

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 916 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

25.11.1998 Patentblatt 1998/48(51) Int Cl.⁶: **D06P 1/52, D06P 5/08**(21) Anmeldenummer: **98810430.3**(22) Anmeldetag: **12.05.1998**

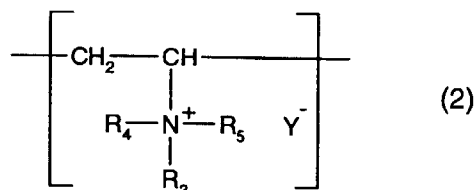
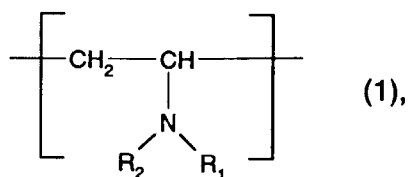
(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

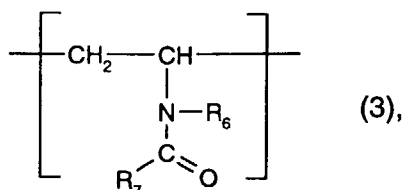
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)**(72) Erfinder: **Ouziel, Philippe
68130 Altkirch (FR)**(30) Priorität: **20.05.1997 CH 1171/97**(54) **Verfahren zur Behandlung von gefärbten, natürlichen oder synthetischen
Polyamidfasermaterialien**

(57) Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichem oder synthetischem Polyamidfasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)



und



worin

die Variablen die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen haben.

Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten ohne Beeinflussung der Nuance und der Lichtechtheit und eine verbesserte Ozonetchtheit aus.

EP 0 879 916 A2

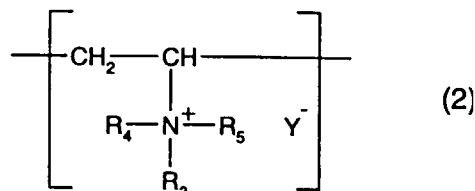
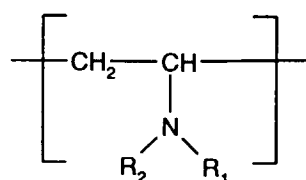
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien zur Verbesserung der Echtheiten.

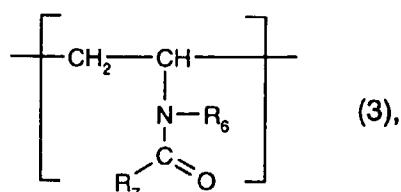
Färbungen und Drucke mit Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nassechtheiten, besonders Wasch- und Wassechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Polyamidfaser gebunden ist, kann durch wiederholte Waschoptionen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man an den Färbeprozess eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten anschliesst. Die bekannten Fixiermittel weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechtheit auf. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von insbesondere mit anionischen Farbstoffen gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass man die Nassechtheiten von beispielsweise Färbungen anionischer Farbstoffe auf Polyamidfasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit bestimmten Homo- oder Copolymeren unterzieht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)

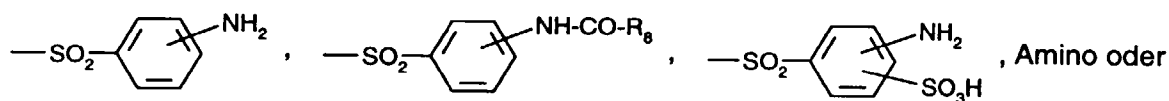


und



worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C_1 - C_{12} -Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest $-\text{CONH}(\text{alk})-\text{T}$, N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylcarbamoyl,



einen Rest $-\text{NHR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$, $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+ \text{Y}^-$ oder $-\text{COO}(\text{alk})-\text{T}$ substituiert ist, sind, (alk) einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeutet,

T für Wasserstoff oder für einen Rest $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$, $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+$ Y^- steht,

R_8 und R_9 C_1 - C_6 -Alkyl und

Y^- ein Anion sind,

R_5 Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als C_1 - C_{12} -Alkylrest angegebenen Bedeutungen hat und

R_7 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso- oder sec.-Butylsulfonyl, geradkettiges Pentylsulfonyl oder Hexylsulfonyl, vorzugsweise Methylsulfonyl oder Äthylsulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als Phenyl sind unsubstituiert oder beispielsweise durch Halogen, wie z.B. Chlor oder Brom; Hydroxy; Sulfamoyl; Carbamoyl; Sulfo; Carboxy; C_1 - C_4 -Alkyl, wie z.B. Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl; C_1 - C_4 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy; Amino oder C_2 - C_7 -Alkanoylamino, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino, insbesondere Acetylamino, substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylring unsubstituiert.

Die angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_2 - C_7 -Alkanoylamino gelten auch für die nachfolgend aufgeführten, entsprechend substituierten Benzoyl- und Phenylsulfonylreste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 .

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als Benzoyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy; C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_7 -Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Benzoylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino, substituiert. Insbesondere ist der Benzoylrest unsubstituiert.

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als Phenylsulfonyl sind unsubstituiert oder im Phenylring beispielsweise durch Halogen, Hydroxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfo, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_7 -Alkanoylamino substituiert. Vorzugsweise ist der Phenylsulfonylrest unsubstituiert oder im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino substituiert.

