



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **93810057.5**

⑸ Int. Cl.⁵ : **D06P 1/607, D06P 1/613,
D06P 1/645, D06P 1/647,
D06P 1/62**

⑱ Anmeldetag : **27.01.93**

⑳ Priorität : **06.02.92 CH 334/92
02.10.92 CH 3088/92**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.08.93 Patentblatt 93/32

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

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

⑦② Erfinder : **Hannemann, Klaus, Dr.
Karl-Arzt-Weg 13
W-7850 Lörrach (DE)
Erfinder : Grüner, Franz
Am Flosskanal 43
W-7860 Schopfheim (DE)
Erfinder : Jöllenbeck, Martin, Dr.
Buggingerweg 36
W-7840 Müllheim (DE)
Erfinder : Binz, Jörg
Im Aeschfeld 32
CH-4147 Aesch (CH)**

⑤④ **Verfahren zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern.**

⑤⑦ Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasern, wobei man während einer kurzen und damit faserschonenden Färbezeit bei Kochtemperatur des Färbebades färbt und egale Färbungen mit guten Echtheiten erhält (Hochtemperatur-Schnellfärbeverfahren).

Das Färbeverfahren wird mit Färbebädern durchgeführt, die spezielle Tenside enthalten. Es wird ein hoher Ausziehgrad der Färbeflotten erreicht und somit ein Färben aus stehenden Bädern ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasern, wobei man während einer kurzen und damit faserschonenden Färbezeit bei Kochtemperatur des Färbebades färbt und egale Färbungen mit guten Echtheiten erhöht (Hochtemperatur-Schnellfärbeverfahren).

5 Übliche Färbeverfahren für die genannten Textilmaterialien benötigten Färbezeiten, die beispielsweise im Bereich von 30 bis 90 Minuten liegen. Es ist bekannt, dass insbesondere Wollfasern während solch langer Färbezeiten geschädigt werden können, was zu Qualitätseinbußen bei gefärbten Material führt. Ausserdem ist der Ausziehgrad der Färbeflotten nicht vollständig.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Färbeverfahren für das Färben von Textilmaterialien aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasern bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Färbeverfahren nicht aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass man die gestellte Aufgabe überraschend gut durch die Verwendung spezieller Hilfsmittel in den Färbebädern lösen kann.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern in wässrigen Färbebädern, die mindestens ein Tensid, insbesondere aus der Gruppe der Alkohol-Polyalkylenglykoläther oder mit Endgruppen blockierten Alkohol-Polyalkylenglykoläther, sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) die Textilmaterialien in wässrige Färbebäder, die neben dem Farbstoff mindestens ein Tensid sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel und Säuren enthalten, einbringt und diese Färbebäder auf Kochtemperatur aufheizt,

(b) das Textilmaterial kurzzeitig bei dieser Temperatur färbt,

(c) die an Farbstoff erschöpften Bäder auf Temperaturen von 50 bis 90°C abkühlt und

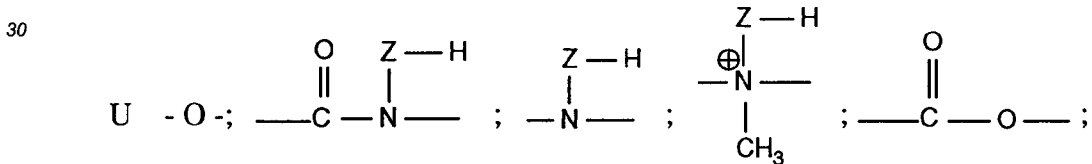
(d) das gefärbte Textilmaterial dann aus den Färbebädern entfernt und fertigstellt.

Als geeignete Tenside werden vorteilhafterweise die Komponenten (I) der allgemeinen Formel

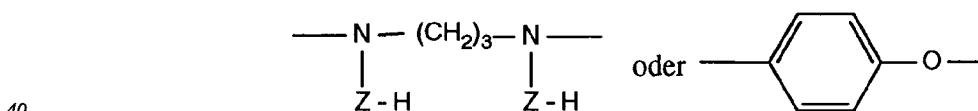


worin

R ein aliphatischer Rest von 4 bis 24 Kohlenstoffatomen,



35



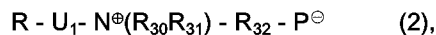
ist, worin Z eine direkte Bindung oder $(R_1-O)_r$ und r eine Zahl von 1 bis 80 ist,

R_1 Alkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

45 W Wasserstoff, C_1 - C_4 Alkyl gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Hydroxy, Isocyanato, Phenyl, Benzyloxymethylen und Phenethyloxymethylen; Carboxy oder ein Rest - CONH - R_2 ist, worin R_2 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wobei wenn U ein quaternäres Stickstoffatom enthält, W Sulfat, $CH_3SO_4^-$ oder ein Halogenanion, vorzugsweise Cl^- ist und m eine Zahl von 1 bis 80 ist und

$(R_1-O)_m$ für m gleiche oder verschiedene Reste (R_1-O) steht,

50 oder (II) der allgemeinen Formel



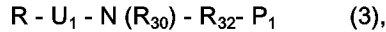
worin

R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen;

U_1 eine direkte Bindung oder ein Rest CO - NH - $(CH_2)_{1-3}$;

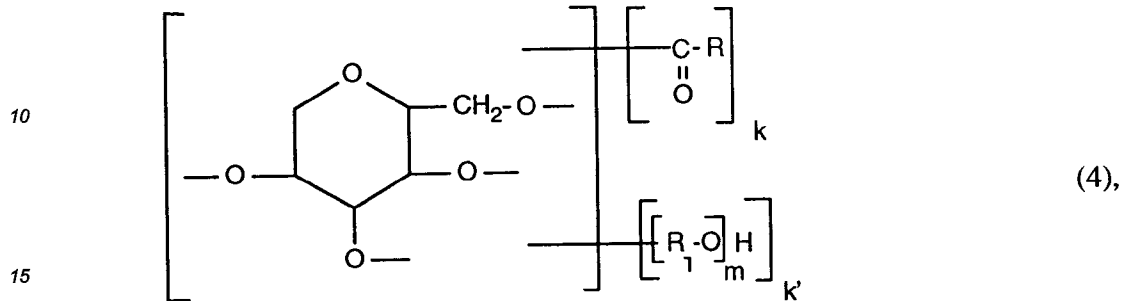
55 R_{30} , R_{31} und R_{32} voneinander unabhängig C_1 - C_4 Alkyl das gegebenenfalls mit Hydroxy substituiert ist und P COO oder SO_3 ist,

oder (III) der allgemeinen Formel



worin R, U₁, R₃₀, R₃₂ die für die Formel (2) angegebene Bedeutung haben und P₁ COOM oder SO₃M ist, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet, oder (IV) der allgemeinen Formel

5



10

15

worin

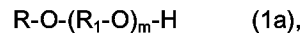
R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die Summe k + k' = 4, wobei k = 1, 2 oder 3 und m eine Zahl von 1 bis 80 ist, verwendet.

20

Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen die Färbereihilfsmittel zur Durchführung des Verfahrens und die erfindungsgemäss gefärbten Textilmaterialien.

25

Bei den Verbindungen der Komponente (I) handelt es sich insbesondere um Fettalkohol-Polyalkylenglykoläther der Formel



worin R ein aliphatischer Rest von 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl von 1 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 ist und (R₁-O)_m für m gleiche oder verschiedene Reste (R₁-O) steht.

30

Der Substituent R stellt vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeutet R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 und insbesondere mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

35

Als aliphatisch gesättigte Alkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Hexylalkohol, Octylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol, sowie synthetische Alkohole, z.B. Oxo-Alkohole wie insbesondere 2-Ethylbutanol, 2-Methylpentanol, 5-Methylheptan-3-ol, 2-Ethyl-hexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C₉-C₁₁-Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecanol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter der Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18), ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen).

40

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich z.B. von den entsprechenden Fettsäuren ableiten.

45

-OR₁O- leitet sich von 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol und vorzugsweise Ethylenglykol ab. m ist vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 50 und besonders bevorzugt von 4 bis 20.

Die Verbindungen der Formel (1a) sind beispielsweise aus der EP-A-312493 bekannt.

50

Bei den Verbindungen der Komponente (I) handelt es sich weiterhin insbesondere um Verbindungen der Formel



55

worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁

Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, X₁ Wasserstoff oder Phenyl, X₂ Wasserstoff oder Phenyl, wobei X₁ und X₂ voneinander verschieden sind und m₁ eine Zahl von 2 bis 80, vorzugsweise von 4 bis 50 ist, oder um Verbindungen der Formel

5



10 worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, einer der Reste Y₁ oder Y₂ Benzyloxymethylen oder Phenethyloxymethylen und der andere Wasserstoff, und m₁ eine Zahl von 2 bis 80, vorzugsweise von 4 bis 50 ist, oder um Verbindungen der Formel



15 worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₂ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 bis 5 und n eine Zahl von 2 bis 60, vorzugsweise von 4 bis 20 ist.

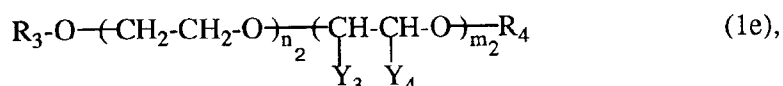
In den Verbindungen der Formeln (1b) bis (1d) sind die bevorzugten Bedeutungen für R und -OR₁O- die gleichen wie sie für die Verbindungen der Formel (1a) angegeben sind.

20 Die Verbindungen der Formeln (1b) und (1c) sind aus EP-A-378048 und EP-A-406168 bekannt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (1d) sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte aus den Anlagerungsprodukten von vorzugsweise 2 bis 60 Mol Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, und höheren ungesättigten oder gesättigten C₈-C₁₈Fettalkoholen mit C₁-C₆Alkylisocyanaten.

Von ganz besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel

25



30

worin

R₃ C₉ bis C₁₄-Alkyl,

R₄ Wasserstoff oder ein Niederalkylisocyanatrest,

einer der Reste Y₃ oder Y₄ Methyl und der andere Wasserstoff,

35 m₂ eine ganze Zahl von 0 bis 8 und

n₂ eine ganze Zahl von 4 bis 10 bedeuten.

Von ganz besonderem Interesse sind dabei die Verbindungen der Formel (1e), in denen R₄ einen Niederalkylisocyanatrest und m₂ = 0 bedeutet.

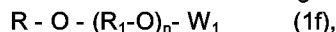
Ganz besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen, bei denen der Niederalkylisocyanatrest der n-Butylisocyanat- oder Isopropylisocyanatrest ist.

40

Die niederalkylisocyanat-endgruppenverschlossenen nichtionogenen Tenside der Formel (1e) werden hergestellt indem man die Alkylpolyalkylenglykoether unter Verwendung eines Katalysators oder Katalysatorgemisches mit Niederalkylisocyanat umsetzt.

Ebenfalls von ganz besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel

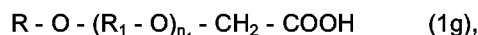
45



worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, W₁ ein aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 60, vorzugsweise von 4 bis 20 ist und (R₁-O)_n für n gleiche oder verschiedene Reste (R₁-O) steht.

Bei der Verbindungen der Komponente (I) handelt es sich weiterhin insbesondere um Verbindungen der Formel

50

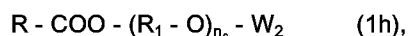


worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und n₁ eine Zahl von 2 bis 20 ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Komponente (I)

55

der allgemeinen Formel



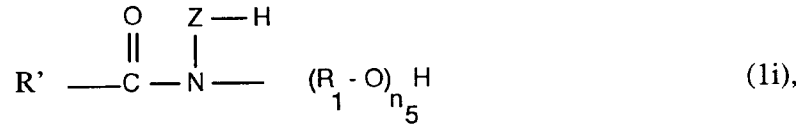
worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

W₂ Wasserstoff oder der Rest OC-R und n₆ eine Zahl von 6 bis 30 ist.

In den Verbindungen der Formeln (1e) bis (1h) sind die bevorzugten Bedeutungen für R und -O-R₁-O- die gleichen wie sie für die Verbindungen der Formel (1a) angegeben sind.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Komponente (I) der allgemeinen Formel

5



10

worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, Z eine direkte Bindung oder (R₁-O)_{r₁}, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, n₅ eine Zahl von 4 bis 20 und r₁ eine Zahl von 4 bis 20 ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Komponente (I) der allgemeinen Formel

15

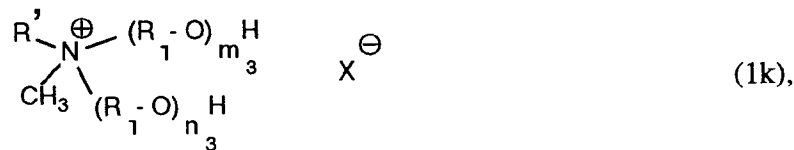


20

worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ 2 bis 21 ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Komponente (I) der allgemeinen Formel

25

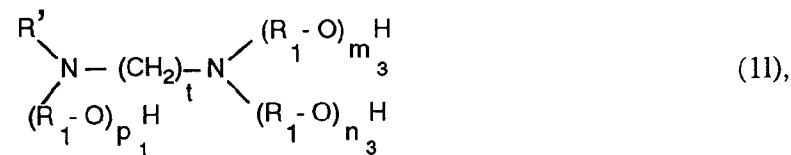


30

worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ 2 bis 21 ist und X ein Anion aus der Gruppe Halogenide, Sulfate oder Alkylsulfate ist.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Komponente (I) der allgemeinen Formel

35



40

worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20, p₁ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ + p₁ 3 bis 22 und t eine Zahl von 2 bis 4 ist.

