

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 87810571.7

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 06 P 1/673**

⑱ Anmeldetag: 05.10.87

**D 06 P 3/06, C 09 B 67/24,**  
**C 09 B 67/22**

⑳ Priorität: 10.10.86 CH 4061/86

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.04.88 Patentblatt 88/16

⑦② Erfinder: **Back, Gerhard, Dr.**  
**Hammerstrasse 5**  
**D-7850 Lörrach (DE)**

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

**Mosimann, Walter, Dr.**  
**Pappelstrasse 26**  
**CH-4106 Therwil (CH)**

⑤④ **Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden aus wässriger Flotte mit Farbstoffen in Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumsalz und in Gegenwart von Hilfsmitteln, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit mindestens einem sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff oder mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikats, bezogen auf das Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs, bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidmaterialien, wobei faser- und flächenegele Färbungen mit guten Echtheiten erzielt werden.

**Beschreibung**

## Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien mit sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder mit Farbstoffmischungen, enthaltend sulfogruppenhaltige 1:1-Metallkomplexfarbstoffe und metallfreie sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoffe aus wässriger Flotte in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikats, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes in Gegenwart eines Hilfsmittels, wobei bei einem faserschonenden pH-Wert von 3 bis 5 gefärbt wird, das Färbebad praktisch vollständig ausgezogen wird, die Färbung gut durchgefärbt ist und gute Gesamteigenschaften, insbesondere gute Nasseigenschaften und gute Lichtechtheit zeigt, sowie das nach dem neuen Verfahren gefärbte Material und Mittel zur Ausführung des Verfahrens.

Nachteil der bisher üblichen Färbeverfahren für natürliche oder synthetische Polyamidmaterialien mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder Mischungen von 1:1-Metallkomplexfarbstoffen mit metallfreien Säurefarbstoffen ist, dass diese Farbstoffe oder Mischungen bei einem pH-Wert von ca. 1,9 bis 2,8 gefärbt werden müssen, um egale Färbungen zu erhalten. Dem pH-Wert des Färbebades kommt beim Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien, insbesondere beim Färben von Wolle, neben der Färbedauer eine entscheidende Bedeutung zu, da natürliche und synthetische Polyamidmaterialien, insbesondere die Wolle, sowohl im stark sauren wie im alkalischen pH-Bereich stark angegriffen werden.

Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das die genannten Nachteile nicht aufweist und welches erlaubt, auf einfache Art und Weise natürliche oder synthetische textile Polyamidfasermaterialien im faserschonenden pH-Bereich von 3 bis 5, insbesondere 3,5 bis 4,5, vorzugsweise 3,7 bis 4,2, zu färben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden aus wässriger Flotte mit Farbstoffen in Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumsalzen und in Gegenwart von Hilfsmitteln, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit mindestens einem sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff oder mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikats, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs, in Gegenwart eines Hilfsmittels bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt.

Die verwendbaren sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffe sind vorzugsweise Monoazo- oder Disazofarbstoffe, die als Metallion ein Chromion enthalten. Ebenfalls können 1:1-Metallkomplexazomethin-farbstoffe verwendet werden, die vorzugsweise ein Chromion enthalten.

Die verwendbaren sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe sind vorzugsweise sauer bis stark sauer ziehende Säurefarbstoffe aus der Reihe der Monoazo- oder Polyazo-, Anthrachinon-, Triphenylmethanoder Xanthen-Farbstoffe, welche die für Säurefarbstoffe üblichen Substituenten enthalten können. Die sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe können durch faserreaktive Reste substituiert sein.

Die Mengen, in denen die definierten Farbstoffe oder Farbstoffmischungen in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, eines oder mehrerer Farbstoffe als vorteilhaft erwiesen.

Das Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien mit 1:1-Metallkomplexfarbstoffen oder deren Mischung mit metallfreien Farbstoffen in Gegenwart von Alkalisulfat oder -chlorid, wie z.B. Natriumsulfat und Natriumchlorid, und gegebenenfalls einem Hilfsmittel ist seit langem bekannt. Ueberraschenderweise ermöglicht die Verwendung von Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikat bereits in einer Menge von 10 bis 45 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes, in Gegenwart eines Hilfsmittels, das Färben dieser Fasermaterialien im faserschonenden pH-Bereich, wobei gut und egal durchgefärbte Färbungen erhalten werden.

Als Alkali- oder Ammoniumfluorosilikate werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Alkali- oder Ammoniumsalze der Hexafluorokieselsäure oder deren Mischungen verwendet. Vorzugsweise wird  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  oder eine Mischung aus  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  verwendet.

Bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemässen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Fasermaterialien mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats bezogen auf die eingesetzte Menge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs und in Gegenwart eines Hilfsmittels bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt;

b) in Gegenwart von Natrium- oder insbesondere Ammoniumfluorosilikat färbt;

c) in Gegenwart einer Mischung aus  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  färbt, wobei das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{SiF}_6:(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  20:80 bis 80:20 ist.

Die Menge, in der das Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikat in den Färbebädern verwendet wird, beträgt

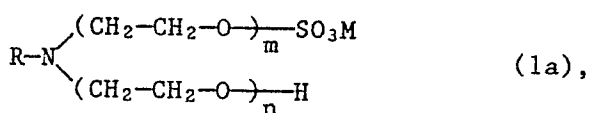
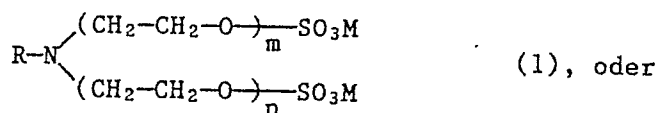
10 bis 45 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 45 Gewichtsprozent, insbesondere 20 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs.

Die Bezeichnung "Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffes" bezieht sich auf den Rohfarbstoff, d.h. auf die Gewichtsmenge eines nach üblichen Methoden (z.B. Aussalzen) isolierten Farbstoffes, der ca. 20 bis 40 Gewichtsprozent Salz enthält.

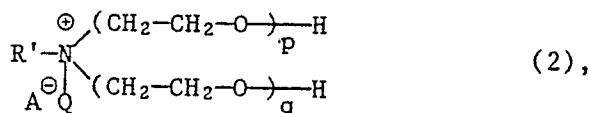
Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Hilfsmittel sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden hergestellt. Vorzugsweise handelt es sich um Egalisierhilfsmittel oder Mischungen verschiedener Egalisierhilfsmittel; dabei kommen anionaktive Mittel, kationaktive Mittel, nichtionogene Mittel und amphotere Mittel oder deren Mischungen in Betracht.

Als anionaktive Mittel seien beispielsweise genannt: substituierte Naphthalinsulfonsäuren, Schwefelsäurehalbester von Aethoxylierungsprodukten, Salze von längerkettigen Alkansulfonsäuren, Salze von Alkylarylsulfonsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonsäuren, Fettsäureamidsulfonsäuren, Schwefelsäurehalbester von Fettamin-polyglykoläthern. Als kationaktive Mittel seien beispielsweise genannt: Polyglykoläther der Fettamine, Polyglykoläther der Fettsäureamidamine, quaternäre Ammoniumverbindungen. Als nichtionogene Mittel seien beispielsweise genannt: Polyglykoläther von Fettalkoholen, von Alkylphenolen, von Harzsäuren, von Fettsäurealkylolamiden. Als amphotere Mittel seien beispielsweise genannt: Reaktionsprodukte von äthoxylierten Fettaminen und Hydroxyäthansulfonsäuren, Reaktionsprodukte aus Phenol und Styrol, Polyäthylenglykoldifettsäureester.

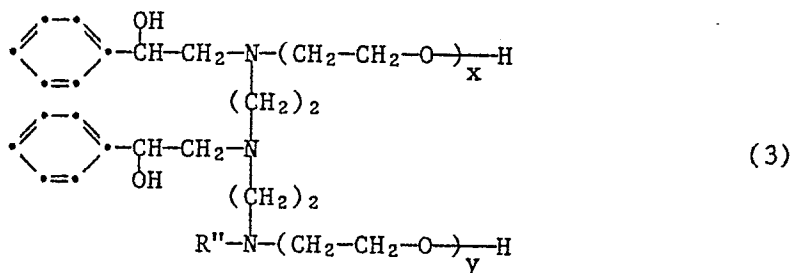
Vorzugsweise verwendet man Egalisierhilfsmittel enthaltend Verbindungen der Formel



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, oder 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 2 bis 50 ist, oder 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, eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1a), (2) und (3).

