11 Veröffentlichungsnummer:

0 359 188 Δ2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 89116832.0

(5) Int. Cl.⁵: D06P 3/60 , D06P 1/30 , D06P 1/52

(22) Anmeldetag: 12.09.89

3 Priorität: 16.09.88 DE 3831464

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.03.90 Patentblatt 90/12

Benahnte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20

D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

© Erfinder: Sternberger, Klaus Georg-Opper-Strasse 12 D-6368 Bad Vilbel(DE) Erfinder: Keil, Karl-Heinz, Dr. Lübecker Weg 3 D-6450 Hanau(DE)

(s4) Verfahren zum Färben und Bedrucken von Cellulosefasern in Abwesenheit von Alkali oder Reduktionsmitteln.

Verfahren zum alkali-freien Färben und Drucken von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen Direktfarbstoffen, Säurefarbstoffen, wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen oder Schwefelküpenfarbstoffen, wobei man daß zu färbende Textilmaterial mit einem Netzmittel und einem Umsetzungsprodukt aus einem Epihalogenhydrin und Ammoniak oder einem Amin der Formel

worin

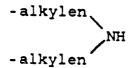
A Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Gruppe der Formel

EP 0 359 188 A2

$$-\left(\begin{array}{c} alkylen - N \\ i \\ A \\ n \end{array}\right) - alkylen - N - A$$

(n = 0 bis 5), eine Gruppe der Formel

(X = Sauerstoff oder Schwefel) (n = 0 bis 5), oder R und A zusammen



bedeuten, vorbehandelt, anschließend nach üblichen Methoden, jedoch ohne Alkali, mit den genannten Farbstoffen färbt und die Färbung durch Spülen, Seifen und Trocknen fertigstellt.

Verfahren zum Färben und Bedrucken von Cellulosefasern in Abwesenheit von Alkali oder Reduktionsmitteln

Das Färben von Textilmaterialien, wie zum Beispiel Geweben, Gewirken oder auch Garnen und Fäden, bestehend aus oder enthaltend Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen, kann nach bekannten Verfahren dadurch erfolgen, daß das Textilmaterial nach Art eines Ausziehverfahrens mit einer Reaktivfarbstoff enthaltenden Färbeflotte, meist bei erhöhter Temperatur und bei den meisten handelsüblichen Reaktivfarbstofftypen in Gegenwart von Alkali, behandelt wird, oder es können kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Prozesse, wie z.B. das sogenannte Pad-Steam-Verfahren, oder das Kaltverweilverfahren angewendet werden, Beim Pad-Steam-Prozess, wie auch beim Kaltverweilverfahren, wird das Textilmaterial zunächst mit einer Reaktivfarbstoffflotte geklotzt, wobei das zur Fixierung notwendige Alkali üblicherweise in einem getrennten Imprägnierschritt appliziert wird. Beim Pad-Steam-Verfahren wird die Farbstoffixierung dann 10 durch einen Dämpfprozess, beim Kaltverweilverfahren durch Aufdocken der imprägnierten Ware und mehrstündiges Verweilen bei Raumtemperatur vollzogen. Auch andere Fixiermöglichkeiten, wie z.B. das Reaktivfarbstoffflotte geklotzten Behandeln der einer alkalifreien Natronlauge/Wasserglaslösung sind bekannt geworden und werden technisch ausgeübt.

Bei allen genannten Reaktiv-Färbeverfahren wird im Verlauf des Färbevorgangs eine covalente chemische Bindung zwischen Farbstoffmolekül und Cellulosemolekül hergestellt. Hierfür ist in jedem Fall die Anwesenheit von Alkali zwingend notwendig.

In dem US-Patent 4 806 126 ist ein Verfahren zum Färben von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen beschrieben, bei dem die Anwesenheit von Alkali nicht erforderlich ist. Die Fixierung der Farbstoffe auf den Fasern wird bei diesem Verfahren dadurch erreicht, daß die Fasern vor dem Färben mit einem Umsetzungsprodukt aus Polyethylenamin und einem bifunktionellen Alkylierungsmittel vorbehandelt wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Säurefarbstoffen, wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen oder Schwefelküpenfarbstoffen ohne Verwendung von Alkali oder eines Reduktionsmittels färben und bedrucken kann, wenn man dieses mit einem Netzmittel und einem Umsetzungsprodukt aus einem Epihalogenhydrin und Ammoniak oder einem Amin der Formel

R - N

30

25

worin

A Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Gruppe der Formel

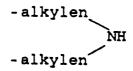
40

50

(n = 0 bis 5), eine Gruppe der Formel

- alkylen-X-alkylen-N-alkylen-X-alkylen-N-A

(X = Sauerstoff oder Schwefel) (n = 0 bis 5), oder R und A zusammen



5

20

25

und alkylen jeweils C_1 - C_6 -, vorzugsweise C_2 - C_3 -alkylen, bedeuten, vorbehandelte anschließend nach üblichen Methoden, jedoch ohne Alkali, mit den genannten Farbstoffen färbt und die Färbung durch Spülen, Seifen und Trocknen fertigstellt.