Als C_1 - C_{12} -Alkyl kommen für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl in Betracht, wobei diese Alkylreste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der zuvor genannten Substituenten tragen können. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 als C_1 - C_{12} -Alkyl sind unabhängig voneinander bevorzugt ein gegebenenfalls wie zuvor genannt substituiertes C_1 - C_6 -Alkylrest und besonders bevorzugt ein gegebenfalls wie zuvor genannt substituiertes C_1 - C_4 -Alkylrest. Für R_5 ist der C_1 - C_4 -Alkylrest bevorzugt unsubstituiert. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als C_1 - C_4 -Alkylrest wie zuvor genannt substituiert.

R_7 als C_1 - C_4 -Alkyl ist beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, bevorzugt Methyl oder Äthyl und besonders bevorzugt Methyl.

R_8 und R_9 C_1 - C_6 -Alkyl sind unabhängig voneinander beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl oder Hexyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Äthyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

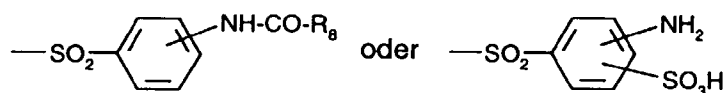
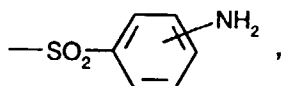
Bei Y^- kann es sich um ein beliebiges Anion wie beispielsweise Sulfat oder Halogenid handeln. Bevorzugt steht Y^- für ein Halogenidanion, beispielsweise für das Bromidion Br^- oder insbesondere für das Chloridion Cl^- .

Bei (alk) C_1 - C_{10} -Alkylen handelt es sich beispielsweise um Methylen, Äthylen oder um geradkettiges oder verzweigtes Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen oder Decylen. Der Rest (alk) steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen, z.B. für Methylen, 1,1- oder 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder geradkettiges oder verzweigtes Butylen, Pentylen oder Hexylen, und besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkylen.

T bedeutet Wasserstoff oder einen Rest $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$, $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+$ Y^- , worin für R_9 und Y^- jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Bevorzugt steht T für Wasserstoff oder einen Rest $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ oder $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+$ Y^- , worin R_9 Methyl oder Äthyl und Y ein Halogenidanion bedeuten. Besonders bevorzugt bedeutet T einen Rest $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ oder $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+$ Y^- , worin R_9 Methyl oder Äthyl, insbesondere Methyl, und Y^- das Bromid- oder Chloridanion bedeuten.

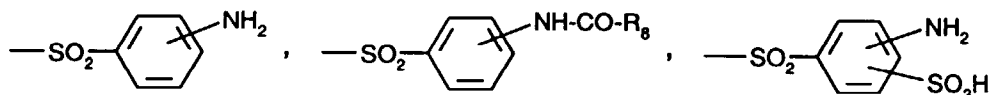
Bedeutet die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 im Phenylring durch Amino oder C_2 - C_7 -Alkanoylamino substituiertes Phenylsulfonyl, so ist die Aminogruppe oder die C_2 - C_7 -Alkanoylamino-Gruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sulfogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden.

Bedeutet die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 durch



substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, so ist die Aminogruppe oder die -NH-CO-R₈-Gruppe z.B. in o- oder m-Stellung zur Sulfogruppe und bevorzugt in p-Stellung zur Sulfogruppe gebunden, wobei für R₈ die zuvor genannten Bedeutungen und

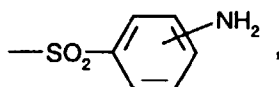
Bevorzugungen gelten.
Bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder C₂-C₄-Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₆-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest



Amino oder einen Rest -NHR₉,

-N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y⁻ oder -COO-(alk)-T substituiert ist, worin
(alk) C₁-C₄-Alkylen bedeutet,
T die zuvor angegebene Bedeutung hat,
R₈ und R₉ C₁-C₄-Alkyl und
Y⁻ ein Halogenidanion sind.

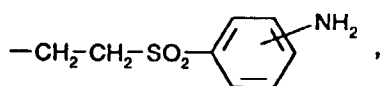
Besonders bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Acetylamino oder Propionylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest -CONH-(CH₂)₁₋₃-T,



Amino oder einen Rest

-NHR₉, -N(R₉)₂, -N(R₉)₃⁺ Y⁻ oder -COO-(CH₂)₁₋₃-T substituiert ist, worin
T die zuvor angegebene Bedeutung hat,
R₉ Methyl oder Aethyl und
Y⁻ ein Halogenidanion sind.

Ganz besonders bevorzugt bedeuten R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl,



(R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl,

Y⁻(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



worin

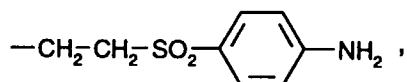
T Wasserstoff, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺ Y⁻,

R₉ Methyl oder Aethyl,

R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

Y ein Bromid- oder Chloridanion sind.

Besonders wichtig sind für R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je die Bedeutungen Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻, worin

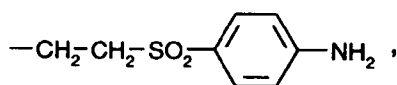
Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

Ganz besonders wichtig für R₂ und R₄ ist die Bedeutung Wasserstoff.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben R₁, R₃ und R₆ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen und bedeuten nicht Wasserstoff.

