge nach einem bestimmten Zeitschema entsprechend einer mathematischen Funktion vorgenommen wird.

- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz der gesamten Säure innerhalb eines Zeitraumes von 15 bis 60 Minuten vorgenommen wird.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit der Wolle bei Färbetemperatur insgesamt zwischen 60 und 90 Minuten beträgt.
- 15 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Antifilzausrüstung nicht vorbehandelte Wolle färbt.
- 20 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Chlorierung vorbehandelte, oder mit einer Auflage aus einem Polyiminharz oder einem Polyacrylharz versehene, filzarm oder filzfrei ausgerüstete Wolle färbt.