Das für die Vorbehandlung erforderliche Hilfsmittel ist aus US-A 3 544 363 bekannt. Das Hilfsmittel wird dort ausschließlich für die Verbesserung der Naßechteigenschaften von Färbungen mit Schwefelfarbstoffen benutzt. Eine Vorbehandlung mit diesem Hilfsmittel und eine anschließende Färbung ohne Alkali ist dort nicht beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Vorbehandlungsmittel werden hergestellt durch Reaktion eines Epihalogenhydrins, vorzugsweise Epichlorhydrin, mit Ammoniak oder einem Amin der angegebenen Formel bei Temperaturen von ca. 60 bis 70°C in Wasser oder einem niederen Alkohol als Lösemittel. Diese Vorbehandlungsmittel können gegebenenfalls auch mit C₁-C₄-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppen quaterniert sein. Die Quaternierung kann mit Alkylhalogeniden, bevorzugt Alkylchloriden, oder Dialkylsulfonaten nach bekannten Methoden vorgenommen werden.

Als Amine, die der vorstehend aufgeführten Formel entsprechen, seien beispielsweise genannt: Monomethyl-, -äthyl-, -propyl-, isopropyl-, -butyl-, -isobutylamin, Monooxäthyl, Monooxypropylamin, Äthylendiamin, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, 3,3 -Diaminodipropyläther, Piperazin, Monooxäthyl-und Di-oxäthyläthylendiamin, Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Triäthylentetramin u. a.

Die Herstellung dieser Vorbehandlungsmittel ist im einzelnen in US-A 3 544 363

Dieses zuvor beschriebene Hilfsmittel wird zusammen mit einem in der Textilindustrie üblichen Netzoder Klotzhilfsmittel aus wäßriger Flotte auf das zu färbende oder zu bedruckende Textilmaterial aufgebracht. Als derartige Netz- oder Klotzhilfsmittel werden Alkansulfonate, Di-alkyl-sulfosuccinate, Di-alkylphosphate oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisat mit einem Anteil von 40-80 Gew.-% an Ethylenoxid genommen, insbesondere aber nicht-ionische Verbindungen, beispielsweise oxethyliertes Nonylphenol. Als Textilmaterial kommt rohe oder vorbehandeite Baumwolle infrage oder auch Mischgewebe, die Baumwolle enthalten. Besonders interessant ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Vorbehandlung von Baumwoll-Kettgarnen mit dem beschriebenen Hilfsmittel in der Schlichte. Nach dem Verweben mit unbehandelten Schußgarnen und dem anschließenden alkalifreien Überfärben mit Reaktivfarbstoffen wird dann nach dem Auswaschen des Gewebes ein Denim-Effekt erzielt.

Die Vorbehandlung mit dem Hilfsmittel zusammen mit einem nichtionischen Netzmittel geschieht aus wäßriger Flotte nach üblichen Verfahren durch Foulardieren oder im Ausziehverfahren bei Temperaturen von ca. 20 bis 70 °C, vorzugsweise 40 bis 60 °C, in der Schlichte von 80 °C bis Kochtemperatur. Die Flotte wird auf einen schwach saueren pH-Wert, vorzugsweise pH 6, eingestellt. Die Menge an Hilfsmittel beträgt ca. 3 bis 10 %, vorzugsweise 3 bis 8 %, bezogen auf das Warengewicht. Die Menge an Netzmittel beträgt vorzugsweise 2 bis 4 g/l. Die Vorbehandlungsflotte wird abschließend abgequetscht und die Ware getrocknet.