R₅ ist bevorzugt Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl.

Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind Homo- oder Copolymere, worin R₁, R₃ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻ bedeuten,

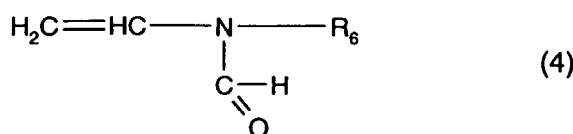
Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist,
 R₂ und R₄ Wasserstoff bedeuten und
 R₅ Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl ist.

Für das erfindungsgemässe Verfahren sind Homo- oder Copolymere bevorzugt, welche wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) enthalten, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und Y⁻ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin die Bedeutungen von R₁, R₃ und R₆ identisch sind, und R₂ und R₄ identische Bedeutungen haben, können hergestellt werden, z.B. indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere polymerisiert, anschliessend hydrolysiert und die freien Aminogruppen des erhaltenen Homo- oder Copolymers einer Alkylierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid R₁-X₁ und gegebenenfalls R₂-X₂ und R₅-X₅, worin R₁, R₂ und R₅ jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und X₁, X₂ und X₅ unabhängig voneinander je ein Halogenidanion, vorzugsweise je das Bromid- oder Chloridion, darstellen, unterwirft. Anstelle der Alkylierungsreaktion mit einem geeigneten Alkylhalogenid kommt auch die Umsetzung der Aminogruppen des Homo- oder Copolymers mit einem geeigneten Epoxid oder mit einer doppelbindungshaltigen ungesättigten Verbindung in Frage.

Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formeln (1), (2) und (3), worin R₂, R₄, R₅ und R₇ Wasserstoff sind und die Bedeutungen von R₁, R₃ und R₆ identisch sind, können vorteilhaft auch hergestellt werden, indem man eine geeignete Vinylformamido-Verbindung, die z.B. der Formel (4)



entspricht und worin R₆ die zuvor angegebene Bedeutung hat, polymerisiert und anschliessend sauer oder alkalisch hydrolysiert.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren um ein Copolymer, so kommen z.B. die folgenden copolymerisierbaren Monomere in Frage: Allylamin- oder Diallylamin-Derivate wie z.B. Diallylamin, N-Methyldiallylamin, N-Ethyldiallylamin, N,N-Dimethyldiallylamoniumchlorid; Monomere mit Carboxylfunktion, z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinyllessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β-Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure, α-Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure, β-Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure oder Allylbernsteinsäure; oder stickstoffhaltige und nicht-ionische Comonomere, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C₁-C₂₂-Alkylvinylketon, C₁-C₂₂-Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy-C₂-C₄-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₂-alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid, (C₁-C₄)-Alkoxy-(meth)acrylate, oder N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₁-C₄-alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C₂-C₄-Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₂-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid oder N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₄-alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

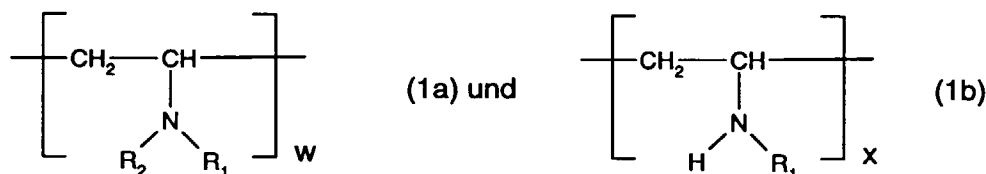
Besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Acrylsäure,

Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-(meth)acrylamid.

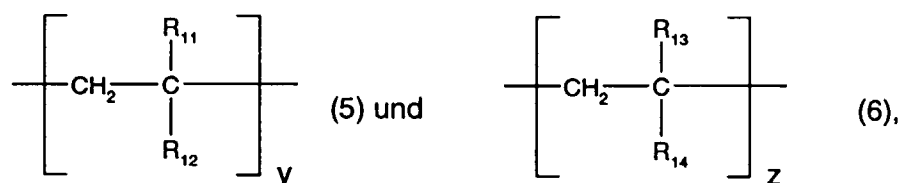
Ganz besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-(meth)acrylamid.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

(i) Homo- oder Copolymere enthaltend 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)



und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)



worin

R₁ und R₂ die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

R₁₁ und R₁₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und

R₁₂ und R₁₄ unabhängig voneinander je 2-Pyrrolidon-1-yl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, Imidazol-1-yl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH(CH₃) oder -CO-N(CH₃)₂ sind und

w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z} \quad \text{die Bedingung, } Q = 0,05 \text{ bis } 1 \text{ gilt.}$$

Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (1a), (1b), (5) und (6).

Bevorzugt bedeuten R₁ und R₂ in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl, (R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl, Y-(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



worin

T Wasserstoff, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ oder $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+ \text{Y}^-$,
 R_9 Methyl oder Aethyl,
 R_{10} Wasserstoff oder Methyl und
 Y^- ein Bromid- oder Chloridanion sind.