In den Verbindungen der Formeln (1i) bis (1l) sind die bevorzugten Bedeutungen für R' und -O-R₁-O- die gleichen wie sie für R und -O-R₁-O- in der Formel (1a) angegeben sind.

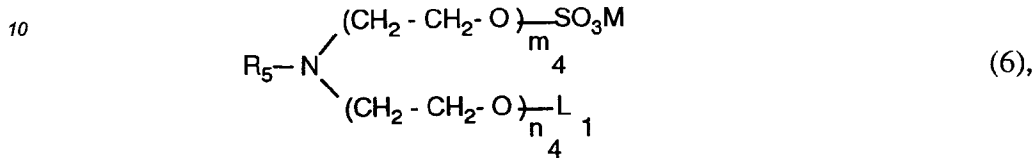
50

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren wird in Färbebäder durchgeführt, die neben mindestens einer der Komponenten (I) bis (IV) und den Farbstoff gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthalten, wie z.B. Egalisiermittel, Entschäumer, weitere Netzmittel, Lösungsmittel und/oder Emulgatoren; ferner anorganische Salze, insbesondere Ammonium- oder Alkalimetallsalze, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammonium- oder Natriumacetat oder vorzugsweise Natriumsulfat enthalten. Vorzugsweise werden 0,1 bis 10 Gew.-% Ammonium- oder Alkalisulfat, bezogen auf das Fasermaterial verwendet. Geeignete Säuren, die in den Färbebädern verwendet werden, sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Schwefel- oder Phosphorsäure, ferner organische Säuren, zweck-

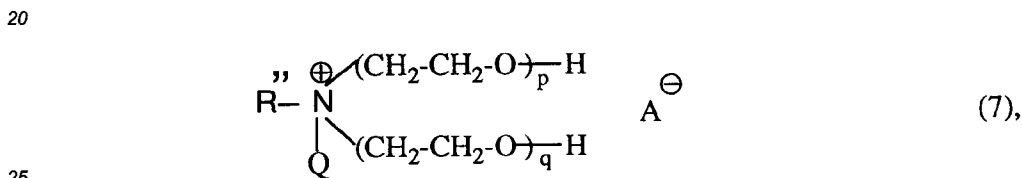
55

mässig niedermolekulare organische Säuren, insbesondere aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure. Die Säuren dienen vor allem zur Einstellung des pH-Wertes der Färbebäder, der in der Regel im Bereich von 4 bis 6,5 liegt, wobei bei Wollfärbungen ein pH-Wert von etwa 4,2 bis 4,7 und beim Färben von Polyamidfasern ein solcher von 5 bis 6,5, insbesondere 5,5 bis 6,0 geeignet ist.

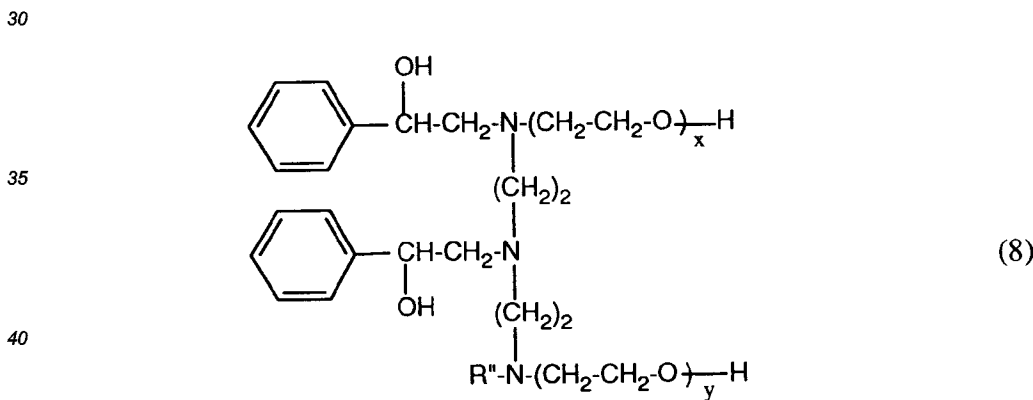
5 Üblicherweise werden in den erfindungsgemäss verwendeten Färbebädern zusätzlich Egalisiermittel, z.B. Verbindungen auf Fettaminbasis wie sie in den nachfolgenden Formeln (6) bis (8) angegeben sind, verwendet, wobei Gemische aus einer anionischen Verbindung der Formel



worin R_5 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium, L_1 Wasserstoff oder ein Rest SO_3M und m_4 und n_4 ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m_4 und n_4 2 bis 14 ist, einer quaternären Verbindung der Formel



worin R'' unabhängig von R_5 die für R_5 angegebene Bedeutung hat, A ein Anion, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 20 bis 50 ist, und einer nichtionogenen Verbindung der Formel



45 worin R'' unabhängig von R_5 die für R_5 angegebene Bedeutung hat und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, besonders bevorzugt sind. Dieses Egalisiermittel ist z.B. aus der EP-A-89004 bekannt.

Das genannte Egalisiermittelgemisch kann mit mindestens einer der Komponenten (I) bis (IV), d.h. mit mindestens einer der Verbindungen der Formeln (1a) bis (1d) gemischt werden und bildet dann ein für das erfindungsgemässe Färbeverfahren geeignetes Färbereihilfsmittel, das einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung darstellt.

50 Diese erfindungsgemässen Färbereihilfsmittel bestehen also vorzugsweise aus dem Gemisch der Verbindungen der Formeln (6), (7) und (8) (nachfolgend M_1 genannt) kombiniert mit mindestens einer Verbindung, vorzugsweise 2 Verbindungen der Formeln (1a) bis (1d) (nachfolgend M_2 genannt).

Im Gemisch M_1 können die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten etwa 5 bis 70 Teile der Verbindung der Formel (6), 15 bis 60 Teile der Verbindung der Formel (7) und 5 bis 60 Teile der Verbindung der Formel (8), bezogen auf 100 Teile M_1 betragen.

55 Werden in M_2 zwei Verbindungen verwendet, so liegen die Gewichtsverhältnisse im Bereich von 20:80 bis 80:20. Bevorzugt enthält M_2 die Verbindungen der Formeln (1a) und (1b), (1a) und (1c) oder (1a) und (1d).

Das erfindungsgemäße Färbemittelgemisch aus M₁ und M₂ enthält diese beiden Komponenten im Gewichtsverhältnis von (0.1-1):1.

Diese Gemische liegen als wässrige oder wässrig-organische Zubereitungen, insbesondere Lösungen (geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Glykole und Glykolläther, wie Butyltriglykol) mit einem Aktivsubstanzgehalt von 25 bis 70 Gewichtsprozent vor.

Die Einsatzmengen dieser wässrigen beziehungsweise wässrig/organischen Zubereitungen liegen im Bereich von 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Fasermaterial.

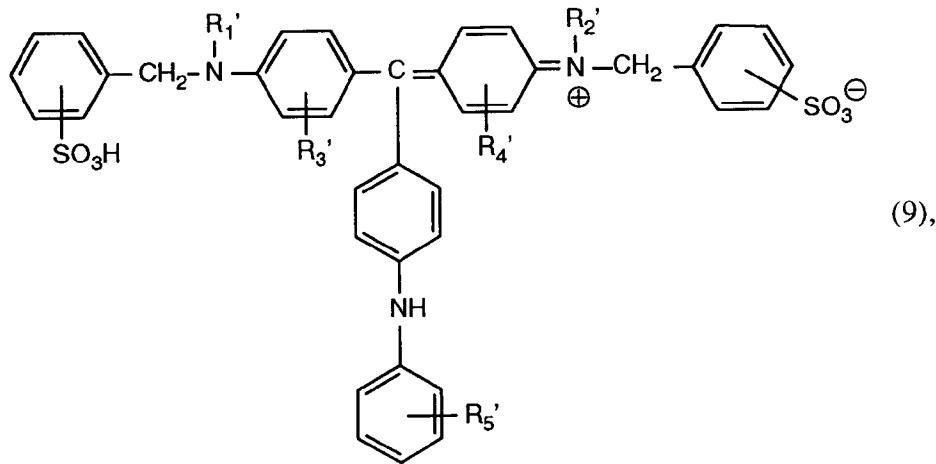
Die verwendbaren anionischen Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören und gegebenenfalls eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten. Insbesondere handelt es sich um Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, schwermetallfreie Monoazo- und Disazofarbstoffe mit je einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren faserreaktiven Gruppen und schwermetallhaltige, namentlich kupfer-, chrom-, nickel- oder kobalthaltige Monoazo-, Disazo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe, insbesondere metallisierte Farbstoffe, die an ein Metallatom zwei Moleküle Azofarbstoff oder ein Molekül Azofarbstoff und ein Molekül Azomethinfarbstoff gebunden enthalten, vor allem solche, die als Liganden Mono- und/oder Disazofarbstoffe und/oder Azomethinfarbstoffe und als zentrales Metallion ein Chrom- oder Kobaltion enthalten, wie auch Anthrachinonfarbstoffe, insbesondere 1-Amino-4-alkylamino-anthrachinon-2-sulfonsäuren beziehungsweise 1,4-Diarylamino- oder 1-Cycloalkylamino-4-arylaminoanthrachinonsulfonsäuren. Unter faserreaktiven Gruppen sind solche Gruppen zu verstehen, die mit dem zu färbenden Polyamidmaterial eine kovalente Bindung eingehen.

Farbstoffe, die eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten, werden in dem erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise in Kombination mit nicht-faserreaktiven Farbstoffen verwendet.

Die Mengen, in denen die Farbstoffe in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,001 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, eines oder mehrerer Farbstoffe als vorteilhaft erwiesen.

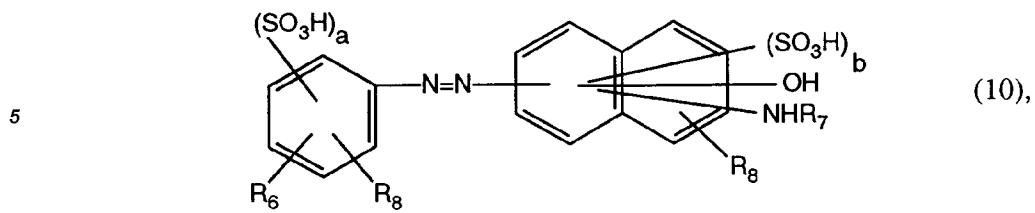
Als anionische Farbstoffe kommen insbesondere solche der folgenden Farbstoffklassen in Betracht:

(a) Triphenylmethanfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen der Formel

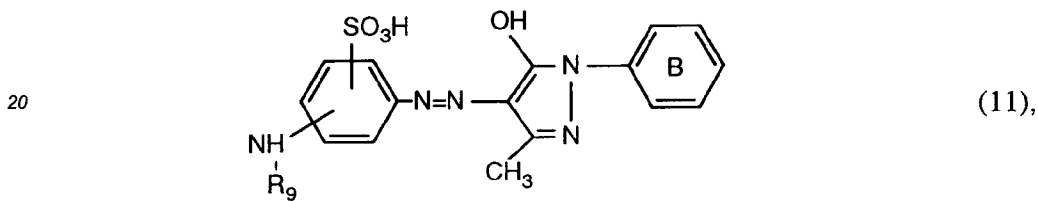


worin R₁' und R₂' unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl,
R₃' und R₄' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R₅' C₁₋₄-Alkyl,
C₁₋₄-Alkoxy oder Wasserstoff ist;

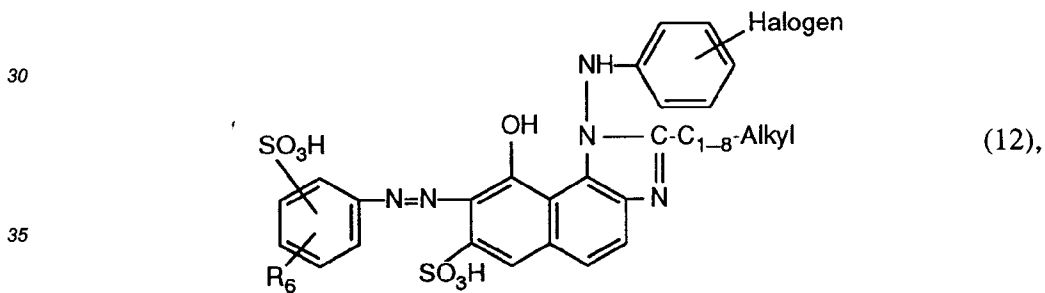
(b) Mono- und Disazofarbstoffe der Formeln