Insbesondere verwendet man Egalisier-Hilfsmittelgemische enthaltend 5 bis 70 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (1) oder (1a), 15 bis 60 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2) und 5 bis 60 Gewichtsteile der Verbindungen der Formel (3), bezogen auf 100 Gewichtsteile des Egalisier-Hilfsmittelgemisches, wobei in den Formeln (1), (1a), (2) und (3) R, R' und R'' unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Mit Vorteil verwendet man eine Verbindung der Formel (2), worin sich A und Q von den Quaternisierungsmitteln

teln Chloracetamid, Aethylenchlorhydrin, Aethylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Epibromhydrin oder vorzugsweise Dimethylsulfat ableiten.

In dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet man insbesondere ein Egalisierhilfsmittelgemisch, welches ausser Verbindungen der Formeln (1) oder (1a), (2) und (3), wobei die Summe von p und q in Formel (2) vorzugsweise 20 bis 50 ist, noch ein Addukt von 60 bis 100 Molen Aethylenoxid an ein Mol C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylalkohol enthält.

Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung eines Egalisierhilfsmittelgemisches, welches die Verbindungen der Formeln (1) und (2) oder (1a) und (2) enthält, worin die Summe der Symbole p und q in Formel (2) 4 bis 10 ist.

Bevorzugt ist ferner die Verwendung eines Egalisierhilfsmittelgemisches aus Verbindungen der Formel (2), worin die Summe der Symbole p und q in Formel (2) 30 bis 40 ist und R' ein Alkylrest mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man in den erfindungsgemässen Verfahren ein Egalisierhilfsmittelgemisch, enthaltend die Verbindung der Formel (1a), worin R ein C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und m + n = 7 oder 8 ist, die Verbindung der Formel (2), worin R' ein C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest, A und Q sich von dem Quaternisierungsmittel Dimethylsulfat ableiten, und p + q = 7 bis 8 ist, die Verbindung der Formel (2), worin R' ein C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest, A und Q sich von dem Quaternisierungsmittel Dimethylsulfat ableiten, und p + q = 34 ist, und die Verbindung der Formel (3), worin R'' ein C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest und x + y = 106 ist. Das ganz besonders bevorzugte Egalisierhilfsmittelgemisch kann ausser Wasser z.B. noch ein Addukt von 60 bis 100 Molen Aethylenoxid an ein Mol C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylalkohol, vorzugsweis 80 Mol Aethylenoxid an ein Mol Oleylalkohol, enthalten.

Insbesondere enthält das ganz besonders bevorzugte Egalisierhilfsmittelgemisch 20 bis 40 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (1a), 20 bis 40 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2), worin p + q = 7 oder 8 ist, 10 bis 25 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (2), worin p + q = 34 ist, 3 bis 9 Gewichtsteile der Verbindung der Formel (3) und gegebenenfalls bis zu 8 Gewichtsteilen des Adduktes von Aethylenoxid an einen Alkenylalkohol bezogen auf 100 Teile des wasserfreien Egalisierhilfsmittelgemisches.

Die Menge, in der das Egalisierhilfsmittel oder das Egalisierhilfsmittelgemisch in den Färbebädern verwendet wird, kann in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen hat sich eine Menge von 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial, an Egalisierhilfsmittel oder Egalisierhilfsmittelgemisch als vorteilhaft erwiesen.

Als weitere Hilfsmittel können die Färbebäder Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Sulfaminsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren, zweckmässig niedere, aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Maleinsäure, enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes des erfindungsgemäss verwendeten Flotten. Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des pH-Wertes von 3 bis 5 mit einer organischen Säure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure.

Vorzugsweise färbt man bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,5 insbesondere 3,7 bis 4,2.

Ferner kann die Färbeflotte von Alkali- oder Ammoniumfluorosilikaten verschiedene Salze, insbesondere Ammonium- oder Alkalisalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder vorzugsweise Natriumsulfat als Hilfsmittel enthalten. Vorzugsweise werden 1 bis 10 Gewichtsprozent Ammonium- oder Alkalisalze, bezogen auf das Fasermaterial, verwendet.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren 1:1-Metallkomplexfarbstoffe sind vorzugsweise solche, welche mindestens einen 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoff mit 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen, insbesondere 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen, und im Fall von Farbstoffmischungen ausserdem mindestens einen metallfreien Farbstoff mit 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen enthalten.

Insbesondere werden in dem erfindungsgemässen Verfahren als metallfreie sulfogruppenhaltige Farbstoffe solche mit gutem Migriervermögen verwendet. Das Migriervermögen dieser Farbstoffe soll dem Migriervermögen der 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe entsprechen.

Das Migriervermögen wird auf Wolle bestimmt, indem eine in 1/1 Richttyptiefe gefärbte Probe zusammen mit einer gewichtsgleichen ungefärbten Probe in einem Blindbad behandelt wird.

Die Behandlungsbedingungen zur Bestimmung des Migriervermögens entsprechen bezüglich Flottenverhältnis, pH und Behandlungsdauer den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen. Die Bewertung erfolgt durch spektrophotometrische Bestimmung der Farbstoffmenge auf der ursprünglich ungefärbten Wolle in Prozent der ursprünglich gefärbten Wolle.

Als gutes Migriervermögen, gefärbt bei pH 4 bis 5 und als Stärkedifferenz gemessen, hat sich ein Bereich von 25 bis 50 % als vorteilhaft erwiesen.

Geeignete metallfreie sulfogruppenhaltige Farbstoffe sind beispielsweise C.I. Acid Blue 1, 7, 13, 23, 40, 40:1, 43, 45, 47, 72, 147, 258 und 277; C.I. Acid Red 1, 5, 37, 42, 52, 57 und 361; C.I. Acid Yellow 10, 17, 25, 27, 99 und 219; C.I. Acid Orange 1, 3 und 156; C.I. Acid Green 3, 9 und 16; C.I. Acid Violet 9 und 36; C.I. Acid Brown 10, 11 und 248.

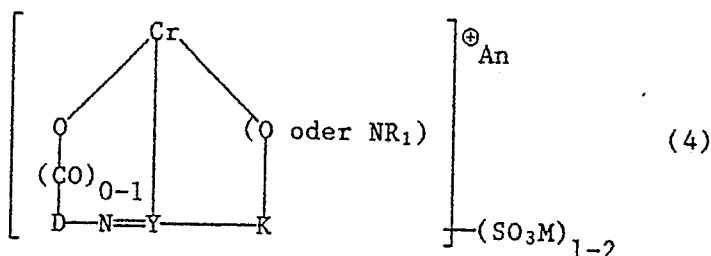
In dem erfindungsgemässen Verfahren können gegebenenfalls auch Mischungen mehrerer definitionsgemässer Farbstoffe oder Farbstoffmischungen verwendet werden.

- Bevorzugt ist eine Mischung definitionsgemässer Farbstoffe oder Farbstoffmischungen, welche
- a) mindestens zwei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff enthält; und
  - b) mindestens drei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff enthält; oder
  - c) zum Trichromiefärben mindestens drei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe aus gelb-

bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff aus gelb- bzw. orange- und/oder rot- und/oder blaufärbenden Farbstoffen enthält.

Unter Trichromie ist dabei die 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.

Insbesondere werden in dem erfindungsgemässen Verfahren als 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe solche der Formel



verwendet, worin  $(\text{CO})_{0-1}$ -O- und (O oder  $\text{NR}_1$ ) in Nachbarstellung zur Azobrücke an D und K gebunden sind, D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe oder der Acetessigsäurearylidreihe,  $\text{R}_1$  Wasserstoff, oder ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Phenylrest, M ein Kation und An ein Anion ist, und Y das Stickstoffatom oder die CH-Gruppe bedeutet.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren sulfogruppenhaltige 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe der Formel (4) verwendet, worin D ein gegebenenfalls durch Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy, Nitro oder Sulfamoyl substituierter Benzol- oder Naphthalinrest, K ein gegebenenfalls durch Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkanoylamino, Sulfamoyl oder Hydroxy substituierter Phenyl-, Naphthyl-, 1-Phenyl-3-methylpyrazolen-(5)-, Acetoacetamid-, insbesondere Acetacetoanilid- oder Chinolinrest,  $\text{R}_1$  Wasserstoff und M ein Alkalkation ist.

Vorzugsweise bedeutet Y in Formel (4) das Stickstoffatom.

Insbesondere werden in dem erfindungsgemässen Verfahren als sulfonsäuregruppenhaltige metallfreie Farbstoffe solche der weiter oben genannten Farbstoffreihen verwendet, die z.B. substituiert sein können durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy und Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Acetylamino und Propionylamino, Benzoylamino, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylamino, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, Nitro, Acetyl, Cyano, Trifluormethyl, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Sulfamoyl, Carbamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy und Sulfomethyl.

Ferner können die sulfonsäuregruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe durch einen oder mehrere faserreaktive Reste substituiert sein. Als faserreaktive Reste kommen beispielsweise die in der DE-OS 29 13 102 genannten Reste in Betracht.