Besonders bevorzugt bedeuten R_1 und R_2 in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren unabhängig voneinander je Wasserstoff, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{1-2}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Y}^-$, worin

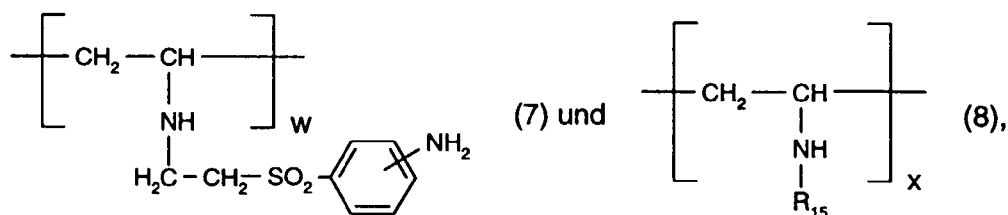
Y ein Bromid- oder Chloridanion ist.

Ganz besonders bevorzugt haben R_1 und R_2 in den zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymeren identische Bedeutungen.

In einer wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymere 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, $Q = 0,2$ bis 1, gilt.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die zuvor unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymere 40 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 60 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, $Q = 0,4$ bis 1, gilt.

Bedeutet w der unter (i) näher bezeichneten Homo- oder Copolymere die Zahl 0, so sind Copolymere bevorzugt, die 20 bis 80 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (1b) und 80 bis 20 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthalten, wobei für den Quotienten Q die Bedingung, $Q = 0,2$ bis 0,8, gilt.
(ii) Homo- oder Copolymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)



worin

R_{15} Phenyl oder gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl bedeutet;
bevorzugt Copolymere enthaltend 1 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), worin
 R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander je die zuvor unter (i) genannten Bedeutungen haben und
 w , x , y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei
für den Quotienten

$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z} \text{ die Bedingung gilt, } Q = 0,01 \text{ bis } 0,5.$$

Der Quotient Q ist definiert durch das Verhältniss der Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) zu der Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer. Die Gesamtzahl aller Struktureinheiten im Copolymer ergibt sich aus der Summe der Struktureinheiten der Formeln (7), (8), (5) und (6).

Bevorzugt enthalten die zuvor unter (ii) näher bezeichneten Homo- oder Copolymere 1 bis 25 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 75 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6), wobei für den Quotienten Q die Bedingung, $Q = 0,01$ bis $0,25$, gilt.

Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere als Fixiermittel verwendet werden.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 1 000 bis 500 000 und insbesondere 5 000 bis 200 000 auf.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Homo- oder Copolymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten der Formel (7) enthalten. Die erfindungsgemässen Polymere können wie zuvor beschrieben hergestellt werden.

Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere bzw. der erfindungsgemässen Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (7), erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z.B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Schliesst sich an die Polymerisation ein Hydrolyseschritt an, so erfolgt dieser unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen. Im Fall einer sauren Hydrolyse erhält man vorwiegend Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (2), worin R_5 Wasserstoff bedeutet.

Das erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, eingesetzt.

Die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemässe Verfahren aus, indem man zunächst das Polyamidfasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Polyamidfasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden. Die Nachfixierung erfolgt in der Regel in frischer Flotte. Sie ist aber auch direkt im Färbebad durchführbar, sofern das Färbebad am Ende weitgehend ausgezogen und noch genügend sauer ist. Im Anschluss an die Fixierung wird in der Regel mit Wasser kurz kalt gespült.

Als Polyamidfasermaterial kommt natürliches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Wolle oder Seide, oder synthetisches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, oder Fasermischungen wie z.B. Wolle/Cellulose- oder Polyamid/Cellulose-Mischfasern oder Polyamid/Wolle-Mischfasern in Betracht.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

Die Färbungen erfolgen beispielsweise mit anionischen Farbstoffen, wobei alle üblichen anionischen Farbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Acid Dyes" oder in den Patentschriften US-A-5,725,606, US-A-5,691,459, US-A-5,650,497, US-A-5,630,851, US-A-5,527,889, US-A-5,234,467, US-A-5,131,919, US-A-5,094,665, US-A-5,092,905 und US-A-2,844,597 beschrieben sind, in Frage kommen.

Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Formazanfarbstoffe.

Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

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

Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe können weitere Zusätze, wie z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

Das Färben des Polyamidfasermaterials mit anionischen Farbstoffen kann gemäss den für diese Farbstoffe üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisierungsmittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

Die Mengen, in denen anionische Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

Vorzugsweise erfolgt das Färben mit anionischen Farbstoffen bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere 4 bis 7. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 70 bis 110°C, insbesondere 80 bis 105°C.

Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:5 bis 1:40.

Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 80°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 10 bis 60 Minuten betragen und vorzugsweise 15 bis 40 Minuten betragen, wobei auch für dunkle Farbtöne, wie z.B. Schwarzfärbungen 15 Minuten bei 75°C ausreichend sind. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 5 bis 7 und insbesondere bei 4,5 bis 6.