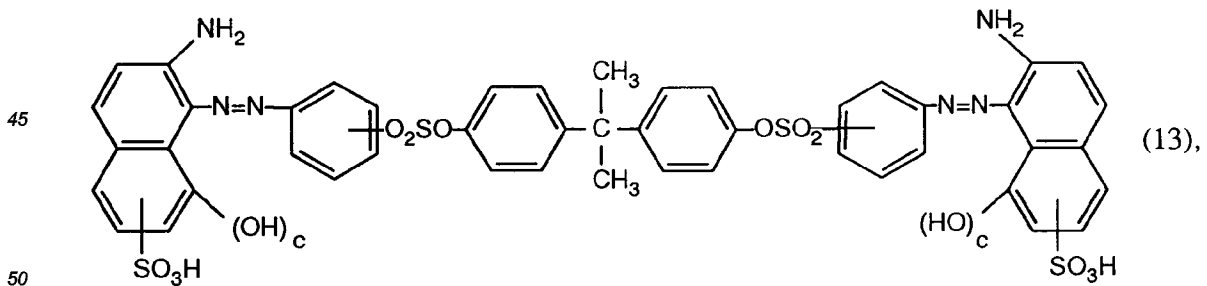
10 worin R_6 eine über die -NH-Gruppe gebundene faserreaktive Gruppe, Benzoylamino, Phenoxy, Chlorphenoxy oder Methylphenoxy,
 R_7 Wasserstoff, Benzoyl, Dichlorphenoxy, Phenyl, C_{1-4} -Alkyl, Phenylsulfonyl, Methylphenylsulfonyl oder
 eine gegebenenfalls über Aminobenzoyl gebundene faserreaktive Gruppe und die Substituenten R_8 un-
 15 abhängig voneinander Wasserstoff oder einen Phenylamino- oder N-Phenyl-N-methyl-amino-sulfonylrest,
 $a = 0$ oder 1 und $b = 0, 1$ oder 2 bedeuten;



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

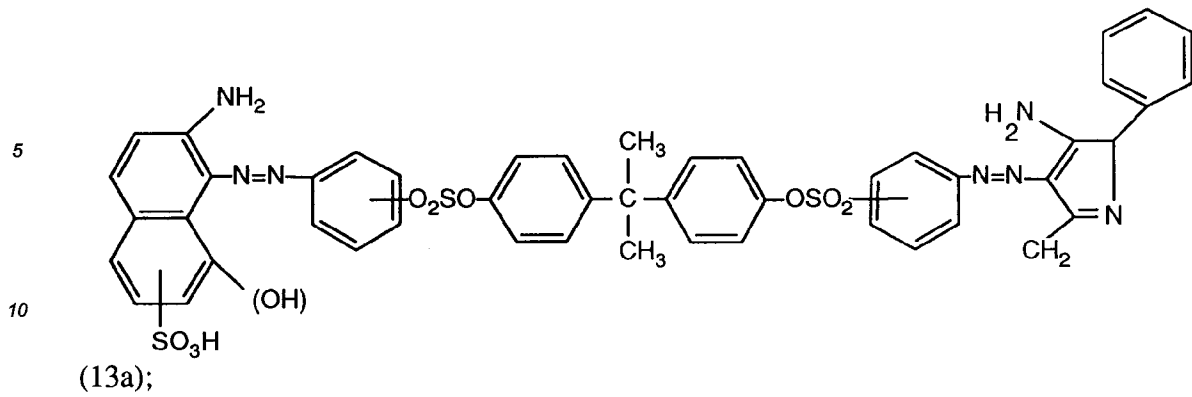


35 worin R_6 die unter Formel (10) angegebene Bedeutung hat;

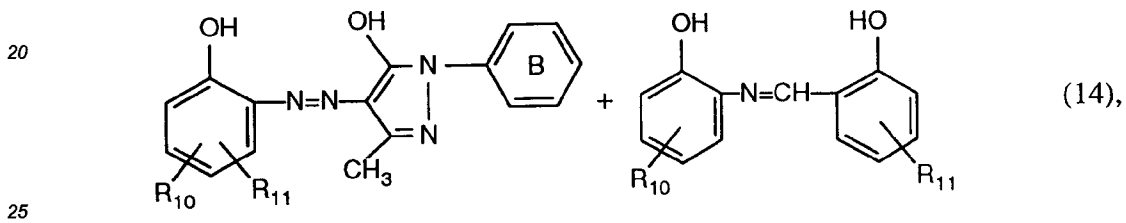


45 worin $c = 0$ oder 1 ist;

50

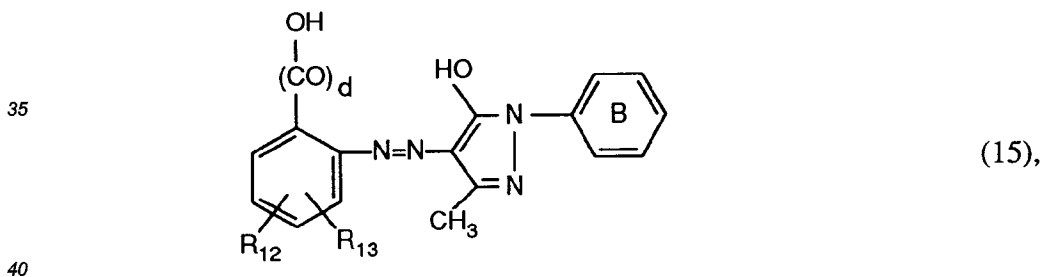


15 (c) 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azo- und Azomethinfarbstoffe der Formel

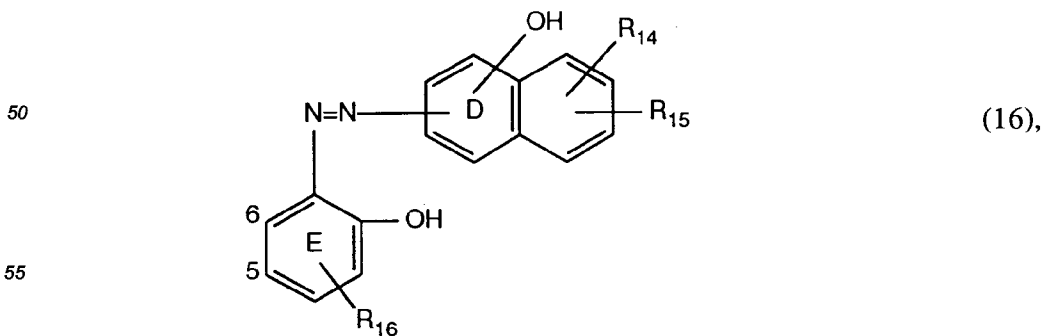


worin R_{10} Wasserstoff, Sulfo oder Phenylazo und R_{11} Wasserstoff oder Nitro ist, und der Phenylring B die unter Formel (11) angegebenen Substituenten enthalten kann;

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



worin der Phenylring B die unter Formel (11) angegebenen Substituenten enthalten kann und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Sulfo, Halogen, C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl und $-SO_2NH_2$ bedeuten und $d = 0$ oder 1 ist;

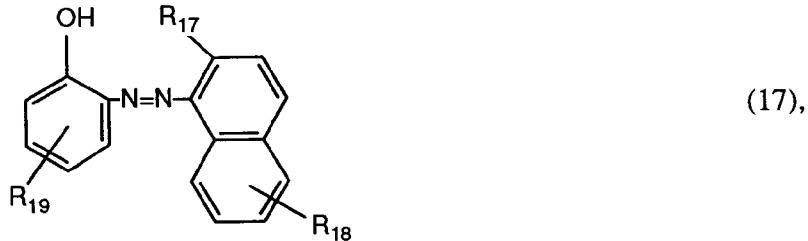


worin R_{14} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkoxy-carbonylamino, Benzoylamino, C_{1-4} -Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Methylphenylsulfonylamino oder Halogen, R_{15} Wasserstoff oder Halogen und R_{16} C_{1-4} -Alkylsulfonyl, C_{1-4} -Alkylaminosulfonyl, Phenylazo, Sulfo oder $-SO_2N_2$ ist, wobei die Hydroxygruppe im Benzring D in o-Stellung zur Azobrücke an den Benzring D gebunden ist, und der Benzring E einen in 5- und 6-Stellung ankondensierten Nitrobenzolring enthalten kann; die symmetrischen 1:2-Kobaltkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln

5

10

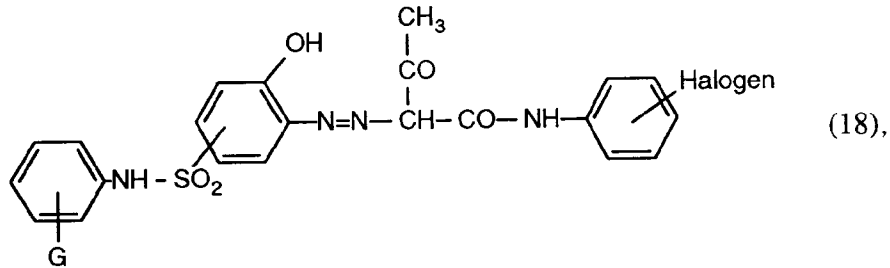
15



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

20

25

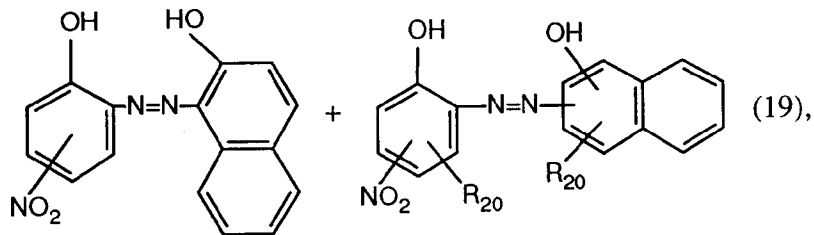


30

worin G $-COOH$ oder $-SO_3H$ bedeutet; die unsymmetrischen 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, wie die 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln

35

40

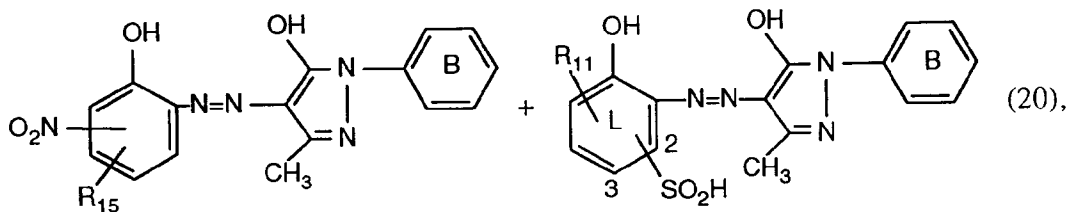


45

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

50

55



worin R_{11} die unter Formel (14) und R_{15} die unter Formel (16) angegebene Bedeutung haben und die Phenylringe B unabhängig voneinander, die unter Formel (11) angegebenen Substituenten enthalten können,

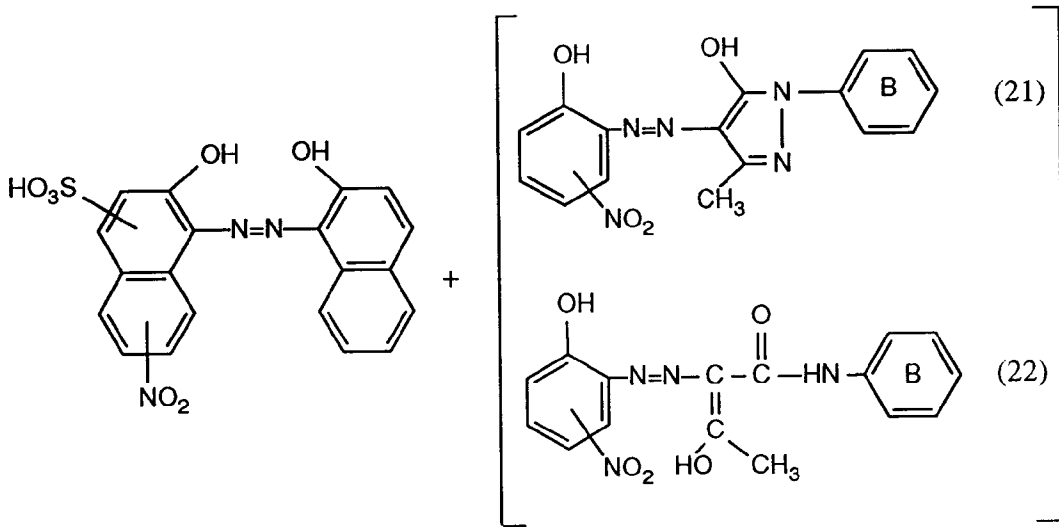
und der Phenylring L einen in 2- und 3-Stellung ankondensierten Benzolring oder anstelle der Sulfo-
 gruppe einen in 2- und 3-Stellung ankondensierten Sulfo-
 benzolring enthalten kann;