In dem erfindungsgemässen Verfahren werden vorzugsweise Mischungen von sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffen und sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffen im Gewichtsverhältnis von 40:60 bis 95:5 verwendet.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen Farbstoffe liegen entweder in 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.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoffe und die sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffe sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden erhalten.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Farbstoffmischungen können durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

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

Die Färbebäder können neben dem Farbstoff und den genannten Hilfsmitteln noch weitere übliche Zusätze wie z.B. Wollschutz-, Netz- und Entschäumungsmittel enthalten.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, von 1:6 bis 1:80, vorzugsweise 1:10 bis 1:30.

Das Färben erfolgt aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren z.B. bei Temperaturen zwischen 80 und 105°C bzw. 110°C bei Verwendung eines Formaldehyd-ableitenden Wollschutzmittels, vorzugsweise zwischen 98 und 103°C.

Die Färbedauer beträgt in der Regel 30 bis 120 Minuten.

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

Das Egalisierhilfsmittel und das Alkali- oder Ammoniumfluorosilikat wird zweckmässigerweise der wässrigen Farbstoff-Flotte zugemischt und gleichzeitig mit der Farbstoffmischung appliziert. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut zuerst mit dem Egalisierhilfsmittel handelt und im gleichen Bad nach Zugabe der Farbstoffmischung und des Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats färbt. Vorzugsweise geht man mit dem Fasermaterial in eine Flotte ein, die Säure und Hilfsmittel enthält und eine Temperatur von 30 bis 70°C aufweist. Anschliessend wird die Farbstoffmischung und das Alkali- oder Ammoniumfluorosilikat zugegeben und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 0,75 bis 3°C pro Minute, gegebenenfalls mit einem Temperaturstopp während des Aufheizens, gesteigert, um im angegebenen Temperaturbereich von 80°C bis 105°C vorzugsweise 30 bis 120 Minuten zu färben. Am Schluss wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet.

Eine besonders bevorzugte Verfahrensweise ist dadurch gekennzeichnet, dass man mit dem Fasermaterial in eine Flotte eingeht, die Säure und ein Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorsilikat-haltiges Egalisierhilfsmittel sowie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält und eine Temperatur von 30 bis 70°C aufweist. Anschliessend werden die Farbstoffe oder Farbstoffmischungen, welche Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorsilikat enthalten, zugegeben, und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 0,75 bis 3°C pro Minute, gegebenenfalls mit einem Temperaturstopp während des Aufheizens, gesteigert, um in dem angegebenen Temperaturbereich von 80°C bis 105°C zu färben. Anschliessend wird das Bad abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet.

Als textiles Fasermaterial aus natürlichen Polyamiden, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, sind vor allem Wolle, aber auch Mischungen aus Wolle/Polyamid, Wolle/Polyester, Wolle/Cellulose oder Wolle/Polyacrylnitril sowie Seide zu erwähnen. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z.B. als loses Material, Kammzug, Garn und Stückware oder als Teppich.

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

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man natürliche oder synthetische Polyamidfasermaterialien, insbesondere Wolle, mit mindestens einer Farbstoffmischung gemäss obiger Definition in Gegenwart von Ammoniumfluorosilikat oder Natriumfluorosilikat, vorzugsweise in der 15 bis 45%igen Gewichtsmenge, bezogen auf die Gewichtsmenge an eingesetztem 1:1-Chromkomplexfarbstoff, und in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels, enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder (1), (2) und (3) oder (1a), (2) und (3), und in Gegenwart von Natriumsulfat bei einem pH von 3,7 bis 4,2 färbt.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen, metallfreien Farbstoffe können eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten. Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren solche Farbstoffmischungen aus den erfindungsgemäss definierten 1:1-Metallkomplexfarbstoffen und den sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffen verwendet, worin die verwendeten metallfreien Farbstoffe entweder alle Reaktivfarbstoffe sind, oder alle von faserreaktiven Gruppen frei sind; ganz besonders bevorzugt werden von faserreaktiven Gruppen freie sulfogruppenhaltige, metallfreie Farbstoffe verwendet.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffmischungen aus solchen erfindungsgemäss definierten metallhaltigen und metallfreien Farbstoffen bestehen, die Färbungen gleicher Nuancen ergeben, d.h. beispielsweise die Verwendung einer Mischung aus mindestens einem blaufärbenden sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einem blaufärbenden, sulfogruppenhaltigen, metallfreien Farbstoff.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist gegenüber den bekannten Verfahren für Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden neben den bereits genannten noch folgende Vorteile auf. Das unter den genannten Färbebedingungen gefärbte Material zeichnet sich durch bessere Gesamtechtheiten, insbesondere bessere Nassechtheiten aus. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass die Farbstoffe praktisch vollständig aufgenommen werden.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemässe Verfahren zum Färben von Wolle verwendet.

Nach beendetem Färben sind die Färbebäder nahezu vollständig ausgezogen.

Gegenüber dem aus der EP-A-0 163 608 bekannten Verfahren kommt das erfindungsgemässe Verfahren überraschenderweise mit einer deutlich geringeren Menge an Alkali- oder Ammoniumhexafluorsilikat aus.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Mittel zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens. Das Mittel ist eine feste Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff, insbesondere einen 1:1-Chromkomplexfarbstoff, und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff und 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats bezogen auf die 1:1-Metallkomplexgewichtsmenge.

Die erfindungsgemässe Mischung wird hergestellt, indem man mindestens einen sulfogruppenhaltigen

1:1-Chromkomplexfarbstoff und gegebenenfalls mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff mit 10 bis 45 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs) Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikat mischt. Der Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Bevorzugt sind Mischungen, welche ausser der definitionsgemässen Farbstoffmischung Natrium- oder Ammoniumfluorosilikat enthalten.

Die festen Mischungen können zum Färben von natürlichen oder synthetischen textilen Polyamidfasermaterialien verwendet werden. Für die festen Mischungen gelten die gleichen Bevorzugungen wie sie für das Verfahren angegeben sind.

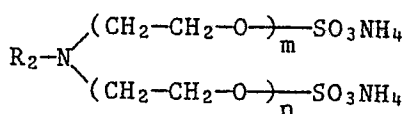
Gegenstand der Erfindung ist ferner ein weiteres Mittel zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens. Das Mittel ist eine Mischung enthaltend ein Egalisierhilfsmittel aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1), (1a), (2) oder (3), insbesondere ein Egalisiermittelgemisch aus Verbindungen der Formeln (1a), (2) und (3), sowie 5 bis 25 Gewichtsprozent Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorosilikat, vorzugsweise  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , bezogen auf die Gewichtsmenge der Verbindungen der Formeln (1), (1a), (2) und/oder (3).

Die erfindungsgemässe Mischung wird hergestellt, indem man mindestens eine Verbindung der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) mit 5 bis 25 Gewichtsprozent Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorosilikat mischt. Der Mischprozess erfolgt beispielsweise in geeigneten Mixern.

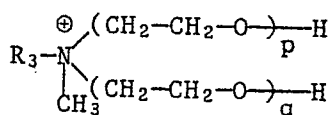
Die Mischung kann zusammen mit der Farbstoffmischung enthaltend Alkali- und/oder Ammoniumhexafluorosilikat zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden. Für die Mischung gelten die gleichen Bevorzugungen, wie sie für das Verfahren gegeben sind.

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. Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf Rohfarbstoff.

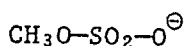
Beispiel 1: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile Wasser von 50°, 64 Teile Natriumsulfat, 0,55 Teile  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , 20 Teile 85%ige Ameisensäure und 12 Teile eines Egalisierhilfsmittels, bestehend aus 24 Teilen der anionischen Verbindung der Formel



$\text{R}_2 = \text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest;  $m + n = 7$ ;  
24 Teilen der quaternären Verbindung der Formel



$$p + q = 34$$

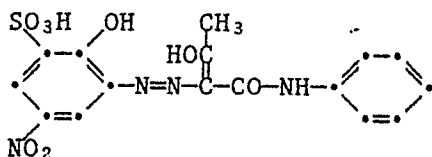


$\text{R}_3 = \text{C}_{20}-\text{C}_{22}$ -Kohlenwasserstoffrest;  
5 Teilen Ammoniumchlorid

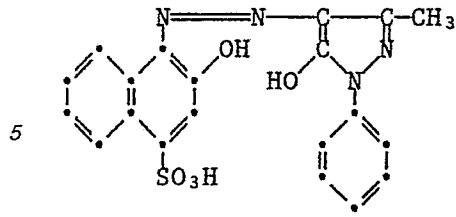
3 Teilen Oxalsäure und

44 Teilen Wasser, bezogen auf 100 Teile Egalisierhilfsmittel, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von

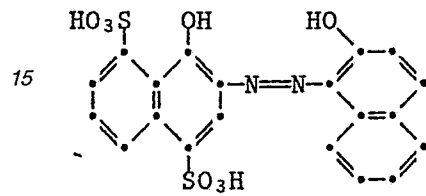
1,1 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