Die Flotte kann ausser dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

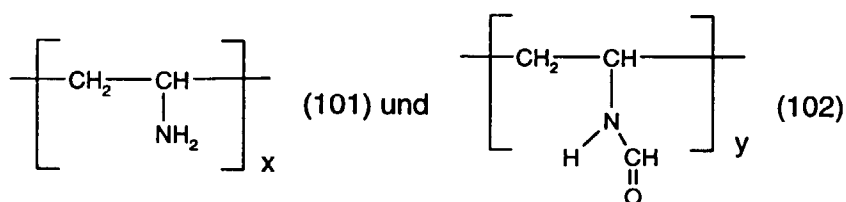
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen oder Drucke von Farbstoffen, z.B. anionischen Farbstoffen, auf Polyamidfasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Ozonechtheit und der Nassechtheiten, wie z.B. der Wasch- und Wasserechtheiten und insbesondere der Chlorechtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechnen negativ beeinflusst werden. Ausserdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung. Auf bedrucktem Polyamidfasermaterial wird die Anschmutzung des Weissfonds verhindert.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

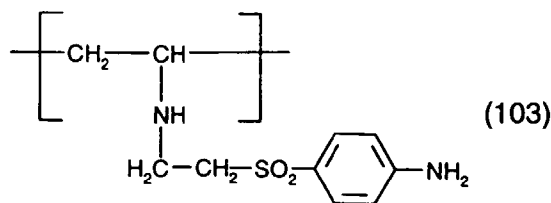
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: 60 Teile Vinylformamid und 60 Teile entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,8 Teilen Natriumpersulfat in 12 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 6 Stunden bei 75°C nachpolymerisieren. Dann wird eine Lösung aus 83 Teilen 37%ige Salzsäure in 90 Teilen Wasser zugegeben und 4 Stunden lang bei ca. 80°C geheizt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



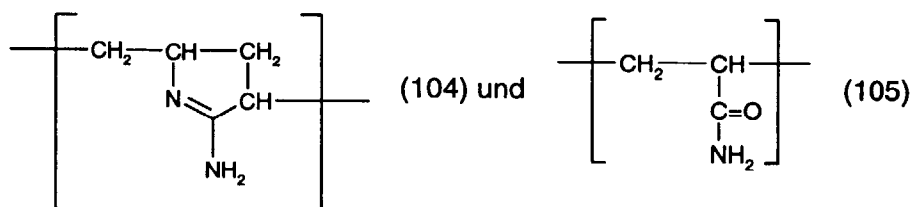
enthält, wobei der Wert Q (x/x+y) etwa 0,8 beträgt.

Beispiel 2: 135 Teile einer 17,5%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid und 2,4 Teilen Vinylsulfonyl-4-aminobenzol wird 2 Stunden bei ca. 70°C erhitzt. Nach Einstellung des pH auf 6 und eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



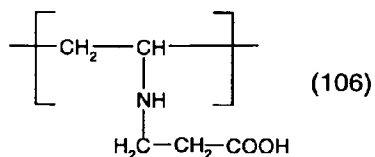
enthält und eine Viskosität von 2530 cP aufweist.

Beispiel 3: 21,3 Teile Vinylformamid, 15,9 Teile Acrylnitril, 15,9 Teile einer 30%igen Acrylamidlösung und 145 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,45 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschließend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 29,5 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



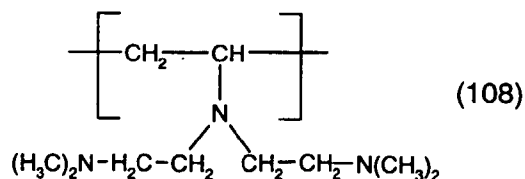
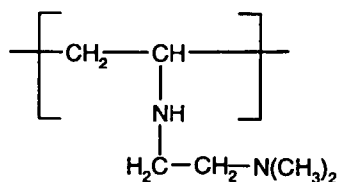
enthält.

Beispiel 4: 14,2 Teile Vinylformamid, 11,4 Teile 3-(N-Vinylformamido)propionsäureethylester und 50 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 70°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 0,5 Teilen Azo-bis(amidinopropan)hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 6 Stunden bei 70°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe einer Lösung aus 27 Teilen 37%ige Salzsäure in 40 Teilen Wasser wird noch 4 Stunden bei ca. 80°C erhitzt. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und



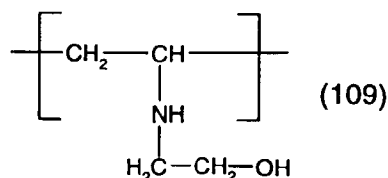
enthält.

Beispiel 5: 111 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,2 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung aus 58 Teilen 1-Chlor-2-dimethylaminoethanhydrochlorid und 75 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert, die Salze fitriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),



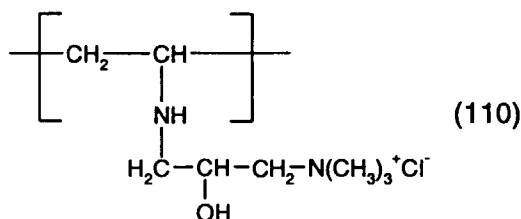
enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 6: 150 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid wird auf 80°C geheizt. Anschliessend tropft man innerhalb von 3 Stunden 23,3 Teile Chlorethanol zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 5 Stunden bei ca. 85°C wird der pH-Wert auf 2,5 gestellt. Die Lösung wird aufkonzentriert und das Polymer in Aceton gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und