5

10

15

20

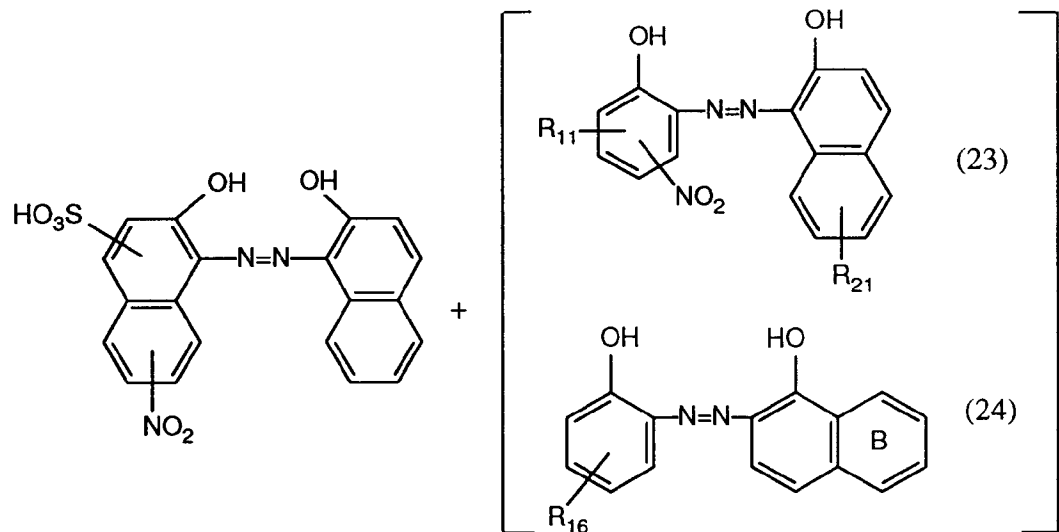


25

30

35

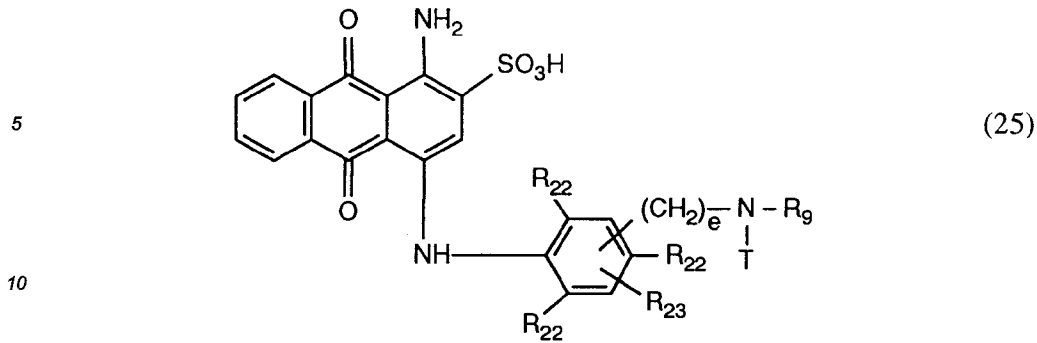
40



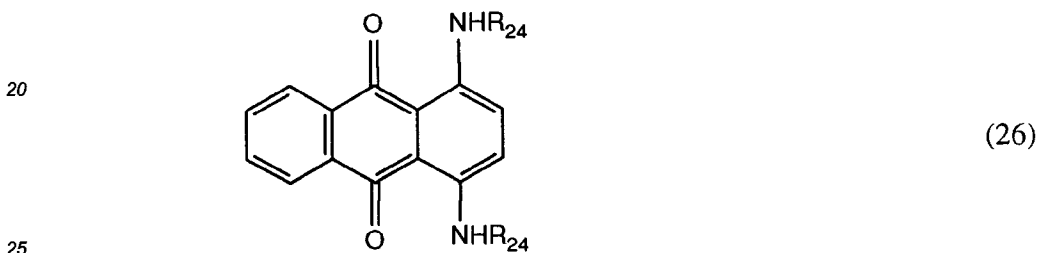
worin der Phenylring B in den Formeln (21), (22) und (24) die unter Formel (11) angegebenen Substituenten
 enthalten kann, R₁₁ die unter Formel (19) angegebene Bedeutung hat, R₂₁ Wasserstoff,
 Methoxycarbonylamino oder Acetylamino ist und R₁₆ die unter Formel (16) angegebenen Bedeutung hat;
 1:2-Chromkomplexfarbstoffe der Azofarbstoffe der Formeln (15) und (16);
 1:2-Chrom-Mischkomplexe der Azofarbstoffe der Formeln (15) und (16);
 (e) Anthrachinonfarbstoffe der Formeln

50

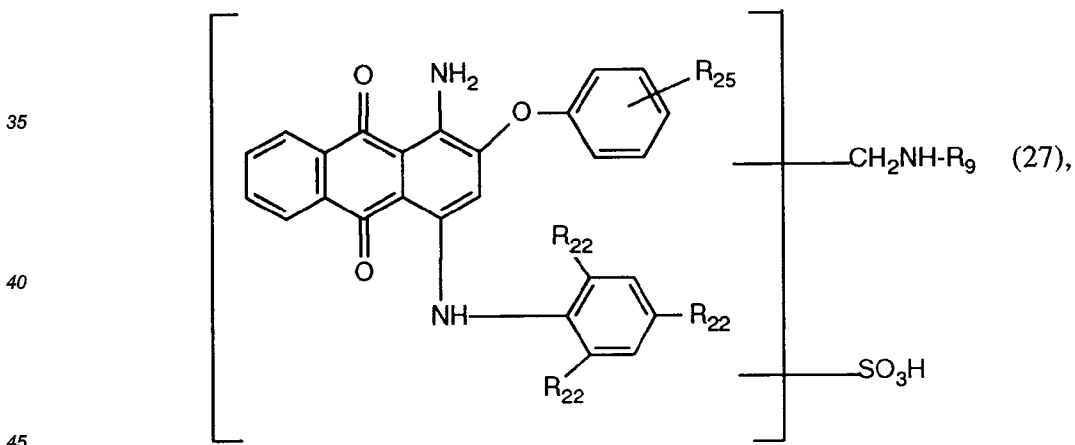
55



15 worin T Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, e = 0 oder 1 ist, und R₉ die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat, R₂₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R₂₃ Wasserstoff oder Sulfo bedeutet;



30 worin die Substituenten R₂₄ unabhängig voneinander Cyclohexyl und den Diphenylätherrest, der durch Sulfo und den Rest -CH₂NH-R₉ substituiert sein kann, bedeuten, wobei R₉ die unter Formel (11) angegebene Bedeutung hat; und



worin R₉ die unter Formel (11) und R₂₂ die unter Formel (25) angegebenen Bedeutungen haben und R₂₅ C₄₋₈-Alkyl ist.

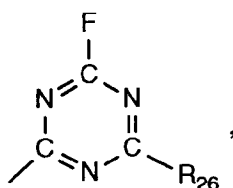
50 Geeignete Faserreaktivgruppen in den angegebenen Formeln sind z.B. solche der aliphatischen Reihe, wie Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichlor- beziehungsweise Mono-, Di- oder Tribromacryloyl oder -methacryloyl, wie -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CHBr, -CO-CBr=CH₂, -CO-CBr=CHBr, -CO-CCl=CH-CH₃, ferner -CO-CCl=CH-COOH, -CO-CH=CCl-COOH, 4-Chlorpropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, β-Sulfatoäthylaminosulfonyl, Vinylsulfonyl, β-Chloräthylsulfonyl, β-Sulfatoäthylsulfonyl, β-Methylsulfonyl-äthylsulfonyl, β-Phenylsulfonyläthylsulfonyl, 2-Fluor-2-Chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutan-carbonyl-1 oder sulfonyl-1,β-(2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1)-acryloyl, α- oder β-Alkyl- oder -Arylsulfonyl-acryloyl, wie α- oder β-Methylsulfonylacryloyl.

Besonders für Wolle geeignete Reaktivreste sind: Chloracetyl, Bromacetyl, α,β-Dichlor- oder α,β-Dibrom-

propionyl, α -Chlor- oder α -Bromacryloyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4,6-Trifluoropyrimidyl-5, 2,4-Dichlor-5-methylsulfonylpyrimidinyl-6, 2-Fluor-4-methyl-5-chlorpyrimidyl-6, 2,4-Difluor-5-methylsulfonylpyrimidinyl-6, 2,4-Difluorotriazinyl-6, sowie Fluotriazinylreste der Formel

5

10



worin R_{26} eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls verätherte Oxy- oder Thio-
gruppe bedeutet, wie z.B. die NH_2 -Gruppe, eine mit C_1 - C_4 -Alkylresten mono- oder disubstituierte Aminogrup-
pe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylmercaptogruppe, Arylamino, insbesondere Phenylamino, oder
mit Methyl, Methoxy, Chlor und vor allem Sulfo substituiertes Phenylamino, Phenoxy, Mono- oder
Disulfophenoxy etc., sowie die entsprechenden Chlortriazinylreste.

15

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

20

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

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

25

Ferner können die Farbstoffmischungen durch Zerstäubungstrocknen der wässrigen Farbstoffmischun-
gen hergestellt werden.

Das Färben erfolgt aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen, die im Kochbereich
der Flotte, d.h. zwischen 95 bis 105°C, insbesondere zwischen 98 und 103°C liegen. Die Färbedauer beträgt
in der Regel 5 bis 25, und insbesondere 10 bis 20 Minuten.

30

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiteren Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:40, vor-
zugsweise von 1:8 bis 1:25.

Das erfindungsgemässe Hilfsmittelgemisch wird zweckmässig der wässrigen Farbstoff-Flotte zugemischt
und gleichzeitig mit dem Farbstoff appliziert. Man kann auch so vorgehen, dass man das Färbegut zuerst mit
dem Hilfsmittelgemisch behandelt und im gleichen Bad nach Zugabe des Farbstoffes färbt. Vorzugsweise geht
man mit dem Fasermaterial in eine Flotte ein, die Säure und das Hilfsmittelgemisch enthält und eine Temperatur
von 20 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 50°C aufweist. Anschliessend wird der Farbstoff oder eine Farbstoffmi-
schung zugegeben und die Temperatur des Färbebades mit einer Aufheizrate von 1 bis 4°C pro Minute erhöht,
um im angegebenen Temperaturbereich von 95 bis 105°C vorzugsweise 10 bis 20 Minuten zu färben. Am Schluss
wird das Bad auf 70 bis 90°C abgekühlt und das gefärbte Material wie üblich gespült und getrocknet, vorzugs-
weise kann das gefärbte Fasermaterial auch ohne Nachzuspülen (zentrifugiert und) getrocknet werden.

35

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

45

Als Polyamidfasermaterialien, die erfindungsgemäss gefärbt werden, kommen solche aus natürlichen Po-
lyamiden, vor allem Wolle, aber auch Mischungen aus Wolle/Polyamid, Wolle/Polyester, Wolle/Cellulose oder
Wolle/Polyacrylnitril, sowie Seide und aus synthetischen Polyamiden, wie Polyamid 6 oder 6.6, in Betracht.
Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen, wie z.B. als loses Ma-
terial, Kammzug, Garn, Gewebe, Gewirke und Stückware oder als Teppich.

50

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren führt zu faser- und flächenequal gefärbten Textilmaterialien aus
natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern. Hauptvorteile des Verfahrens sind die kurze (und damit faser-
schonende) Färbezeit und das vollständige Aufziehen des Farbstoffs auf die Faser, d.h. das Färbebad wird
vollständig ausgezogen (erschöpft) und kann nach entsprechender Einstellung für weitere Färbungen verwen-
det werden. Diese Einstellung betrifft den erforderlichen Farbstoff-, Hilfsmittel- und Salzgehalt, sowie den pH-
Wert und das Volumen des Färbebades.

55

Diese Wiederverwendung von Färbefloten (Färben aus stehenden Bädern) ist für das Färben mit identi-
schen oder auch von Färbebad zu Färbebad verschiedenen Farbstoffen möglich, ohne dass in der jeweils
nachfolgenden Färbung Farbtonverschiebungen und Ausbeuteverluste auftreten.

Das Färben aus stehenden Bädern (Wiederverwendung der bereits aufgeheizten wässrigen Flotten) führt zu erheblichen Zeit- und Energieeinsparungen.

Ein zum erfindungsgemässen Verfahren alternatives Färbeverfahren wird bei Temperaturen unterhalb der Kochtemperatur durchgeführt und benötigt etwas längere Färbezeiten

5 Es handelt sich um ein Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern in wässrigen Färbebädern, die mindestens eine der Komponenten (I) bis (IV), (siehe oben), sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) die Textilmaterialien in wässrige Färbebäder, die neben dem Farbstoff mindestens eine der Komponenten (I) bis (IV) sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel und Säuren enthalten, einbringt und diese Färbebäder auf Temperaturen von 75 bis 90°C aufheizt,

10 (b) das Textilmaterial während 30 bis 90 Minuten bei diesen Temperaturen färbt,

(c) die an Farbstoff erschöpften Färbebäder auf 50 bis 70°C abkühlt und das gefärbte Textilmaterial dann aus den Färbebädern entfernt und fertigstellt.