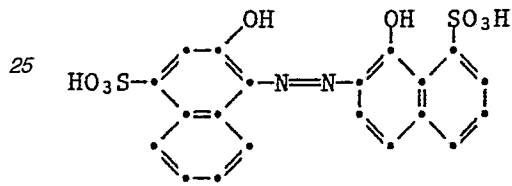
0,5 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



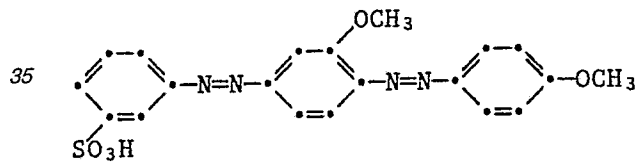
10 0,23 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



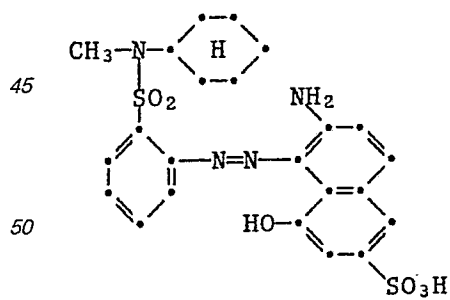
20 0,23 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



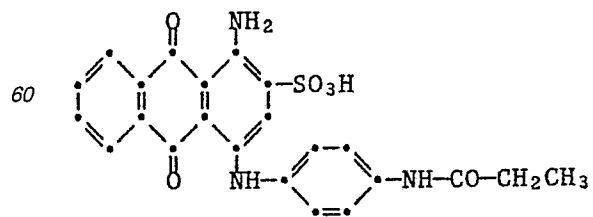
30 0,64 Teilen des Farbstoffes der Formel



40 0,97 Teilen des Farbstoffes der Formel



55 und 0,4 Teilen des Farbstoffes der Formel

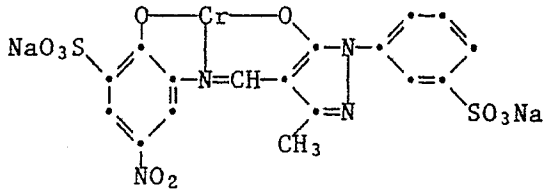




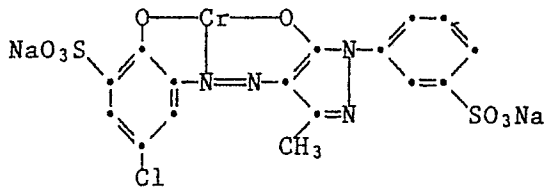
wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8°/Minute auf 98° erwärmt. Der pH beträgt zu Anfang des Färbens 3,8. Nach 90 Minuten bei 98° wird auf 50° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braun gefärbte Wollgarn wird je 10 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene mittelbraune Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf.

Beispiel 2: 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 2000 Teile Wasser von 40° 8 Teile Natriumsulfat, 1,2 Teile des in Beispiel 1 angegebenen Egalisierhilfsmittels und 2,3 Teile 85%ige Ameisensäure enthält, während 15 Minuten bei 40° vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 3,7.

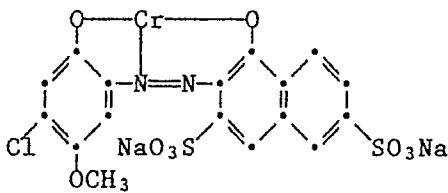
Nach Zugabe einer Lösung von 0,18 Teilen Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und 0,21 Teilen des Farbstoffes der Formel



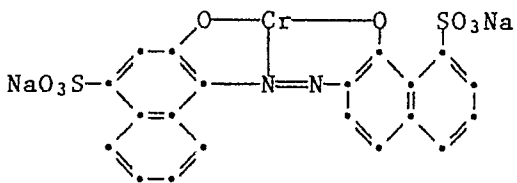
0,26 Teilen des Farbstoffes der Formel



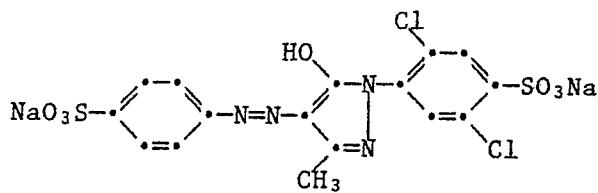
0,11 Teilen des Farbstoffes der Formel



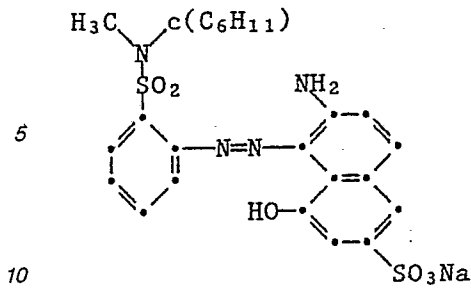
0,11 Teilen des Farbstoffes der Formel



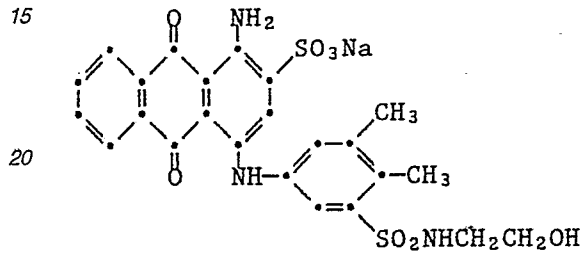
0,13 Teilen des Farbstoffes der Formel



0,11 Teilen des Farbstoffes der Formel



und 0,12 Teilen des Farbstoffes der Formel



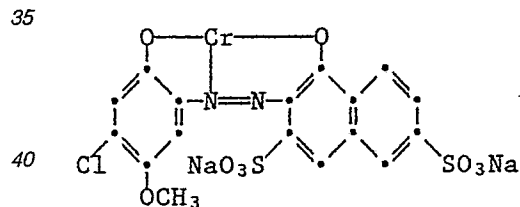
25

30

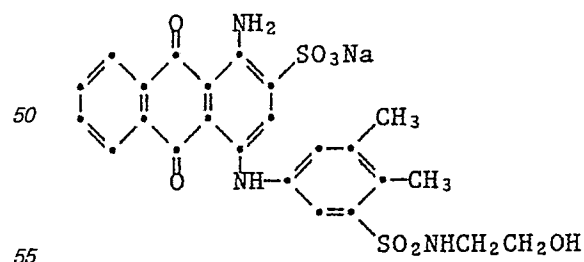
wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1° per Minute auf 70° erwärmt. Nach 20 Minuten Färbezeit bei 70° wird die Färbeflotte auf 100° erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 100° wird auf 60° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braunefärbte Wollgewebe wird je 5 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf.

35

Beispiel 3: 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1000 Teile Wasser von 40°, 8 Teile Natriumsulfat, 1,5 Teile des in Beispiel 1 angegebenen Egalisierhilfsmittels und 2 Teile 85%ige Ameisensäure enthält, während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 3,8. Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 0,49 Teile des Farbstoffes der Formel



0,13 Teile des Farbstoffes der Formel

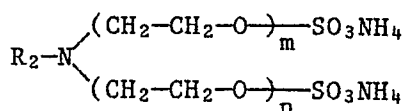


60

und 0,12 Teile (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8° pro Minute auf 100° erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 100° wird auf 60° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das blaugefärbte Wollgewebe wird wie üblich gespült und getrocknet. Die erhaltene mittelblaue Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheitseigenschaften auf.