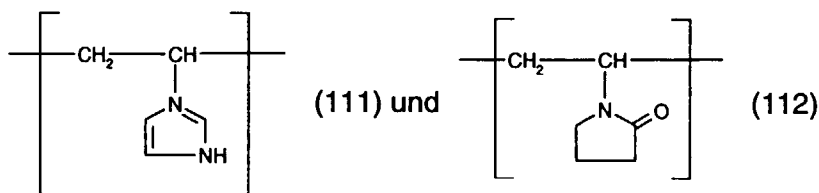
enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 7: 100 Teile einer 18%igen Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%) werden mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gestellt. Anschliessend tropft man bei ca. 75°C innerhalb von 1 Stunde eine Lösung aus 42,6 Teilen 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid in 42,6 Teilen Wasser zu. Während der Zugabe wird der pH bei ca. 9,5 gehalten. Nach 4 Stunden bei ca. 80°C wird einen pH-Wert auf 2 gestellt. Die Lösung wird teilweise aufkonzentriert und das Polymer in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101) und



enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

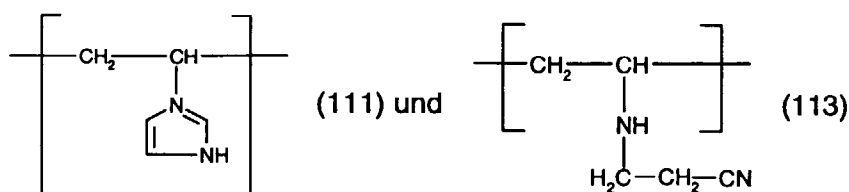
Beispiel 8: 25,6 Teile Vinylformamid, 20 Teile Vinylpyrrolidon, 16,9 Teile Vinylimidazol und 238 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 1,6 Teilen Azo-bis(aminopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 53 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 4 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 20%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101),



enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

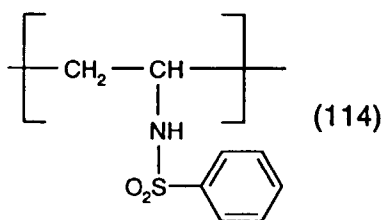
Beispiel 9: 40 Teile 3-(N-vinylformamido)-propionitril, 10,1 Teile Vinylimidazol und 82 Teile Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und unter Stickstoff auf ca. 80°C aufgeheizt.

Dann wird eine Lösung von 0,95 Teilen Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 Teilen Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Nach Zugabe von 42,3 Teilen 37%ige Salzsäure wird noch 5 Stunden bei ca. 95°C erhitzt. Das Polymer wird in Ethanol gefällt. Anschliessend wird eine 33%ige wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



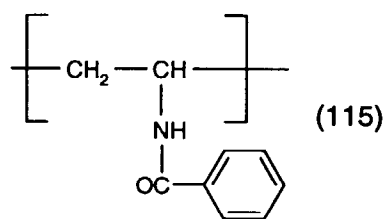
enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 10: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 3,6 Teilen Benzolsulfochlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



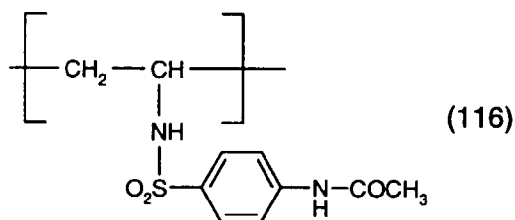
enthält.

Beispiel 11: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 8,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,1 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 45 Teilen Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 2,8 Teilen Benzoylchlorid in 11 Teilen Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine trübe, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



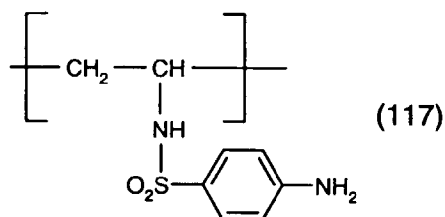
enthält.

Beispiel 12: 45,3 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 35 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 10 neutralisiert. Nach Zugabe von 60 Teilen Tetrahydrofuran werden 3,1 Teile 4-Acetaminobenzolsulfochlorid innerhalb von 5-10 Minuten zugegeben. Der pH-Wert wird konstant bei 10 gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einstellung des pH auf 6,5 wird Tetrahydrofuran abdestilliert und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, mittel viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



enthält.

Beispiel 13: 75 Teile der Polymerlösung aus Beispiel 12 werden mit 80 Teilen Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 13,2 Teilen 37%iger Salzsäure wird 6 Stunden lang bei 95°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird die Polymerlösung entsalzt und der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine leicht trübe, viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und



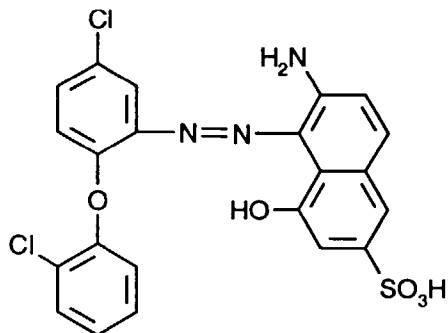
enthält.