15 Herstellungsvorschriften (Verbindungen der Formel (1d)):

(A) 51 g (ca. 0,1 Mol) des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol Decylalkohol und 8 Mol Ethylenoxid werden in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit 8,9 g (0,105 Mol) Isopropylisocyanat versetzt. Nach Zugabe eines Katalysatorgemisches aus jeweils 100 µl Dibutylzinnlaurat und Triethylamin wird im Inertgasstrom unter Rühren auf 60° erwärmt. Nach 90 Minuten wird die Umsetzung beendet, indem der Ansatz in 100 ml Petrolether gegossen und das fast farblos ausfallende Produkt abgetrennt wird. Nach Trocknung bei einer Temperatur von 50° im Vakuum wird das leicht ölige Produkt in einer Ausbeute von 56,8 g erhalten.

20 (B) 153 g (ca. 0,3 Mol) des Anlagerungsproduktes aus 1 Mol Decylalkohol und 8 Mol Ethylenoxid werden ohne Lösungsmittel unter Schutzgas vorgelegt und hierzu 30,9 g (0,105 Mol) n-Butylisocyanat unter Rühren zugetropft. Nach Zugabe eines Katalysatorgemisches aus je 100 µl Dibutylzinnlaurat und Triethylamin tritt zunächst eine leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches auf etwa 40° auf. Bei einer Innentemperatur von 60° ist die Umsetzung nach 60 Minuten vollständig abgeschlossen. Schliesslich wird in 100 ml Petrolether (40-80) eingegossen. Nach Trocknen des ausgefallenen, isolierten flüssigen Produktes im Vakuum bei 50° wird eine Ausbeute von 167 g erzielt.

30 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.

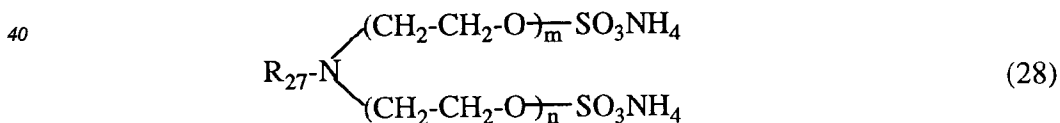
Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Hilfsmittel haben die folgenden Zusammensetzungen:

A-1: C₉-C₁₁-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₄-H

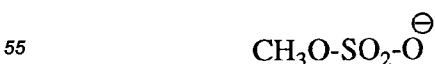
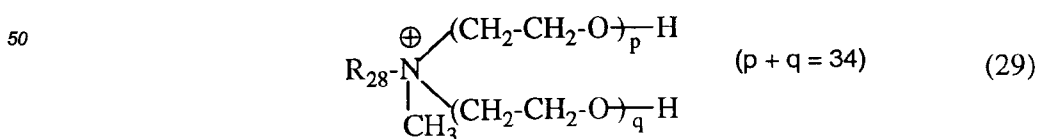
35 A-2: Gemisch aus

- 35 Teilen C₉-C₁₁-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₈-CONH(CH₂)₃CH₃

- 10 Teilen eines Gemisches aus 12,6 Teilen der anionischen Verbindung der Formel



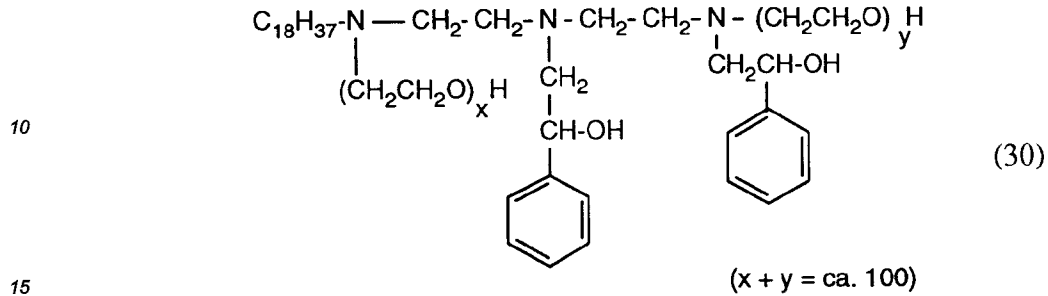
45 (R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8);
21,3 Teilen der quaternären Verbindung der Formel



(R₂₈ = C₂₀₋₂₂-Kohlenwasserstoffrest);

7,7 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;
7,0 Teilen der Verbindung der Formel

5



15

sowie 51,4 Teilen Wasser,

- 20 Teilen Butyltriglykol

20

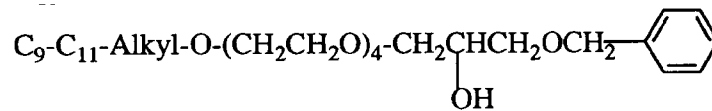
- 35 Teilen Wasser

A-3: C₁₀-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₈-CONHCH(CH₃)₂

A-4: C₁₀-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₈-CONH(CH₂)₃CH₃

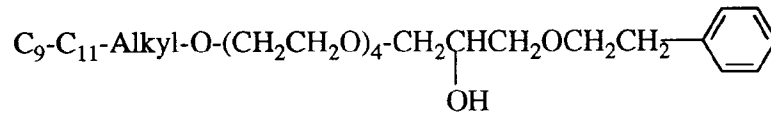
A-5:

25



30

A-6:



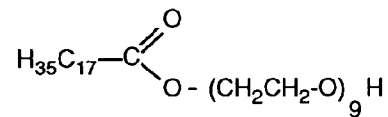
35

A-7: C₁₂-C₁₄-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)_{2,5}CH₂-COOH

A-8: C₁₆-C₁₈-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₉CH₂-COOH

A-9:

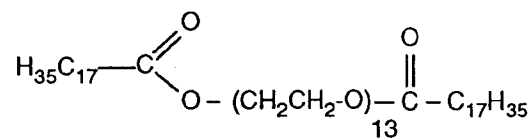
40



45

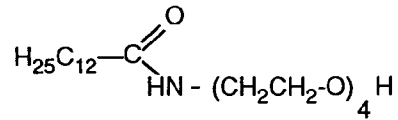
A-10:

50



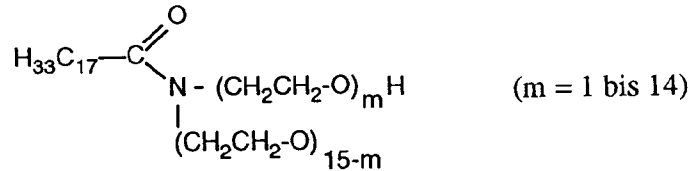
55

A-11:



5

A-12:



10

15

A-13: $\text{R}_{34}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

(R_{34} = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamines)

A-14: $\text{R}_{34}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-\text{SO}_3^-$

(R_{34} = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamines)

20

A-15: $\text{R}_{27}-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

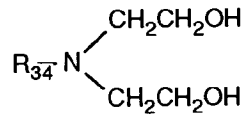
(R_{27} = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamines)

A-16: $\text{R}_{34}-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g\text{H} / \text{Cl}^-$

(R_{34} = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamins, f + g = 15)

A-17:

25

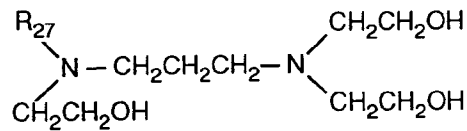


30

(R_{34} = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamins)

A-18:

35

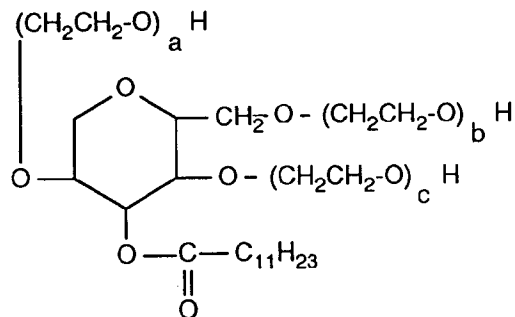


40

(R_{27} = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamines)

A-19:

45

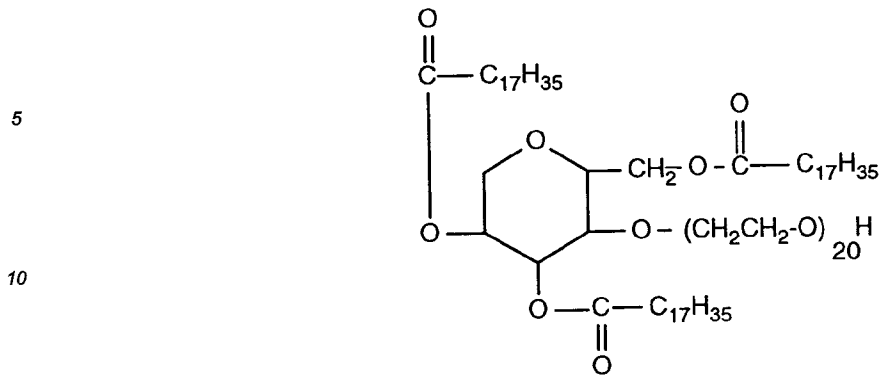


50

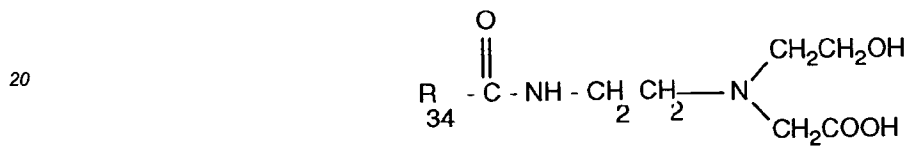
55

(a+b+c=4)

A-20:



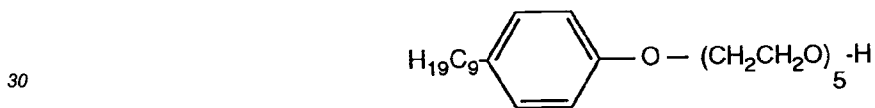
15 A-21:



(R₃₄ = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamins)

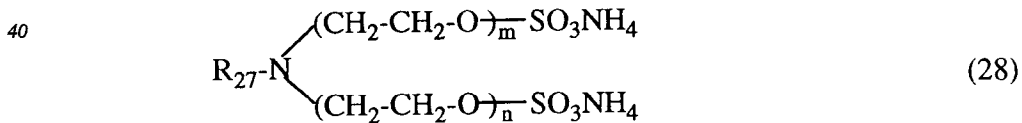
25 A-22: C₉-C₁₁-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₄-(CH(CH₃)CH₂O)₂-H

A-23:

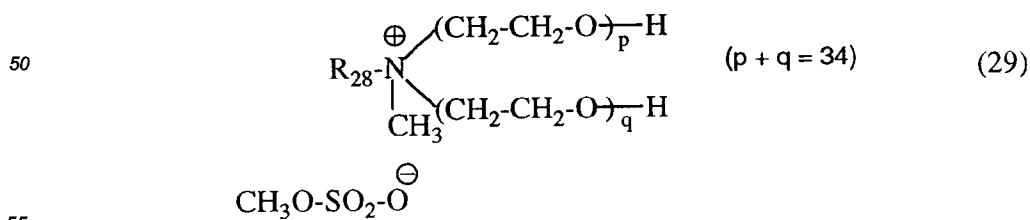


A-24: Gemisch aus

- 35
- 34 Teilen C₉-C₁₁-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₄-H und C₉-C₁₁-Alkyl-O-(CH₂CH₂O)₄-H umgesetzt mit Styroloxyd (Gewichtsverhältnis: 2:1)
 - 10 Teilen eines Gemisches aus 12,6 Teilen der anionischen Verbindung der Formel



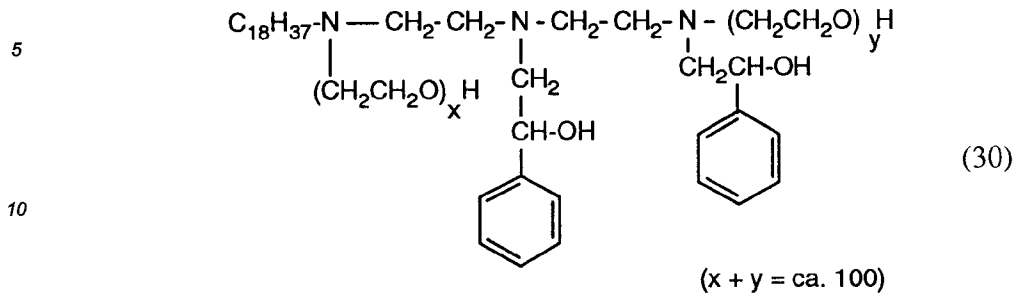
45 (R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8);
21,3 Teilen der quaternären Verbindung der Formel



(R₂₈ = C₂₀₋₂₂-Kohlenwasserstoffrest);

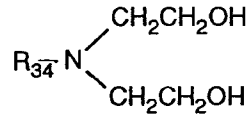
7,7 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;

7,0 Teilen der Verbindung der Formel

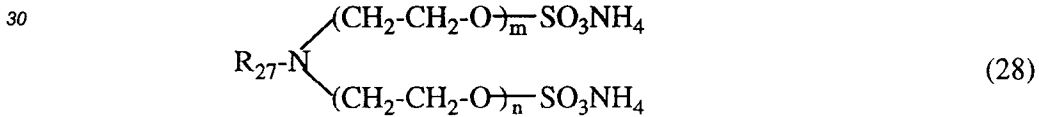


- 15
- sowie 51,4 Teilen Wasser,
- 20 Teilen Butyltriglykol
 - 36 Teilen Wasser
- A-25: Gemisch aus
- 35 Teilen