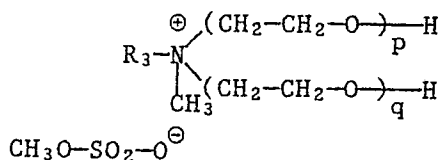
65

Beispiel 4: 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1500 Teile Wasser von 40°, 8 Teile Natriumsulfat, 1,5 Teile des Egalisierhilfsmittels der nachstehenden Zusammensetzung: 14,6 Teile der anionischen Verbindung der Formel



5

R<sub>2</sub> = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8;  
21 Teile der quaternären Verbindung der Formel



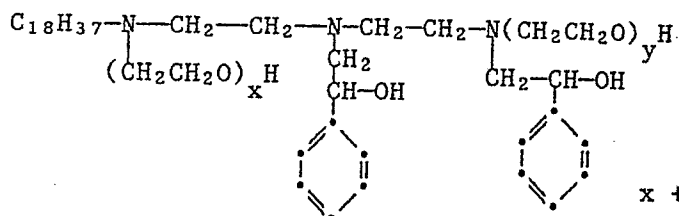
p + q = 34,

10

15

R<sub>3</sub> = C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffrest;  
7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Äthylenoxid; und  
7 Teile der Verbindung der Formel

20

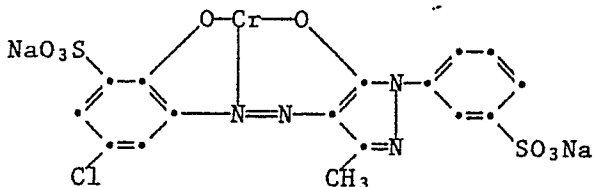


x + y = ca. 100,

25

30

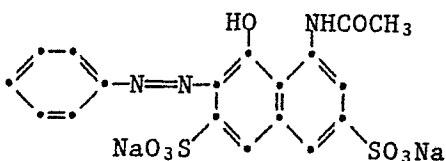
sowie 49,7 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile des Egalisierhilfsmittelgemisches;  
und 2,6 Teile 85%ige Ameisensäure enthält, während 15 Minuten bei 40° vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt  
3,8. Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 0,30 Teile Na<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>, 0,72 Teile des Farbstoffes der Formel



35

40

und 0,55 Teile des Farbstoffes der Formel



45

50

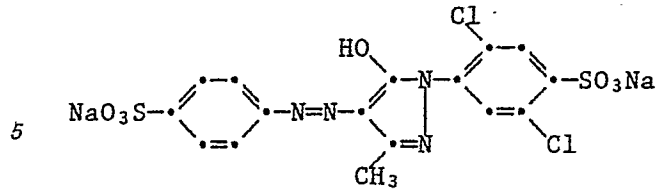
wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8° pro  
Minute auf 100° erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 100° wird auf 50° abgekühlt und die Färbeflotte  
abgelassen. Das rotgefärbte Wollgewebe wird wie üblich gespült und getrocknet. Die erhaltene tiefrote  
Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheitseigenschaften auf.

55

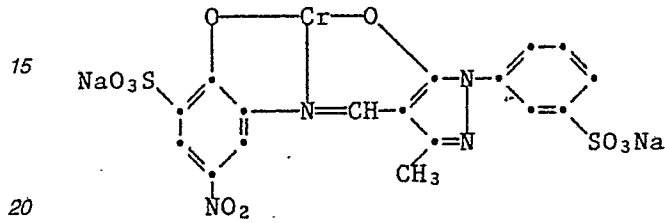
Beispiel 5: 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 2000 Teile Wasser von 40° 8 Teile  
Natriumsulfat, 1,2 Teile des in Beispiel 1 angegebenen Egalisierhilfsmittels und 2,3 Teile 85%ige Ameisensäure  
enthält, während 15 Minuten bei 40° vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 3,7. Anschliessend gibt man zu der  
Färbeflotte 0,43 Teile einer festen Mischung bestehend aus  
0,09 Teilen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  
0,13 Teilen des Farbstoffes der Formel

60

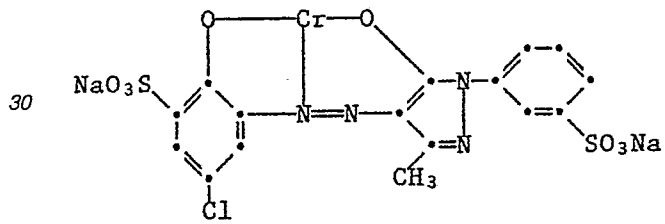
65



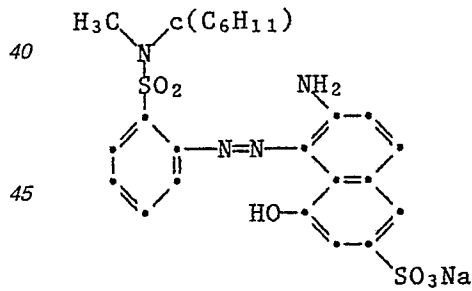
10 und 0,21 Teilen des Farbstoffes der Formel



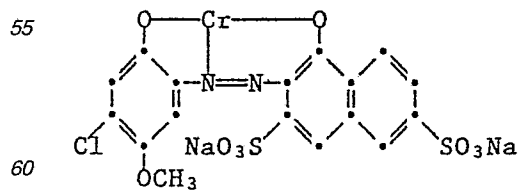
25 0,45 Teile einer festen Mischung bestehend aus  
0,08 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  
0,26 Teilen des Farbstoffes



und 0,11 Teile des Farbstoffes der Formel

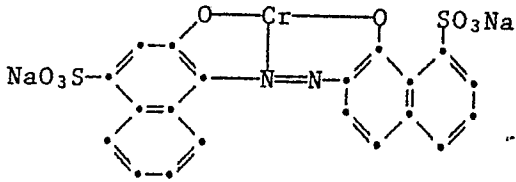


50 und 0,38 Teile einer festen Mischung bestehend aus  
0,04 Teilen  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  
0,11 Teilen des Farbstoffes der Formel



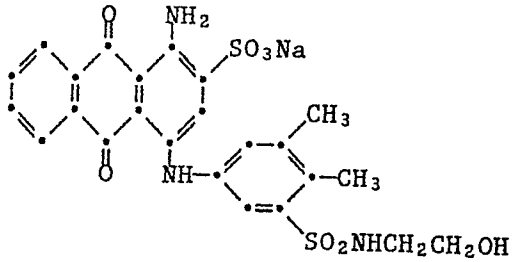
0,11 Teilen des Farbstoffes der Formel

65



5

und 0,12 Teilen des Farbstoffes der Formel



10

15

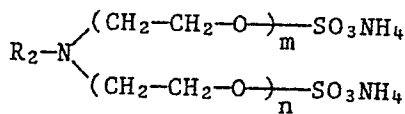
20

Dann wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40° gehalten und anschließend mit einer Aufheizrate von 1° pro Minute auf 70° erwärmt. Nach 20 Minuten Färbezeit bei 70° wird die Färbeflotte auf 100° erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 100° wird auf 60° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braunefärbte Wollgewebe wird je 5 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf.

25

Beispiel 6: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile enthärtetes (deionisiertes) Wasser von 50° 40 Teile Essigsäure (80%ig), 20 Teile kristallines Natriumacetat und 12 Teile 14,6 Teilen der anionischen Verbindung der Formel

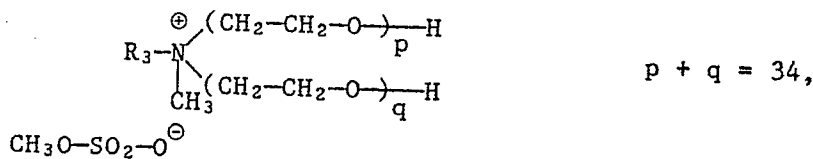
30



35

R<sub>2</sub> = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8; 21 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

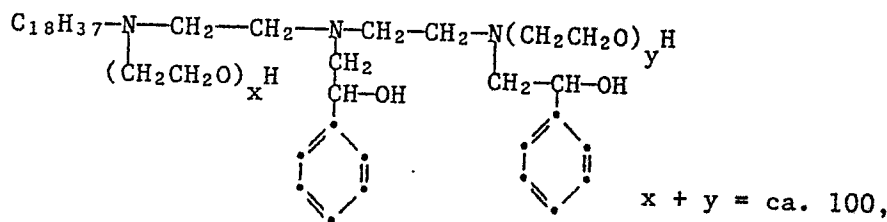
40



45

R<sub>3</sub> = C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffrest; 7,7 Teile des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid; und 7 Teile der Verbindung der Formel

50

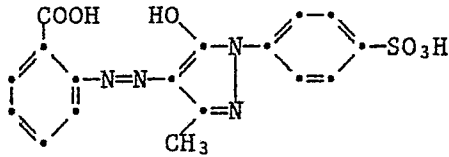


55

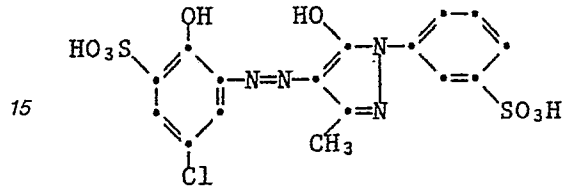
60

sowie 49,7 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile des Egalisierhilfsmittelgemisches, enthält, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer 50° warmen Lösung von 2,11 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

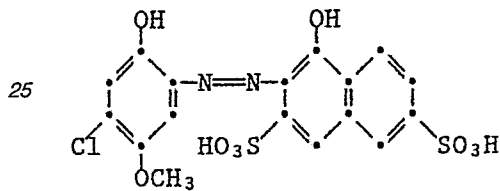
65



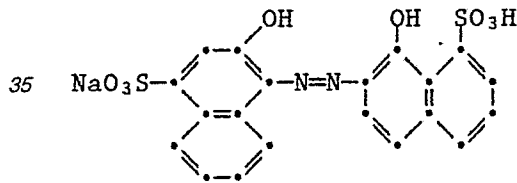
10 2,22 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



20 0,82 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



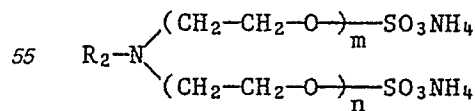
30 und 1,05 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



40 und 1,28 Teilen  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  in 1000 Teilen Wasser wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei  $50^\circ$  gehalten und  
anschliessend mit einer Aufheizrate von  $1^\circ/\text{Minute}$  auf  $98^\circ$  erwärmt. Der pH-Wert beträgt am Anfang des  
Färbens 4. Nach 90 Minuten Färbezeit bei  $98^\circ$  wird auf  $50^\circ$  abkühlen gelassen, das braun gefärbte Wollgarn je  
10 Minuten erst bei  $50^\circ$  und dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Der pH-Wert gegen  
45 Ende des Färbens beträgt 4,2. Die erhaltene mittelbraune Färbung ist ausgezeichnet faseregal; das gefärbte  
Kammgarn zeigt einen vollen, weichen Griff. Die Endflotte ist praktisch ungefärbt.