Beispiel 14: 80 Teile einer 15%igen, hydrolysierten Polyvinylformamidlösung (Hydrolysegrad ca. 85%) werden mit 30 Teilen Wasser verdünnt und bis pH 9,5 neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid wird auf 70°C geheizt. Dann wird innerhalb von 5 - 10 Minuten eine bis pH 4,5 neutralisierte Lösung aus 3,5 Teilen β -Sulfatoethylsulfonyl-4-aminobenzol und 8 Teilen Wasser zugetropft. Der pH wird bei 9,5 konstant gehalten. Es wird noch 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Einstellung des pH auf 7 wird der Aktivgehalt auf 15% gestellt. Man erhält eine klare, leicht viskose Polymerlösung, deren Wirksubstanz teilweise als Hydrochlorid vorliegt und im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln (101), (102) und (103) enthält und eine Viskosität von 1600 cP aufweist.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 15: 100 g eines Polyamid 6.6 Textur-Tricot mit einem m2-Gewicht von 235 g werden auf einem Labor-

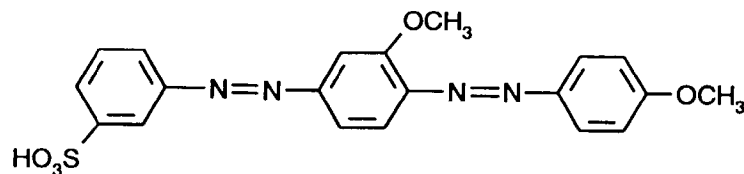
Haspel mit einem Flottenverhältnis 1:20, mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisierungsmittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte mit Essigsäure zunächst auf pH 5 eingestellt, auf 50°C aufgeheizt und das Polyamid-Tricot 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 3.0 g/l des Farbstoffs der Formel



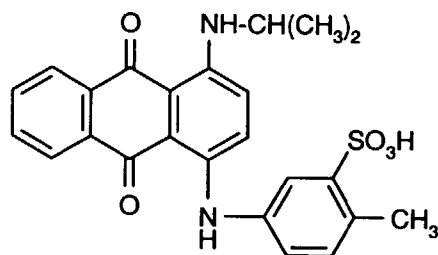
zugemischt und das Bad weitere 5 Minuten bei 50°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird der Polyamid-Tricot 60 Minuten behandelt. Anschliessend wird das Polyamid-Tricot mit kaltem Wasser gespült und mit einem frischem Bad, welches 3.0 g/l der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 enthält mit einem Flottenverhältnis 1:20 nachbehandelt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt und das gefärbte Polyamid-Tricot bei 25°C in die Fixierflotte eingebracht und 10 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Danach erhöht man die Badtemperatur innerhalb von 20 Minuten auf 75°C und hält diese Temperatur weitere 15 Minuten. Das gefärbte und nachfixierte Polyamid-Tricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Nassechtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechtheit.

Verfährt man wie in Beispiel 15 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäss Beispiel 1 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäss einem der Beispiele 2 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6.6 Textur-Tricot mit verbesserten Nassechtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechtheit, erhalten.

Beispiel 16: 100 g eines Polyamid 6 Webtricot mit einem m²-Gewicht von 120 g werden auf einem Labor-Jet mit einem Flottenverhältnis 1:10 mit einer Flotte, welche 1 g/l Ammoniumacetat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisierungsmittels enthält, gefärbt. Zu diesem Zweck wird die Flotte zunächst mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt, auf 40°C aufgeheizt und das Webtricot 15 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Anschliessend werden 0,6 gA des Farbstoffs der Formel



und 1,2 g/l des Farbstoffs der Formel

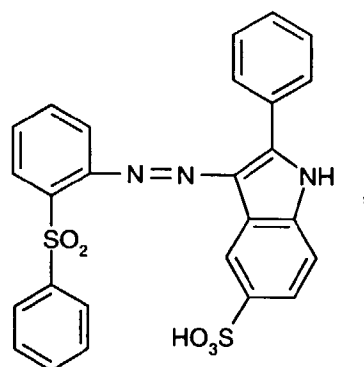


zugesetzt und das Bad weitere 5 Minuten bei 40°C gehalten. Danach erhöht man die Färbetemperatur innerhalb von 30 Minuten auf 98°C. Bei dieser Temperatur wird das Webtricot 60 Minuten behandelt. Danach kühlt man die Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 50°C ab. Zur Fixierung werden 1,5 g/l der Polymerlösung gemäss Beispiel 2 direkt ins ausgezogene Färbebad gegeben und die Flotte mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Anschliessend wird die Temperatur der Flotte innerhalb von 15 Minuten auf 80°C erhöht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das gefärbte und nachfixierte Webtricot wird danach mit kaltem Wasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet. Man erhält eine Färbung mit sehr guten Nassechtheiten ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechtheit.