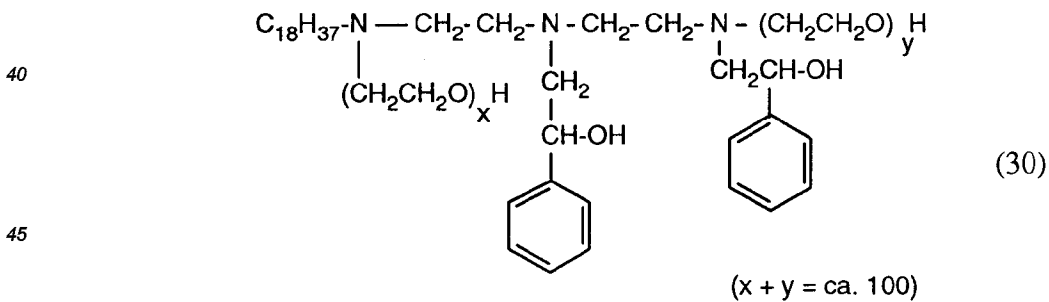
20



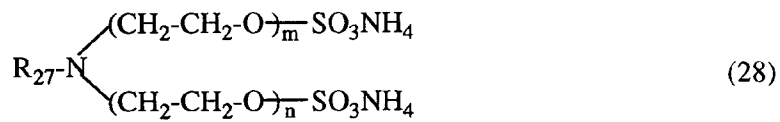
- (R₃₄ = Kohlenwasserstoffrest des Kokosfettamins)
- 10 Teilen



- 35
- (R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8);
- 5 Teilen der Verbindung der Formel



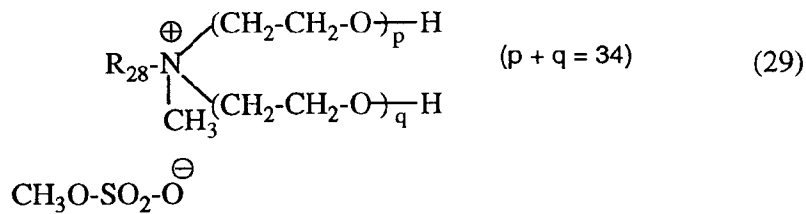
- 50
- 3 Teilen C₁₈H₃₅-O-(CH₂CH₂O)₈₀-H
 - 25 Teilen Butyltriglykol
 - 22 Teilen Wasser
- A-26: Gemisch aus
- 34 Teilen C₁₃-Alkyl-O(CH₂CH₂O)₆H
 - 10 Teilen eines Gemisches aus 12,6 Teilen der anionischen Verbindung der Formel
- 55



5

(R₂₇ = Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, m + n = 8);
 21,3 Teilen der quaternären Verbindung der Formel

10

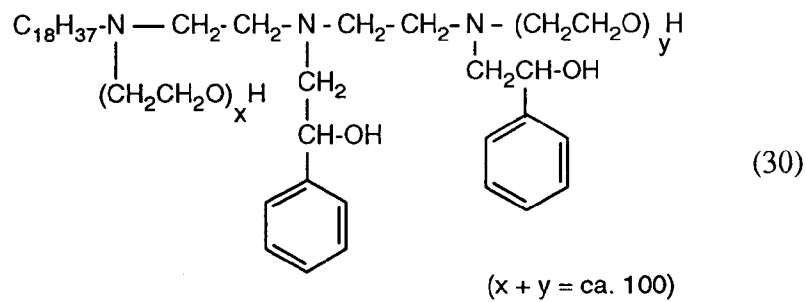


15

(R₂₈ = C₂₀₋₂₂-Kohlenwasserstoffrest);
 7,7 Teilen des Umsetzungsproduktes von Oleylalkohol mit 80 Mol Aethylenoxid;
 7,0 Teilen der Verbindung der Formel

20

25



30

35

sowie 51,4 Teilen Wasser,
 - 20 Teilen Butyltriglykol
 - 36 Teilen Wasser

40

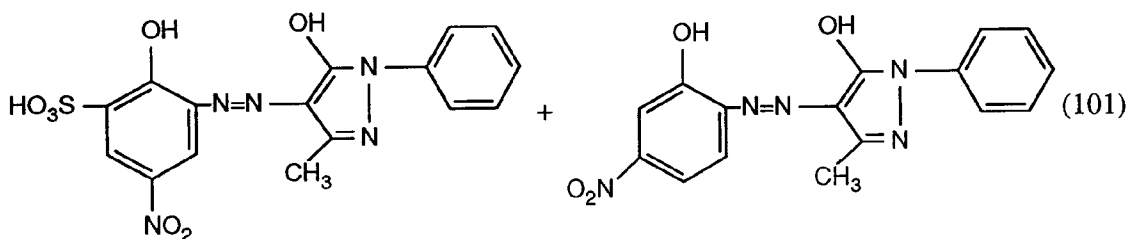
Beispiel 1: 15 g Wollserge werden in einem Laborfärbeapparat während 10 Minuten bei 40°C mit folgender Flotte vorgenetzt:

- 0,1 g eines Netzmittels (Alkylphenylethoxilat)
- 75 mg Hilfsmittel A-1
- 0,1 g Ameisensäure (85 %)
- 165 ml Wasser

45

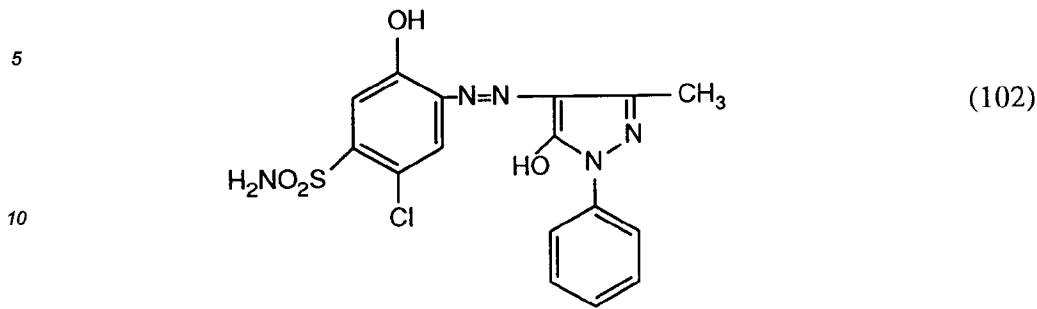
Nach dieser Vorlaufzeit wird der pH-Wert der Flotte überprüft und gegebenenfalls durch Zugabe weiterer Ameisensäure auf einen Wert von 4,5 eingestellt. Es wird dann eine Mischung aus 184 mg des 1:2-Chromkomplexes der Azofarbstoffe der Formeln

50



55

und 41 mg des 1:2-Chromkomplexes des Azofarbstoffs der Formel



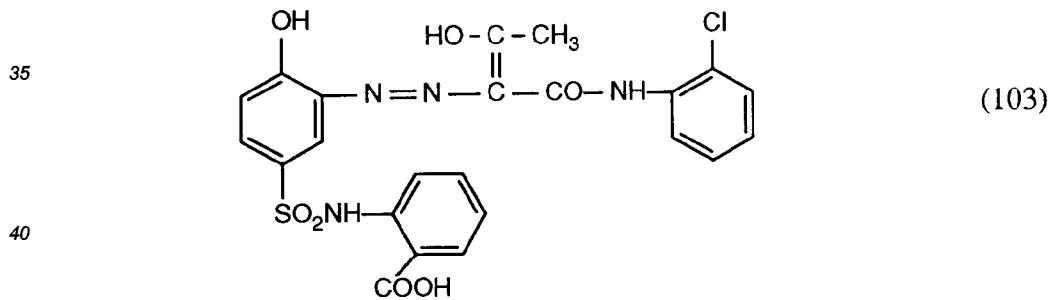
15 die in 10 ml Wasser gelöst ist, in die Flotte gegeben. Nach weiteren 5 Minuten bei 40°C wird die Flotte mit einer Geschwindigkeit von 1°C/Minute auf Kochtemperatur aufgeheizt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Die Flotte ist dann praktisch wasserklar ausgezogen. Nach dem Abkühlen der Flotte auf 70°C wird das gefärbte Wollmaterial aus dem Färbeapparat entnommen und dann wie üblich, z.B. durch Spülen und Trocknen fertiggestellt. Wegen des guten Badeauszugs kann der Spülprozess erheblich verkürzt werden.

20 Man erhält eine egale Rotfärbung mit guten Echtheiten und einer sehr guten Farbtiefe.
Anstelle des Hilfsmittels A-1 kann man auch die gleiche Menge der Hilfsmitteln A-7 bis A-23 einsetzen.

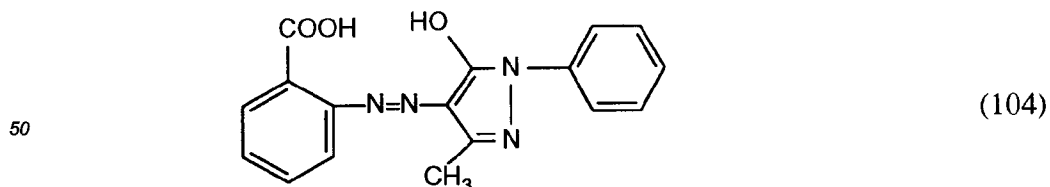
Beispiel 2: 40 kg Wollkammzug werden in einem Kammzugfärbeapparat während 10 Minuten bei 50°C mit folgender Flotte vorgeetzt:

25 120 g eines Netzmittels (Alkylphenylethoxilat)
600 g des Hilfsmittels A-2
400 g Ameisensäure (85 %)
500 l Wasser

30 Anschliessend wird ein Teil der Flotte in einen Ansatzbehälter gepumpt, in den dann 290 g des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffs der Formel



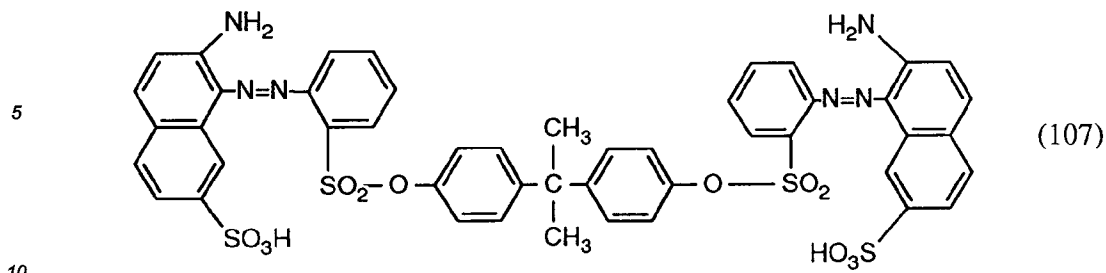
45 630 g des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffs der Formel



eingerührt werden.

55 Nachdem die Farbstoffe vollständig gelöst sind, werden die beiden Flottenteile vereinigt. Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,2. Die Flotte wird dann mit einer Geschwindigkeit von 2°C/Minute auf 98°C aufgeheizt; der Wollkammzug wird 10 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt.

Nach dem Abkühlen der Flotte auf 80°C wird das Färbegut aus dem Färbeapparat entnommen und 5 Minuten



enthält, wird die Färbeflotte noch 5 Minuten bei 50°C gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 1,5°C/Minute auf 95°C aufgeheizt. Der Wollkammzug wird 10 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt.

Nach dem Abkühlen der Flotte wird der Wollkammzug ohne zu spülen zentrifugiert und getrocknet.

Man erhöht eine faser- und flächenegele organgefarbene Färbung mit guten Allgemeinechtheiten. Der Badeauszug ist deutlich besser im Vergleich zu einer vergleichbaren Färbung mit üblichen Hilfsmitteln während 45 Minuten.

Färbungen vergleichbarer Qualität erhält man auch, wenn man anstelle der Ameisensäure 4500 g Essigsäure (80 %) einsetzt.

Anstelle des Hilfsmittels A-2 kann man auch die Hilfsmittel A-3 bis A-6, bzw. A-24 bis A-26 einsetzen.