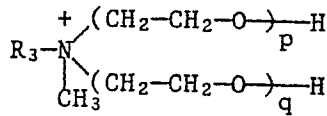
Eine mit den gleichen Farbstoffen nach dem obigen Verfahren, aber ohne Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$   
durchgeführte Garnfärbung ist stark faserunegal und ganz bedeutend schwächer. Die Endflotte ist noch  
deutlich gefärbt.

50 Beispiel 7: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile Wasser von  $50^\circ$ , 64  
Teile Natriumsulfat, 0,82 Teile  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , 20 Teile 85%ige Ameisensäure und 12 Teile eines Egalisierhilfsmittel,  
bestehend aus 24 Teilen der anionischen Verbindung der Formel

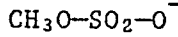


60  $\text{R}_2 = \text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest;  $m + n = 7$ ;  
24 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

65



$$p + q = 34,$$



5

R<sub>3</sub> = C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffrest;

5 Teilen Ammoniumchlorid

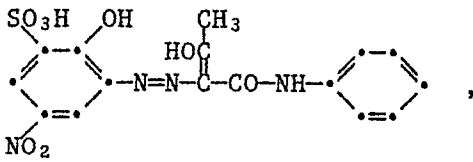
3 Teilen Oxalsäure und

44 Teilen Wasser, bezogen auf 100 Teile Egalisierhilfsmittel, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von

2,15 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

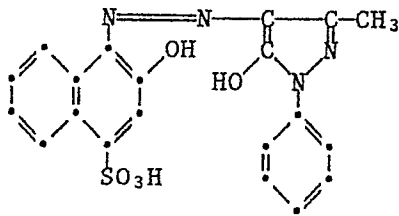
10

15



20

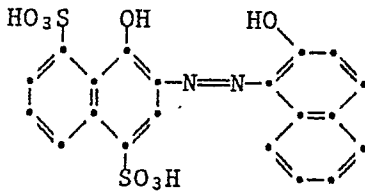
0,98 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



25

30

0,45 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

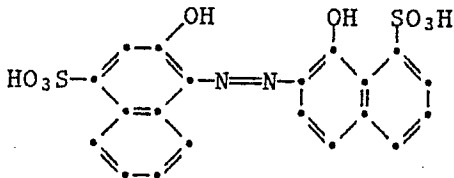


35

40

und 0,46 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

45



50

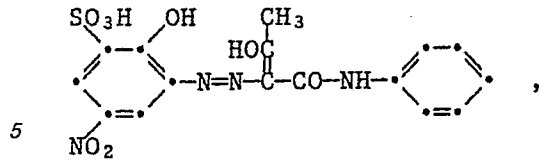
wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8°/Minute auf 98° erwärmt. Der pH beträgt zu Anfang des Färbens 3,8. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98° wird auf 50° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braunefärbte Wollgarn wird je 10 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene mittelbraune Färbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf.

55

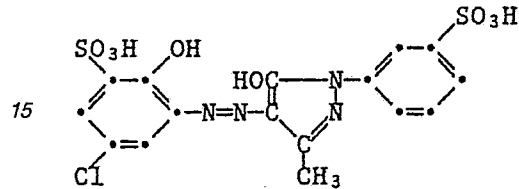
**Beispiel 8:** 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile Wasser von 50° 64 Teile Natriumsulfat, 1,1 Teile Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 32 Teile Essigsäure (80%ig) und 12 Teile des in Beispiel 7 verwendeten Egalisierhilfsmittels enthält, während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,88 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

60

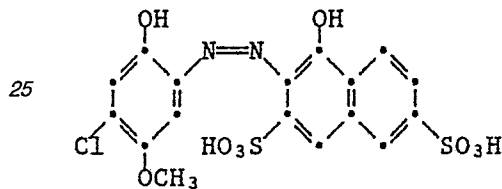
65



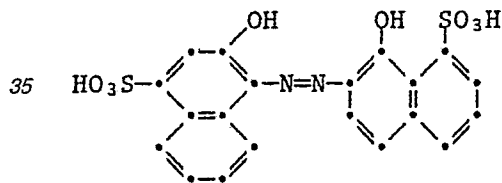
10 1,74 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



20 0,82 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

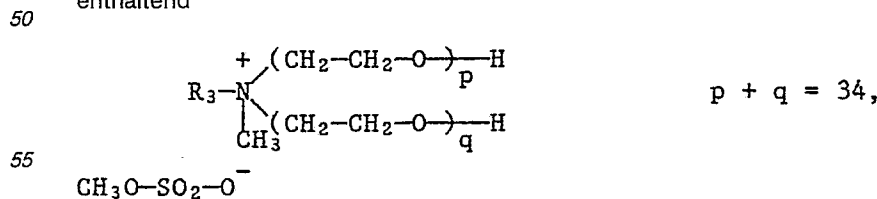


30 und 1,05 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



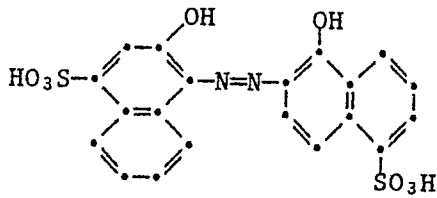
40 wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°/Minute auf 70° erwärmt, noch 20 Minuten bei 70° gehalten und anschliessend mit 1°/Minute auf 85° erwärmt. Der pH-Wert beträgt am Anfang des Färbens 4. Nach 120 Minuten Färbezeit bei 85° wird auf 50° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das braungefärbte Wollgarn wird je 10 Minuten bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene volle Braunfärbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf. Eine mit den gleichen Farbstoffen nach obigem Verfahren, aber ohne Zusatz von Na2SiF6 durchgeführte Garnfärbung ist stark faserunequal und ganz bedeutend schwächer.

45 Beispiel 9: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 20 000 Teile Wasser von 50° 64 Teile Natriumsulfat, 1,55 Teile Na2SiF6, 20 Teile Ameisensäure (85%ig) und 12 Teile des Egalisierhilfsmittels enthaltend



60 R<sub>3</sub> = C<sub>17</sub>-C<sub>21</sub>-Kohlenwasserstoffrest;  
 30 Teile N,N'-Dimethyloläthylenharnstoff  
 0,7 Teile des Adduktes von 5 Mol Aethylenoxid an 1 Mol 2-Aethyl-n-hexanol  
 2 Teile eines sulfatierten Fettaminpolyglykoläthers und  
 59,3 Teile Wasser bezogen auf 100 Teile Egalisierhilfsmittel,  
 während 15 Minuten bei 50° vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von  
 65 2,7 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

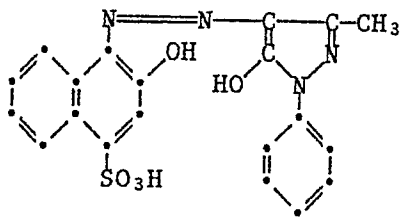




5

0,43 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

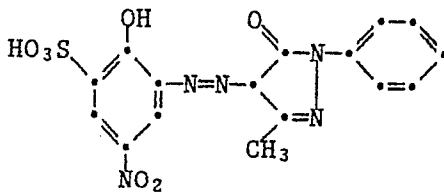
10



15

0,45 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

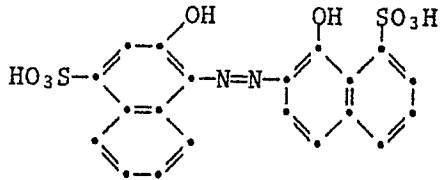
20



25

30

und 1,8 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



35

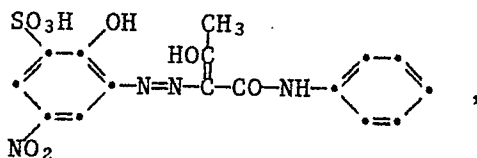
40

wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°/Minute auf 70° erwärmt, noch 20 Minuten bei 70° gehalten und anschliessend mit 1°/Minute auf 98° erwärmt. Der pH-Wert beträgt am Anfang des Färbens 3,7. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98° wird auf 60° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das marineblau gefärbte Wollgarn wird zweimal 10 Minuten bei 50°, dann 5 Minuten bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Die erhaltene Marinefärbung ist ausgezeichnet faseregal und weist gute Echtheiten auf.