Die so vorbehandelte Ware wird dann anschließend nach üblichen Verfahren und auf üblichen Färbeaggregaten mit Reaktivfarbstoffen gefärbt, beispielsweise nach dem Kaltverweilverfahren, dem Ausziehverfahren oder nach dem Thermofixierverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei etwa 1:3 bis 1:40 betragen. Wichtig ist hierbei jedoch, daß, im Gegensatz zu der bisher üblichen Arbeitsweise, im vorliegenden Fall kein Alkali eingesetzt wird. Als Reaktivfarbstoffe bei diesem Verfahren kommen alle bekannten Typen von Reaktivfarbstoffen in Frage, die gegenüber den Hydroxylgruppen der Cellulose reaktionsfähige Gruppen enthalten und unter den erfindungsgemäß beschriebenen Färbebedingungen bevorzugterweise durch Reaktion mit den beschriebenen, auf dem Zellulosematerial fixierten Polymerisaten reagieren. Die reaktionsfähigen Gruppen sind beispielsweise Gruppen mit leicht abspaltbaren Substituenten, die einen elektrophilen Rest hinterlassen, wie Reaktivgruppen des Vinylsulfon-Typs, mit Halogenatomen substituierte Gruppen der Ringsysteme Chinoxalin, Phthalazin, Triazin, Pyrimidin oder Pyridazon oder mit Alkylsulfonylresten substituierte reaktive Gruppen bei Sulfonylpyrimidin- oder Sulfonylbenzthiazolfarbstoffen. Im einzelnen sind Farbstoffe mit den reaktiven Gruppen ß-Sulfatoethylsulfon, ß-Chlorethylsulfon, ß-Thiosulfatoethylsulfon, B-Phosphatoethylsulfon, Chlortriazinylamino, Dichlortriazinylamino, Chlortriazinyldiamino, Trichlorpyrimidylamino, Dichlorpyrimidylamino, Dichlorpyridazinylamino, Trichlorpyridazinylamino, Dichlorpyridazinylcarbonylamino, 2-Chlor-benzthiazol-6-yl-amino, 2-Methylsulfonyl-benzthiazol-6-yl-amino, Dichlorchinoxalin-6-yl-carbonylamino oder 4-Chlor-5-methyl-2-methylsulfonylpyrimid-3-yl-amino zu erwähnen.

20

Geeignete Farbstoffgrundkörper der Reaktivfarbstoffe sind beispielsweise wasserlösliche Azo, Disazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Dioxazin- oder Phthalocyaninfarbstoffe. Bevorzugt werden wasserlösliche Azo- und Disazoreaktivfarbstoffe, die auch Metallkomplexreaktivfarbstoffe sein können verwendet. Nach dem Färben wird die Ware durch Spülen, evtl. Seifen und Trocknen fertiggestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich nicht nur mit Reaktivfarbstoffen durchführen, sondern in gleicher Weise auch mit anderen Farbstofftypen, die anionische, beispielsweise Sulfogruppen enthalten, wie beispielsweise Direktfarbstoffe, Säurefarbstoffe und wasserlösliche Schwefelfarbstoffe. Man erreicht mit diesen Farbstoffen ähnliche Effekte und Echtheiten wie mit den Reaktivfarbstoffen. Daneben können in dem Verfahren auch Schwefelküpenfarbstoffe angewendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich nicht nur zum Färben von Textilmaterial, sondern auch zum Bedrucken. Hierbei wird das Textilmaterial mit einer Druckpaste bedruckt, die einen Signierfarbstoff und das erfindungsgemäß zu verwendende Hilfsmittel enthält. Nach dem Trocknen und Fixieren wird das Textilmaterial dann mit Reaktivfarbstoffen ohne Alkali vorzugsweise nach dem Pad-Steam-Verfahren oder nach dem Ausziehverfahren überfärbt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man die mit dem beschriebenen Hilfsmittel vorgebeizten Baumwollketten oder Baumwollgewebe mit einer Druckpaste bedruckt, die den Reaktivfarbstoff, aber kein Alkali enthält und anschließend die Färbung z. B. durch Dämpfen während 8 Minuten bei 102-105° C fixiert. Die anschließende Nachbehandlung erfolgt analog wie bei den Färbungen.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß infolge der Vorbehandlung mit dem beschriebenen Hilfsmittel beim nachfolgenden Färben kein Alkali bzw. kein Reduktionsmittel benötigt wird. Beim abschließenden Auswaschen der Ware nach dem Färben geht dann auch kein Alkali ins Abwasser, so daß die Salzbelastung des Abwassers in den Färbereien wesentlich vermindert wird. Daneben erreicht man durch die beschriebene Vorbehandlung auch teilweise eine deutliche Farbvertiefung der Färbung im Vergleich zu einer Färbung mit der gleichen Menge an Reaktivfarbstoff in einem herkömmlichen Färbeverfahren. Als Alkali zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe wird unter anderem in großem Maße Wasserglas eingesetzt. Wird dieses Wasserglas nach dem Fixieren nicht sorgfältig ausgewaschen, kann es zu störenden SiO₂-Ablagerungen auf der Ware und damit zu einer Beeinträchtigung des Griffs kommen. Auch dieser Nachteil entfällt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dieses neue Verfahren erleichtert durch den Verzicht auf Alkali auch das Auswaschen der unfixierten Farbstoffreste, da in Gegenwart von Alkali die Baumwollfaser anquillt und der unfixierte Farbstoff stärker absorbiert wird. Dies entfällt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren. Die durch das Alkali stark eingeschränkte Löslichkeit der Reaktivfarbstoffe ist wesentlich verbessert und die Stabilität der neutralen Farbflotten erhöht.