Beispiel 4: 40 g Wollgewebe werden in einem Zirkulationsfärbeapparat nach der Baumfärbemethode während 10 Minuten bei 50°C mit folgender Flotte vorgezetzt:

0,18 g eines Netzmittels (Alkylphenylethoxilat)

0,6 g des Hilfsmittels A-2

0,6 g Ameisensäure (85 %)

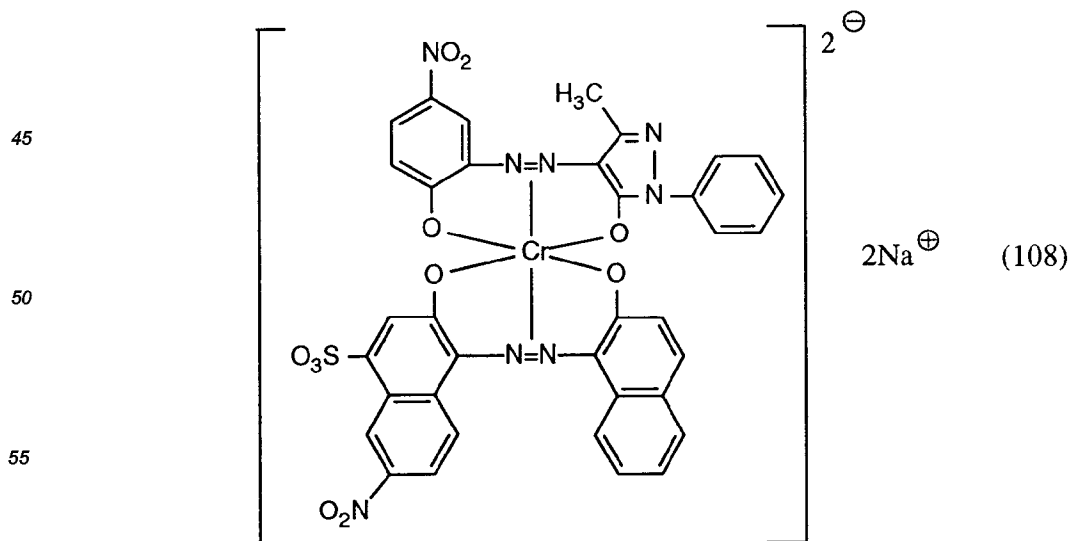
600 ml Wasser

Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,5.

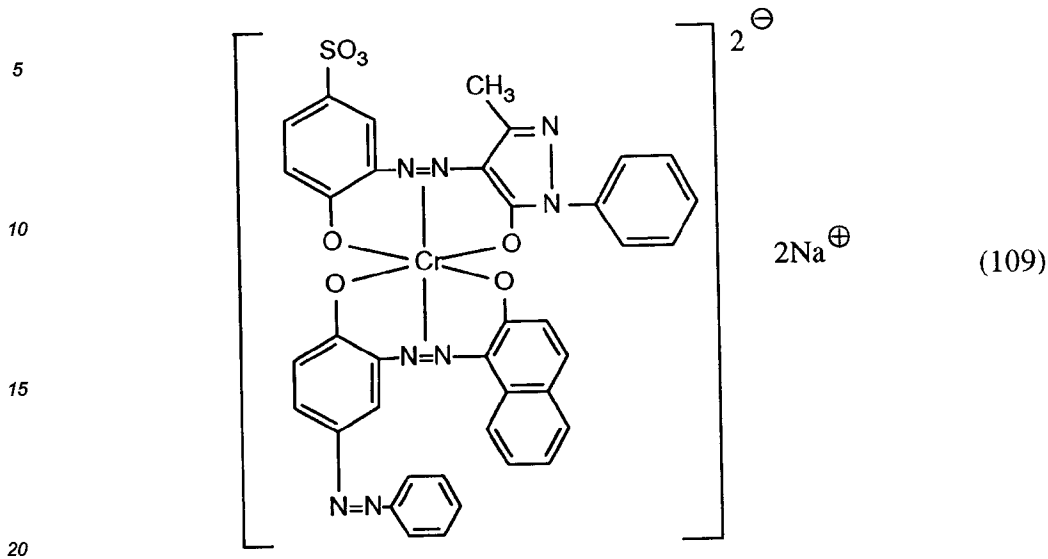
Nach Zugabe von 50 ml einer Lösung, die 0,5 g des Farbstoffgemisches der 1:2-Chromkomplexfarbstoffe gemäß Beispiel 2 enthält, wird die Färbeflotte noch etwa 5 Minuten bei 50°C gehalten. Anschliessend wird die Flotte mit einer Aufheizrate von 1°C/Minute auf 98°C aufgeheizt und das Wollgewebe 10 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Die Flotte wird dann auf 70°C abgekühlt; das egal gelb gefärbte Material wird aus der Flotte entnommen und ohne zu spülen getrocknet.

Der ausgezogenen Flotte werden dann erneut die oben angegebenen Mengen an Netz- und Egalisiermittel zugesetzt und es werden wiederum 40 g Wollgewebe in die Flotte eingebracht; der pH-Wert der Flotte beträgt nach dem Auffüllen mit Wasser auf 600 ml und nach Abkühlen auf 50°C 4,5.

Nach Zugabe von 50 ml einer wässrigen Lösung, die 0,56 g eines Gemisches aus den 1:2-Chromkomplexfarbstoffen der Formeln

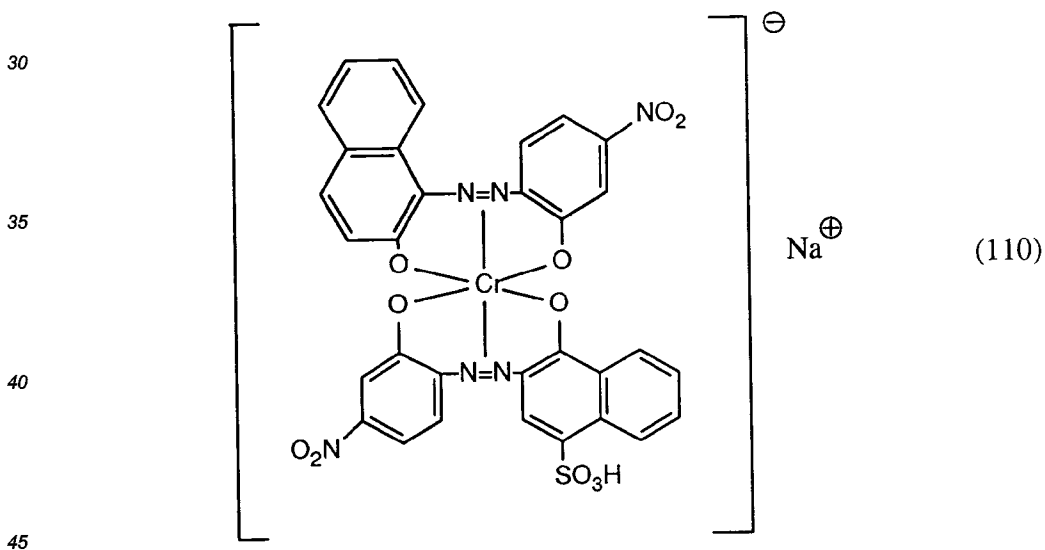


und



(Gewichtsverhältnis 2:1) enthält, wird die Färbeflotte noch etwa 5 Minuten bei 50°C gehalten. Anschliessend wird mit einer Aufheizrate von 1°C/Minute auf 98 °C aufgeheizt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben angegeben. Man erhöht ein egal braun gefärbtes Wollgewebe.

Weitere Färbungen, jeweils ausgehend von einem ausgezogenen Bad wie beschrieben, werden mit einem Färbebad, das 0,68 g des 1:2-Chromkomplexfarbstoffes der Formel



enthält und dann wieder mit einem Färbebad, das 0,56 g des Farbstoffgemisches aus den Farbstoffen der Formeln (108) und (109) enthält, durchgeführt. Man erhält marineblaue beziehungsweise braune Färbungen.

Die fünfte Färbung im selben Bad wird dann wiederum mit 0,5 g des Farbstoffgemisches der 1:2-Chromkomplexfarbstoffe gemäss Beispiel 2 durchgeführt.

Man erhält in allen Fällen faser- und flächenegele Färbungen mit guten Echtheiten. Vergleichbare Färbungen mit konventionellen Hilfsmitteln können nicht durchgeführt werden, da der Badauszug nicht vollständig erfolgt.

Der Badauszug bei den oben genannten Färbungen führt zu wasserklaren Bädern; es wird damit möglich, nicht nur mit dem gleichen Farbstoff, sondern auch mit Farbstoffen anderer Farbnuancen Färbungen aus dem jeweils gleichen (ausgezogenen) Bad auszuführen. Farbabweichungen des gefärbten Materials gegenüber entsprechenden Färbungen aus jeweils neuen Färbebädern werden nicht beobachtet.

Beispiel 5: 10 g Wollgewebe werden in einem Becherfärbeapparat während 10 Minuten bei 50°C mit folgender Flotte vorbehandelt:

- 0,1 g Natriumacetat
- 0,5 g Natriumsulfat (wasserfrei)
- 5 0,25 g Essigssäure (80 %)
- 0,15 g des Hilfsmittels A-1
- 100 ml Wasser

Der pH-Wert der Flotte beträgt 4,5.

10 Nach Zugabe von 30 ml einer Lösung, die 0,05 g des Farbstoffgemisches gemäss Beispiel 2 und 0,3 g des Farbstoffgemisches gemäss Beispiel 1 enthält, wird die Flotte noch 10 Minuten bei 50°C gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 1°C/Minute auf 90°C aufgeheizt. Das Gewebe wird dann 45 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Nach dem Abkühlen der Flotte auf 70°C wird das gefärbte Wollgewebe aus der Flotte entfernt und durch Spülen, Zentrifugieren und Trocknen fertiggestellt.

15 Man erhält eine faser- und flächenegele Rotfärbung, die mit üblichen Hilfsmittel erst nach einer Färbezeit von mindestens 45 Minuten und bei einer Färbetemperatur von 98°C erreicht werden kann. Ferner ist der Ausziehgrad der Flotte bei obiger 90°C-Färbung deutlich besser als bei der genannten Färbung bei 98°C.

Ausgezeichnete Färbungen erhält man ebenfalls, wenn man eine Flotte verwendet, die anstelle der Essigsäure 0,15 g Ameisensäure und 1,5 % des Egalisiermittels A-2 enthält. Der pH-Wert dieser Flotte beträgt ebenfalls 4,5.

20 Verwendet man anstelle der Hilfsmittel A-1 und A-2 in den Beispielen 1 bis 5 äquivalente Mengen der Hilfsmittel A-3 bis A-26, erhält man ebenfalls ausgezeichnete Färbungen.

25 Patentansprüche

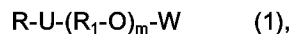
1. Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern in wässrigen Färbebädern, die mindestens ein Tensid, sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man

30 (a) die Textilmaterialien in wässrige Färbebäder, die neben dem Farbstoff mindestens ein Tensid, sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel und Säuren enthalten, einbringt und diese Färbebäder auf Kochtemperatur aufheizt,

(b) das Textilmaterial kurzzeitig bei dieser Temperatur färbt,

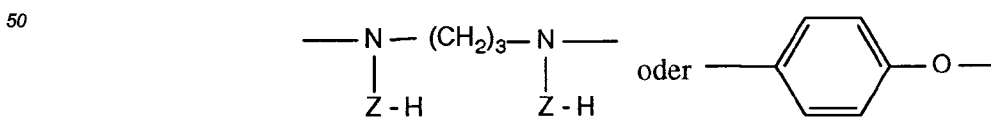
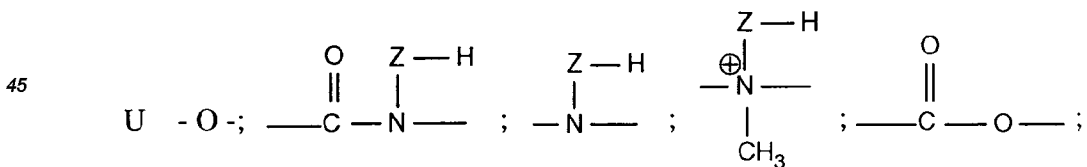
35 (c) die an Farbstoff erschöpften Färbebäder auf Temperaturen von 50 bis 90°C abkühlt und das gefärbte Textilmaterial dann aus den Färbebädern entfernt und fertigstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid eine der Komponenten (I) der allgemeinen Formel



40 worin

R ein aliphatischer Rest von 4 bis 24 Kohlenstoffatomen,



55 ist, worin Z eine direkte Bindung oder (R₁-O)_r und r eine Zahl von 1 bis 80 ist,

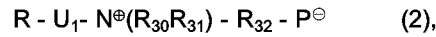
R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

W Wasserstoff, C₁-C₄Alkyl gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Hydroxy, Isocyanato, Phenyl, Benzylloxymethylen und Phenethylloxymethylen, Carboxy

oder ein Rest - CONH - R₂ ist, worin R₂ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wobei wenn U ein quaternäres Stickstoffatom enthält, W Sulfat, CH₃SO₄⁻ oder ein Halogenanion ist, m eine Zahl von 1 bis 80 ist und (R₁ - O)_m für m gleiche oder verschiedene Reste (R₁ - O) steht,

5

oder (II) der allgemeinen Formel



worin

R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen;

U₁ eine direkte Bindung oder ein Rest CO - NH - (CH₂)₁₋₃ ;

10

R₃₀, R₃₁ und R₃₂ voneinander unabhängig C₁-C₄Alkyl das gegebenenfalls mit Hydroxy substituiert ist und P COO oder SO₃ ist,

oder (III) der allgemeinen Formel



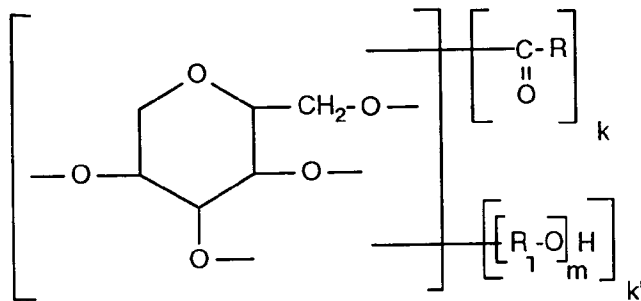
worin R, U₁, R₃₀, R₃₂ die für die Formel (2) angegebene Bedeutung haben und P₁ COOM oder SO₃M ist, wobei M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium bedeutet,

15

oder (IV) der allgemeinen Formel

20

25



(4),

30

worin

R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

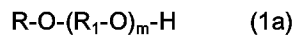
die Summe k + k' = 4, wobei k = 1, 2 oder 3 und

m eine Zahl von 1 bis 80 bedeutet,

35

ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



40

ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und m eine Zahl von 1 bis 80, vorzugsweise von 2 bis 50 ist und (R₁-O)_m für m gleiche oder verschiedene Reste (R₁-O) steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel

45



50

ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, X₁ Wasserstoff oder Phenyl, X₂ Wasserstoff oder Phenyl, wobei X₁ und X₂ voneinander verschieden sind, und m₁ eine Zahl von 2 bis 80, vorzugsweise von 4 bis 50 ist.