45

Beispiel 10: 100 Teile Polyamid-6,6-Texturtrikot werden in einem Färbebad, welches auf 4000 Teile Wasser von 40° 0,1 Teil Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 4-Teile Ammonacetat und soviel Essigsäure enthält, dass der pH-Wert von 4 eingestellt ist, während 10 Minuten vorbehandelt. Nach Zugabe einer Lösung von 0,22 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

50

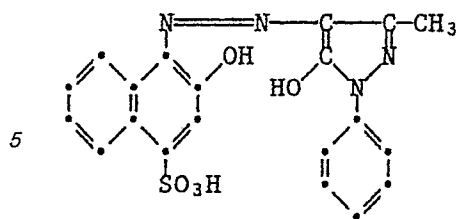


55

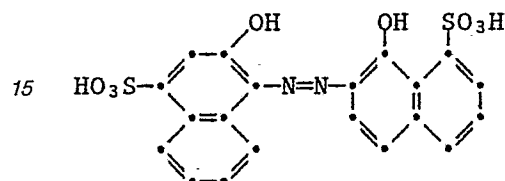
0,11 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

60

65

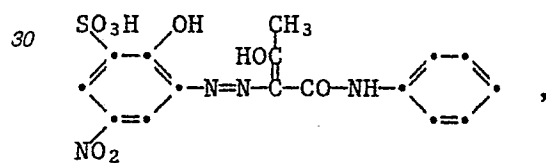


10 und 0,06 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

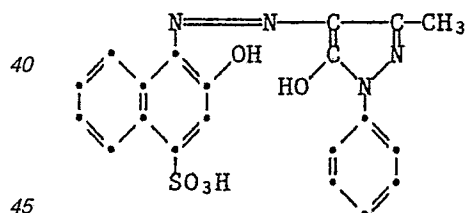


20 wird die Färbeflotte innerhalb von 45 Minuten auf 98° erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98° wird auf 60° abgekühlt. Der braunefärbte Trikot wird wie üblich gespült und getrocknet. Die erhaltene mittelbraune Färbung ist etwas reiner und voller als eine unter gleichen Bedingungen, ohne Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, durchgeführte Färbung.

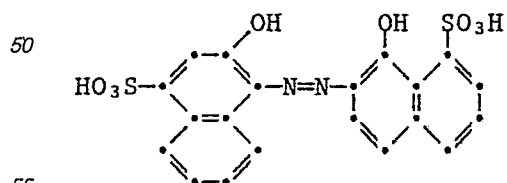
25 **Beispiel 11:** 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1500 Teile Wasser von 40° 8 Teile Natriumsulfat, 1,5 Teile des in Beispiel 1 angegebenen Egalisierhilfsmittels und 2,6 Teile 85%ige Ameisensäure enthält, während 10 Minuten bei 40° vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 3,7. Nach Zugabe einer Lösung von 0,17 Teilen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und 0,09 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes



35 0,076 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



45 und 0,4 Teilen des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

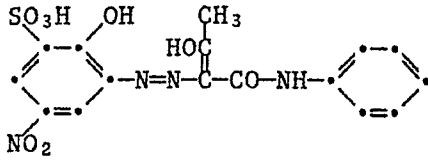


55 wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40° gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 0,8°/Minute auf 70° erwärmt. Nach 10 Minuten Färbezeit bei 70° wird die Färbeflotte auf 100° erwärmt. Nach 90 Minuten bei 100° wird auf 60° abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das grau gefärbte Wollgewebe wird je 5 Minuten erst bei 50°, dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet.

60 Die erhaltene Färbung ist ausgezeichnet faseregale und weist gute Echtheiten auf.

Gleiches koloristisches Resultat wird erhalten, wenn man anstelle von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> verwendet oder wenn die Farbstoffe einzeln mit Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> als Pulver gemischt werden, z.B. 0,09 Teile des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

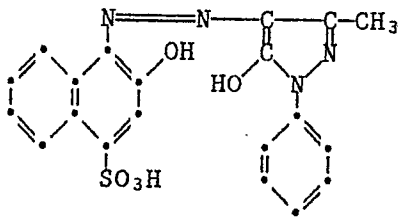
65



5

mit 0,018 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ;  
0,076 Teile des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

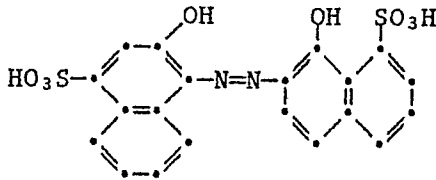
10



15

mit 0,037 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ;  
0,4 Teile des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel

20



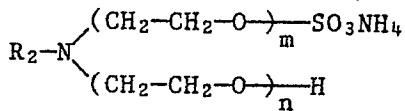
25

30

mit 0,11 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Beispiel 12: 800 Teile Wollkammgarn werden in einem Färbebad, welches auf 14 400 Teile enthärtetes (deionisiertes) Wasser von 50° 28 Teile Ameisensäure (85%ig), 64 Teile Natriumsulfat und 12 Teile eines Egalisierhilfsmittels, bestehend aus 10 Teilen der anionischen Verbindung der Formel

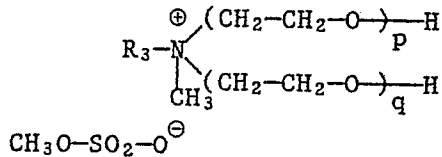
35



40

$\text{R}_2$  = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins,  $m + n = 7$ ;  
10 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

45



$$p + q = 7,$$

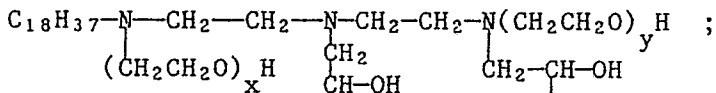
50

$\text{R}_3$  =  $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{22}$ -Kohlenwasserstoffrest;  
2 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;  
2 Teilen der Verbindung der Formel

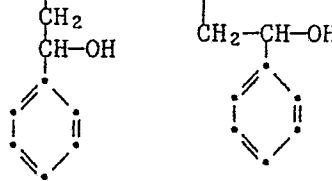
55

60

65



5

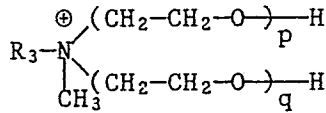


$$x + y = ca. 106,$$

10

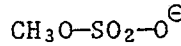
5 Teilen der quaternären Verbindung der Formel; und

15



$$p + q = 34,$$

20

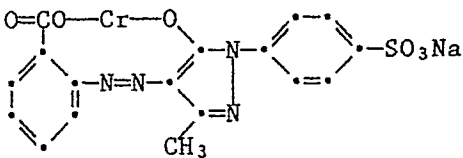


25

5 Teilen  $(NH_4)_2SiF_6$

sowie 66 Teilen Wasser, bezogen auf 100 Teile des Egalisierungsmittelgemisches, enthält, während 15 Minuten bei  $50^\circ$  vorbehandelt. Nach Zugabe einer  $50^\circ$  warmen Lösung enthaltend 1,72 Teile der Mischung aus 0,96 Teilen des Farbstoffes der Formel

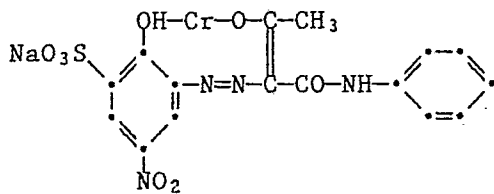
30



35

0,45 Teilen des Farbstoffes der Formel

40



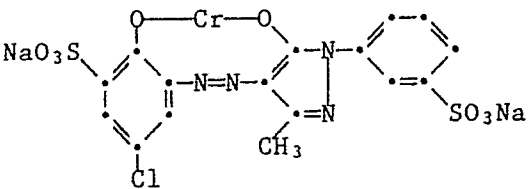
45

und 0,31 Teilen  $(NH_4)_2SiF_6$ ;