Die nach dem oben beschriebenen erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Färbungen zeigen gute Naßechtheiten, jedoch zeigt sich vor allem bei Denimeffekten und einzelnen Farbstoffen eine teil weise leichte Entfärbung des ungefärbten Schußfadens und vor allem auch ein abgetrübter Farbton.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein unmittelbar an den Seifprozeß angeschlossener Waschvorgang mit perborathaltigen Waschmitteln die Brillianz der Färbungen deutlich erhöht und der nicht angefärbte oder je nach Farbstoffnuance leicht angeschmutzte Schußfaden weiß wird, so daß eine Färbung mit hoher Brillanz und weißem Schußgarn erhalten wird. Die Anwendung von optischen Aufhellern in der Waschflotte erhöht nochmals die Brillanz der Färbungen und der Schußgarne.

Diese Effekte werden insbesondere dann erreicht, wenn die Wäsche zwischen 20-50°C, bevorzugterweise zwischen 40-50°C durchgeführt wird. Wäscht man mit dem Perborat-haltigen Waschmittel bei höheren Temperaturen, beispielsweise 50° bis 100°C, vorzugsweise 85° bis 100°C, so kann die Färbung stufenweise bis praktisch zur vollständigen Entfärbung des Gewebes aufgehellt werden. Auf diese Weise erreicht man auf eine für die Fasern sehr schonende Weise ungleichmäßige Färbungen (stone-washedeffect). Dieser Effekt läßt sich sonst nur mit alkalischen Hypochloritlösungen und eventuell unter Waschen in Gegenwart von Bimssteinen erreichen.

Die Menge an Alkaliperborat in den Waschmitteln liegt zwischen etwa 4 und 25 Gew.%. Solche Waschmittel mit einem Gehalt an Perborat, die hier in Frage kommen, sind im Detail in "Tenside" 18, S. 246 (1981) beschrieben.

5 Beispiel 1

Auf einer Schlichtemaschine werden in dem dafür vorgesehenen Trog Baumwollkettgarne mit einer Flotte folgender Zusammensetzung behandelt:

EP 0 359 188 A2

- 30 g.l Polyvinylalkohol (PVA)
- 5 g/l Polyethylenglykol
- 4 g/l Di-2-ethylhexylphosphat-Kalium-Salz
- 60 g.! Umsetzungsprodukt aus NH₃ und Epichlorhydrin gemäß DE 1 619 391, Beispiel 1.
- Die Flottenaufnahme beträgt 100 120 % (Hochleistungsquetschwerk).

Das Garn läuft mit einer Geschwindigkeit von 15 m/sec, die Flottentemperatur beträgt 80 - 90°C.

Nach Verlassen des Schlichtetrogs werden die Baumwollketten mit Kontakthitze bei ca. 130°C getrocknet.

Anstelle von PVA kann auch Stärke, modifizierte Stärke bzw. Mischungen diese Produkte eingesetzt werden. Anschließend werden die Baumwollketten mit dem Baumwollschußgarn verwebt und das erhaltene Gewebe auf einer aus Färbefoulard und Aufdockvorrichtung bestehenden Kaltverweil-Anlage mit einer Lösung überklotzt, die die folgende Zusammensetzung besitzt:

- 10 g/l C.J. Reaktive Blue 19 (C.I. Nr. 61200)
- 4g/l Netzmittel (4-Nonylphenolpolyglykolether).

Die so foulardierte Ware wird auf einer Docke mit einer Polyethylenfolie luftdicht umhüllt und bis maximal 24 Stunden unter Rotierung verweilen gelassen.

Nach der bei Reaktivfarbstoffen üblichen Nachbehandlung durch Spülen, kochendes Seifen und nachfolgendes mehrmaliges Spülen erhält man auch ohne die normalerweise zum Fixieren der Reaktivfarbstoffen notwendige Alkalimenge eine Färbung mit guten Gebrauchsechtheiten. Durch die Vorbehandlung der Baumwollketten mit dem erfindungsgemäß beschriebenen Umsetzungsprodukt wird darüber hinaus eine wesentlich tiefere Farbnuance als mit der bisher üblichen Fixierung mit Alkalien erreicht. Der Schuß des gefärbten Materials wird während der Nachbehandlung im Spül- oder Nachspülprozeß praktisch weiß. Es wird ein Gewebe mit Denimeffekt erhalten.