55

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



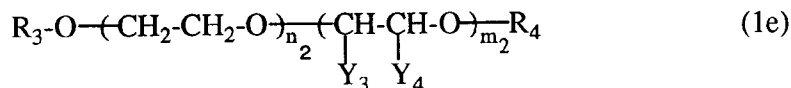
5 ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, einer der Reste Y₁ oder Y₂ Benzoyloxymethylen oder Phenethyloxymethylen und der andere Wasserstoff, und m₁ eine Zahl von 2 bis 80, vorzugsweise von 4 bis 50 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



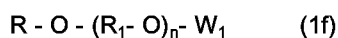
10 ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₂ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 2 bis 60, vorzugsweise von 4 bis 20 ist und (R₁-O)_n für n gleiche oder verschiedene Reste (R₁-O) steht.

15 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



20 ist, worin R₃ C₉ bis C₁₄-Alkyl, R₄ Wasserstoff oder ein C₁-C₄Alkylisocyanatrest, einer der Reste Y₃ oder Y₄ Methyl und der andere Wasserstoff, m₂ eine ganze Zahl von 0 bis 8 und n₂ eine ganze Zahl von 4 bis 10 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



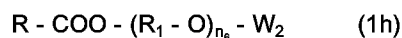
30 ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, W₁ C₁-C₄Alkyl und n eine Zahl von 2 bis 60, vorzugsweise 4 bis 20 ist.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



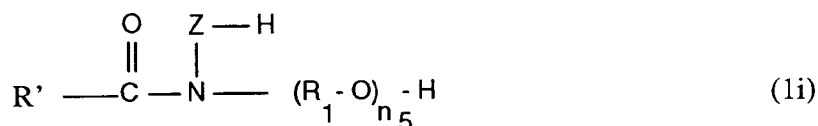
35 ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und n₁ eine Zahl von 2 bis 20 ist.

40 10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



ist, worin R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, W₂ Wasserstoff oder der Rest OC-R und n₆ eine Zahl von 6 bis 30 ist.

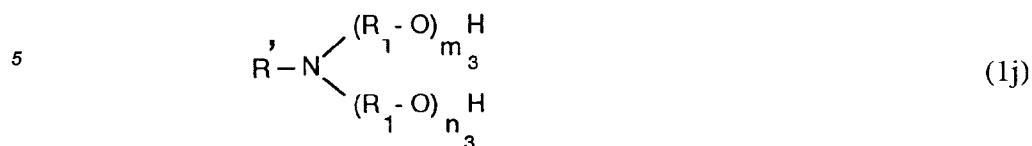
45 11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



50 ist, worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, Z eine direkte Bindung oder (R₁-O)_r, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, n₅ eine Zahl von 4 bis 20 und r₁ eine Zahl von 4 bis 20 ist.

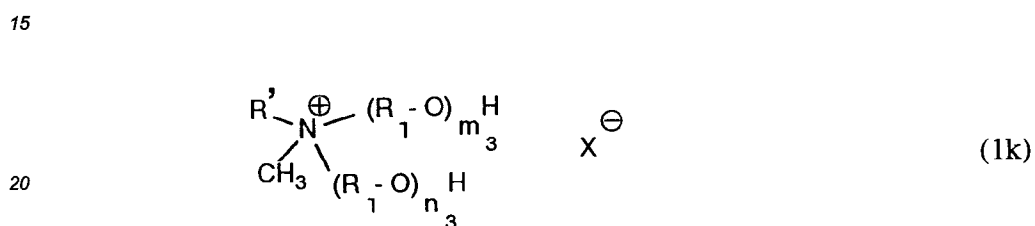
12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der For-

mel



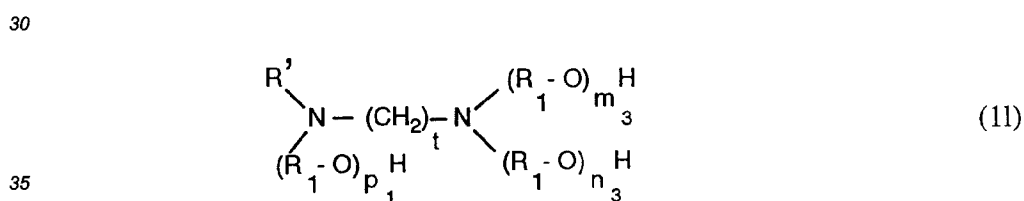
10 ist, worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ 2 bis 21 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



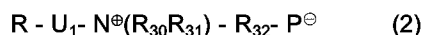
25 ist, worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ 2 bis 21 ist und X ein Anion aus der Gruppe Halogenide, Sulfate oder Alkylsulfate ist.

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (I) eine Verbindung der Formel



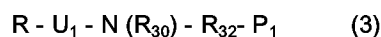
40 ist, worin R' ein aliphatischer Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₃ eine Zahl von 1 bis 20, n₃ eine Zahl von 1 bis 20, p₁ eine Zahl von 1 bis 20 und die Summe m₃ + n₃ + p₁ 3 bis 22 und t eine Zahl von 2 bis 4 ist.

15. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (II) eine Verbindung der Formel



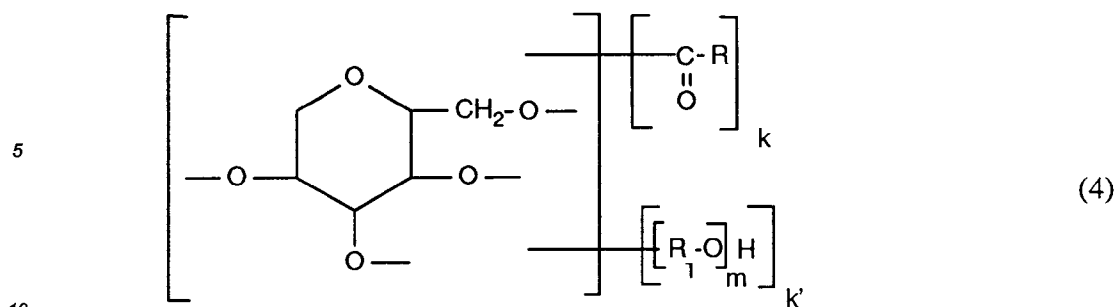
45 ist, worin
 R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen;
 U₁ eine direkte Bindung oder ein Rest CO - NH - (CH₂)₁₋₃;
 R₃₀, R₃₁ und R₃₂ voneinander unabhängig C₁-C₄Alkyl das gegebenenfalls mit Hydroxy substituiert ist und P COO oder SO₃ ist.

- 50 16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (III) eine Verbindung der Formel



ist, worin R, U₁, R₃₀, R₃₂ die in Anspruch 15 angegebene Bedeutung haben und P₁ COOH oder SO₃H ist.

- 55 17. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (IV) eine Verbindung der Formel



ist, worin

R ein aliphatischer Rest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R₁ Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

die Summe k + k' = 4, wobei k = 1, 2 oder 3 und

m eine Zahl von 1 bis 80 ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Hilfsmittel Egalisiermittel, Entschäumer, Netzmittel, Lösungsmittel und/oder Emulgatoren sowie anorganische Salze und die Säuren Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder niedermolekulare organische Säuren, insbesondere Ameisensäure sind.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man anionische Farbstoffe, insbesondere Sulfonsäuregruppen enthaltende Farbstoffe einsetzt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man metallfreie Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe oder vorzugsweise Metallkomplexfarbstoffe einsetzt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Textilmaterialien in Färbebäder von 20 bis 70°C, insbesondere 40 bis 50°C einbringt und dann auf Kochtemperatur aufheizt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Färbebäder auf Temperaturen von 95 bis 105°C, vorzugsweise 98 bis 103°C aufheizt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Färbebäder mit einer Aufheizrate von 1 bis 4°C/Minute aufheizt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Textilmaterialien während 5 bis 25, vorzugsweise während 10 bis 20 Minuten färbt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die an Farbstoff erschöpften Färbebäder auf 70 bis 90°C abkühlt.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die gefärbten Textilmaterialien nach der Entnahme aus den Färbebädern spült und nachbehandelt.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die gefärbten Textilmaterialien nach der Entnahme aus den Färbebädern ohne nachzuspülen trocknet.
28. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die erschöpften Färbebäder nach entsprechender Einstellung für eine weitere Färbung wiederverwendet.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die erschöpften Färbebäder auf den erforderlichen Farbstoff-, Hilfsmittel und Salzgehalt, sowie den pH-Wert und das Volumen einstellt.
30. Verfahren zum Färben von Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern in wässrigen Färbebädern, die mindestens eine der Komponenten (I), (II), (III) oder (IV) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) die Textilmaterialien in wässrige Färbebäder, die neben dem Farbstoff mindestens eine der Komponenten (I), (II), (III) und (IV), sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel und Säuren enthalten, einbringt

und diese Färbebäder auf Temperaturen von 75 bis 90°C aufheizt,
(b) das Textilmaterial während 30 bis 90 Minuten bei diesen Temperaturen färbt,
(c) die an Farbstoff erschöpften Färbebäder auf 50 bis 70°C abkühlt und das gefärbte Textilmaterial dann aus den Färbebädern entfernt und fertigstellt.

5

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Wollmaterialien, insbesondere Wollgewebe, lose Wolle oder Kammzug färbt.

10

32. Wässrige Färbereihilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Gemisch aus den Verbindungen der Formeln (6), (7) und (8) und mindestens eine, vorzugsweise zwei der Verbindungen der Formeln (1a) bis (1d) enthalten.

15

33. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 31 gefärbten Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0057
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 378 048 (CIBA) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 57 * ---	1-8, 10-33	D06P1/607 D06P1/613 D06P1/645 D06P1/647 D06P1/62
D,A	EP-A-0 406 168 (CIBA) * Beispiele 2,6 * ---	1-8, 10-33	
D,A	EP-A-0 312 493 (CIBA) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 48 * ---	1-8, 10-33	
D,A	EP-A-0 089 004 (CIBA) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 35 * ---	1-8, 10-33	
A	CH-A-524 720 (SANDOZ) * Abbildung I * ---	1-8, 10-33	
A	FR-A-1 402 357 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 52 - Seite 2, Zeile 4 * ---	1-8, 10-33	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 140 470 (SANDOZ) * Zusammenfassung * ---	1-8, 10-33	D06P
A	FR-A-2 378 893 (AZIENDE COLORI NAZIOLANI AFFINI ACNA S. P. A.) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 5 * --- -/--	1-8, 10-33	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemerit DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 28 APRIL 1993	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst aus 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	

EPO FORM 1503 (03.92) (P0403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0057
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS Bd. 103, Nr. 1, Januar 1983, BRADFORD GB Seiten 32 - 37 RIVA, CEGARRA 'The influence of amphoteric products on the affinity of wool for acid dyes.' * Seite 2; Abbildung 2 * ---	1-8, 10-33	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPI Week 7927, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-49729B & JP-A-54 064 193 (MITSUBISHI RAYON KK) 23. Mai 1979 * Zusammenfassung * ---	1-8, 10-33	
A	WO-A-8 807 602 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 9 * ---	1-8, 10-33	
A	EP-A-0 059 383 (DAINIPPON PHARMACEUTICAL CO., LTD.) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 12 * ---	1-8, 10-33	
A	'THE MERCK INDEX.' 1983, MERCK & CO., INC, RAHWAY, N. J., U. S. A. * Seite 1095, Absatz 7455 * * Seite 1250, Absatz 8578 * ---	1-8, 10-33	
A	GB-A-2 005 663 (BAYER) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 29 * ---	1-8, 10-33	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 APRIL 1993	Prüfer DELZANT J-F.
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (01.82) (P0600)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0057
Seite 3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	<p>AMERICAN DYESTUFF REPORTER Bd. 65, Nr. 11, November 1976, NEW YORK US Seiten 33 - 34 61 WOOD 'Chelating agents in dyeing.' * Seite 33; Abbildung 2 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8, 10-33	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanart DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 28 APRIL 1993	Prüfer DELZANT J-F.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung F : Zwischenliteratur</p>		<p>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</p> <p>..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 1503 03.82 (P0600)