1,88 Teile der Mischung aus

1,2 Teilen des Farbstoffes der Formel

50

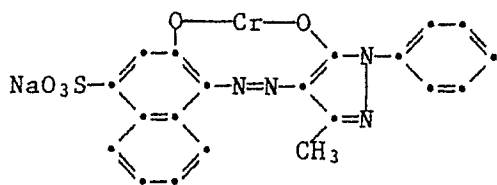


55

0,3 Teilen des Farbstoffes der Formel

60

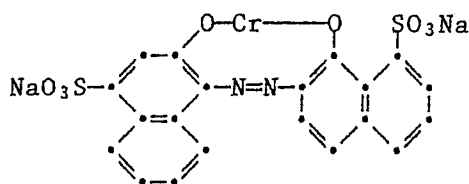
65



5

und 0,38 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ; und  
1,91 Teilen einer Mischung aus  
1,5 Teilen des Farbstoffes der Formel

10



15

20

und 0,41 Teilen  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  in 1000 Teilen Wasser wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei  $50^\circ$  gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von  $1^\circ/\text{Minute}$  auf  $98^\circ$  erwärmt. Der pH-Wert beträgt am Anfang des Färbens 3,5. Nach 90 Minuten Färbezeit bei  $98^\circ$  wird auf  $50^\circ$  abkühlen gelassen, das hellbraun gefärbte Wollgarn je 10 Minuten erst bei  $50^\circ$  und dann bei Raumtemperatur gespült und wie üblich getrocknet. Der pH-Wert gegen Ende des Färbens beträgt 3,8. Die erhaltene beige Färbung ist ausgezeichnet faseregale; das gefärbte Kammgarn zeigt einen vollen, weichen Griff. Die Endflotte ist ungefärbt.

25

Eine mit den gleichen Farbstoffen nach dem obigen Verfahren, aber ohne Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  durchgeführte Garnfärbung ist stark faserunegal und ganz bedeutend schwächer. Die Endflotte ist noch deutlich gefärbt.

30

## Patentansprüche

35

1. Verfahren zum Färben von Fasermaterial aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden aus wässriger Flotte mit Farbstoffen in Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumsalzen und in Gegenwart von Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Fasermaterialien mit mindestens einem sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff oder mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- und/oder Ammoniumfluorosilikats, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs, in Gegenwart eines Hilfsmittels bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt.

40

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff und mindestens einen sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoff in Gegenwart von 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats, bezogen auf das eingesetzte Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs, in Gegenwart eines Hilfsmittels bei einem pH-Wert von 3 bis 5 färbt.

45

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Natrium- oder insbesondere Ammoniumfluorosilikat färbt.

50

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart einer Mischung aus  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  färbt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 15 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats verwendet.

55

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 20 bis 35 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Einstellung des pH-Wertes von 3 bis 5 eine organische Säure, vorzugsweise Ameisen- oder Essigsäure, und gegebenenfalls zusätzlich ein von Ammonium- oder Alkalifluorosilikat verschiedenes Ammonium- oder Alkalisalz, insbesondere Alkalisulfat, vorzugsweise Natriumsulfat, verwendet.

60

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,5, insbesondere 3,7 bis 4,2 färbt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines

65

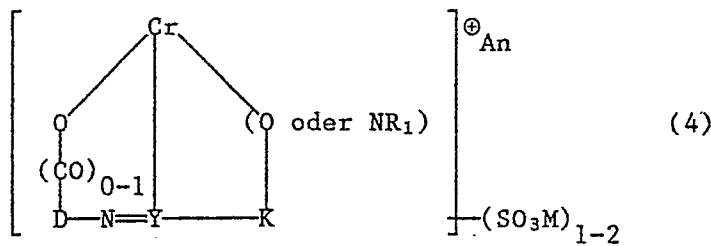
Egalisierhilfsmittels oder einer Mischung von Egalisierhilfsmitteln färbt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial, des Egalisierhilfsmittels oder der Egalisierhilfsmittelmischung verwendet.

11. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffmischungen verwendet, welche mindestens einen 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoff mit 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen, vorzugsweise 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen, und mindestens einen metallfreien Farbstoff mit 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen enthalten.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11 zum Trichromie-Färben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von mindestens drei 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffen aus gelb- bzw. orange-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen und mindestens einem metallfreien Farbstoff aus gelb- bzw. orange- und/oder rot- und/oder blaufärbenden Farbstoffen verwendet.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als 1:1-Chromkomplexazo- oder -azomethin-farbstoffe solche der Formel



verwendet, worin  $-(\text{CO})_{0-1}\text{-O-}$  und  $(\text{O} \text{ oder } \text{NR}_1)$  in Nachbarstellung zur Azobrücke an D bzw. K gebunden sind, D ein gegebenenfalls durch Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ , Nitro oder Sulfamoyl substituierter Benzol- oder Naphthalinrest, K ein gegebenenfalls durch Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkanoylamino}$ , Sulfamoyl oder Hydroxy substituierter Phenyl-, Naphthyl-, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-, Acetoacetamid- oder Chinolinrest und  $\text{R}_1$  Wasserstoff, M ein Alkalkation und An ein Anion ist, und Y das Stickstoffatom oder die CH-Gruppe bedeutet.

14. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen oder sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexazofarbstoffen und sulfogruppenhaltigen metallfreien Farbstoffen im Gewichtsverhältnis von 40:60 bis 95:5 verwendet.

15. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als metallfreie sulfogruppenhaltige Farbstoffe solche der Monoazo-, Polyazo-, Anthrachinon-, Xanthen- oder Triphenylmethanreihe verwendet.

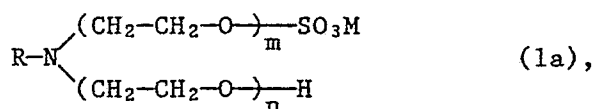
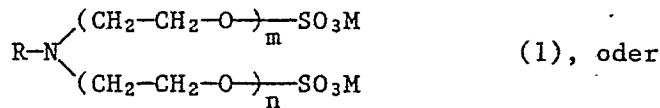
16. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial synthetische Polyamidmaterialien, Seide oder insbesondere Wolle verwendet.

17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial Wolle verwendet.

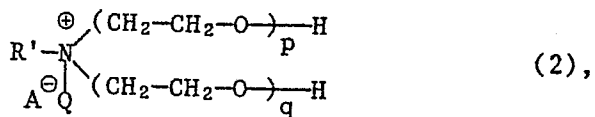
18. Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff, insbesondere einen 1:1-Chromkomplexfarbstoff, mindestens einen metallfreien sulfogruppenhaltigen Farbstoff und 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats bezogen auf das Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs.

19. Mischung enthaltend mindestens einen sulfogruppenhaltigen 1:1-Metallkomplexfarbstoff, insbesondere einen 1:1-Chromkomplexfarbstoff, und 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats bezogen auf das Gewicht des 1:1-Metallkomplexfarbstoffs.

20. Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel



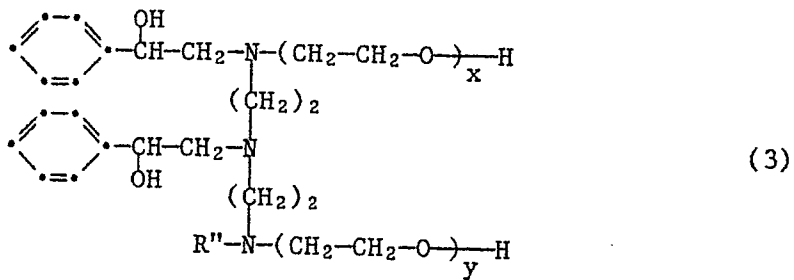
worin R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 14 ist, oder der



5

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 2 bis 50 ist, oder der Formel

10



15

20

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, eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2) oder eine Mischung enthaltend Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) oder (1a), (2) und (3) sowie 5 bis 25 Gewichtsprozent (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der Formeln (1), (1a), (2) oder (3) oder deren Mischung.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
P, X	EP-A-0 203 890 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,4-15; Zeilen 4-15; Seite 5, Absatz 2 - Seite 6, insgesamt *	1-3,7- 18,20	D 06 P 1/673 D 06 P 3/06 C 09 B 67/24 C 09 B 67/22
X, Y	EP-A-0 163 608 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,5,6,8-22,27 *	1,3,7- 10,13, 16,17, 19,20	
Y	US-A-3 990 842 (W.A. MILLSAPS) * Spalten 3,4; Tabelle I, Nr. 4,8; Spalten 5,6; Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 26,27,32-34 *	1,3,5,6	
A	US-A-1 372 038 (R.A. PHAIR) * Seite 1, Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 22-39 *	1,3,16, 17	
A	GB-A-1 090 946 (CROMPTON & KNOWLES CORP.) * Seite 11, Ansprüche 1-11 *	1,11,14 -16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 06 P C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1987	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			