25

Beispiel 2

Ein gebleichtes Baumwollgewebe wird auf einem 2- oder 3-Walzenfoulard mit einer Lösung die 60 g:l des Umsetzungsprodukts gemäß DE 1 619 391, Beispiel 1 und

30 2 g/l Di-2-ethylhexylphosphat-Kalium-Salz

enthält, überklotzt und nach dem Trocknen mit einer Flotte foulardiert, die

10 g/l Reactive Red (C.I. Nr. 18158) und

2 g.I Netzmittel (4-Nonylphenolpolyglykolether) enthält.

Die Färbung wird gemäß Beispiel 1 dieser Anmeldung verweilt und nachbehandelt. Man erhält eine tiefe Rotfärbung mit guten Gebrauchsechtheiten. Die entsprechende Kaltverweilfärbung, die mit der normalen Alkalimenge (NaOH/Wasserglas) gefärbt wurde, weist dagegen nur einen leicht rosa Farbton auf.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele beschrieben, die mit unterschiedlichen Vorbehandlungsmitteln gemacht werden. Man erhält in allen Fällen Färbungen, die sich gegenüber der herkömmlichen Methode einer Fixierung mit Alkali durch eine Farbvertiefung und durch gute Echtheiten auszeichnen.

45

50

Tabelle

5	Mol Epi- chlorhydrin		Amin Mol	Farbstoff	Färbung
10	2 Mol	1	Mol NH ₃	Reactive Red 1	wie Bei- spiel 1
15	3 Mol	1	Mol NH ₃	Reactive Blue 19	wie Bei- spiel 1
20	2 Mol	1 Mol	n-C ₄ H ₉ -NH ₂	Reactive Red 1	wie Bei- spiel 2
25	2 Mol	1 Mol	NH ₂ -(CH ₂) ₃ -NH ₂	Reactive Blue 19	wie Bei- spiel 1
20	3 Mol	1 Mol	NH ₂ -(CH ₂) ₄ -NH ₂	Reactive Blue 19	wie Bei- spiel 2
30	2 Mol	1 Mol	NH ₂ -(CH ₂) ₆ -NH ₂	Reactive Red 1	wie Bei- spiel 1
35	2 Mol	1 Mol	NH ₂ -СH ₂ -СH ₂ -ОН	Reactive Blue 19	wie Bei- spiel 2
40	2 Mol	1 Mol	CH ₂ CH ₂	Reactive Blue 19	wie Bei- spiel 1
45	2 Mol	носн ₂ -с	CH ₂ CH ₂ -CH ₂ OH	Reactive Red 1	wie Bei- spiel 2
50			CH ₂ CH ₂ NH ₂		

Tabelle (Fortsetzung)

5	Mol Epi-	Amin	Farbstoff	Färbung
	chlorhyd:	rin Mol		
10	2 Mol	ни ин	Reactive	wie Bei-
,,			Blue 19	spiel 1
	2 Mol	NH ₂ -(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂	Reactive	wie Bei-
15	Z MOI	M12-(Cl12)3-M1-(Cl12)3-M12	Blue 19	spiel 1
		_		opici i
	1 Mol	O NH	Reactive	wie Bei-
20			Red 1	spiel 2
	2 Mol	NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂	Reactive	wie Bei-
			Blue 19	spiel 1

Ansprüche

25

30

40

1. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Säurefarbstoffen, wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen oder Schwefküpenfarbstoffen in Abwesenheit von Alkali oder Reduktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu färbende Textilmaterial mit einem Netzmittel und einem Umsetzungsprodukt aus einem Epihalogenhydrin und Ammoniak oder einem Amin der Formel

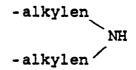
worin

A Wasserstoff. Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Gruppe der Formel

(n = 0 bis 5). eine Gruppe der Formel

55

(X = Sauerstoff oder Schwefel) (n = 0 bis 5), oder R und A zusammen



und alkylen jeweils C_1 - C_6 -, vorzugsweise C_2 - C_3 -alkylen bedeuten, vorbehandelt, anschließend nach üblichen Methoden, jedoch ohne Alkali, mit den genannten Farbstoffen färbt und die Färbung durch Spülen, Seifen und Trocknen fertigstellt.

_

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kettgarn mit dem Netzmittel und dem Umsetzungsprodukt zusammen mit der Schlichte in einem Schlichtebad vorbehandelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 10 % des Warengewichts eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Farbstoffklotzflotte ein polymeres

Klotzhilfsmittel zusetzt.