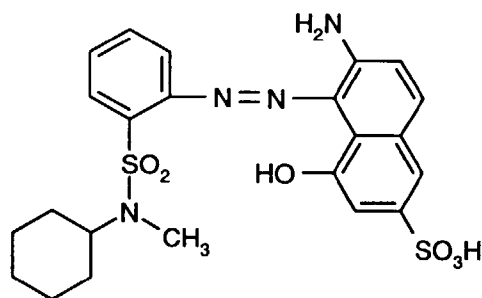
Verfährt man wie in Beispiel 16 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Polymerlösung gemäss Beispiel 2 die äquivalente Gewichtsmenge einer der Polymerlösungen gemäss einem der Beispiele 1 und 3 bis 14, so wird ebenfalls ein Polyamid 6 Webtricot mit verbesserten Nassechtheiten, ohne Einfluss auf die Nuance und die Lichtechtheit, erhalten.

Beispiel 17: Ein Färbebad enthaltend 600 Teile Wasser,

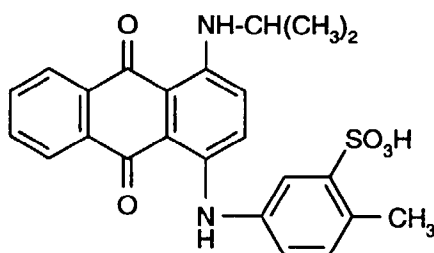
0,0108 Teile eines Farbstoffs der Formel



0,0135 Teile eines Farbstoffs der Formel



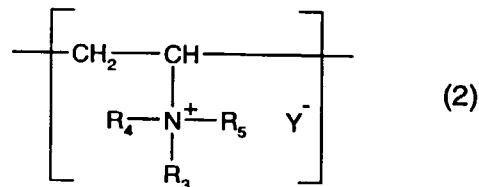
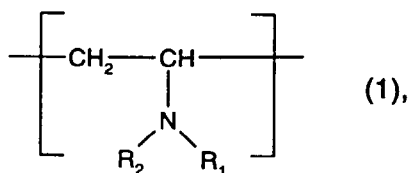
und 0,033 Teile eines Farbstoffs der Formel



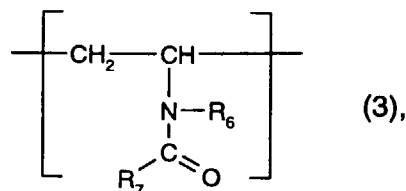
wird mit 0,72 Teilen Natriumdihydrogenphosphat-monohydrat und 0,6 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat auf einen pH von 6,5 eingestellt. In dieses Färbbad geht man bei 30°C mit 30 Teilen Polyamidteppichgewebe (Polyamid 6) ein. Die Temperatur wird gleichmässig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschliessend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der grau gefärbte Teppich wird danach gespült. Das gefärbte Teppichgewebe wird in einem frischen Bad aus 600 Teilen Wasser, 3 Teilen der Polymerlösung gemäss Beispiel 2, 0,6 Teilen Natriumacetat und 0,7 Teilen Essigsäure bei einem pH von 4,5 und einer Temperatur von 75°C 15 Minuten nachbehandelt. Das Teppichgewebe wird anschliessend gespült und getrocknet. Die Ozonechtheit der erhaltenen Färbung wird nach der Prüfvorschrift ISO 105-G03 durchgeführt. Der Vergleich des nachbehandelten Teppichgewebes mit einem Teppichgewebe, das nicht nachbehandelt wurde, zeigt eine deutliche Erhöhung der Ozonbeständigkeit des nachbehandelten Teppichgewebes.

Patentansprüche

- Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1), (2) und (3)

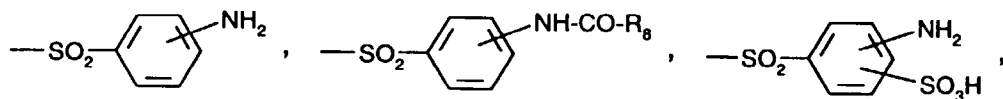


und



worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C_1 - C_{12} -Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest $-\text{CONH}-(\text{alk})-\text{T}$, N, N-Di- C_1 - C_4 -Alkylcarbamoyl,



Amino oder einen Rest $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+ Y^-$ oder $-COO-(alk)-T$ substituiert ist, sind,

(alk) einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeutet,

T für Wasserstoff oder für einen Rest $-NH_2$, $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+ Y^-$ steht,

R_8 und R_9 C_1 - C_6 -Alkyl und

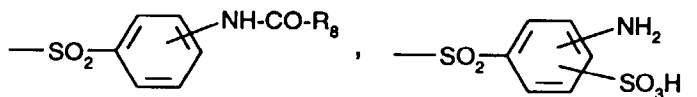
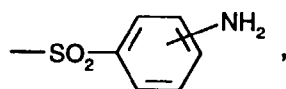
Y^- ein Anion sind,

R_5 Wasserstoff, Benzyl oder eine der oben für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 als C_1 - C_{12} -Alkylrest angegebenen Bedeutungen hat und

R_7 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C_1 - C_6 -Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest $-CONH-(alk)-T$, N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylcarbamoyl,



Amino oder einen Rest $-NHR_9$,

$-N(R_9)_2$, $-N(R_9)_3^+ Y^-$ oder $-COO-(alk)-T$ substituiert ist, worin

(alk) C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

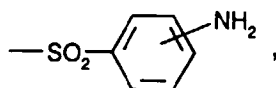
T die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

R_8 und R_9 C_1 - C_4 -Alkyl und

Y^- ein Halogenidanion sind.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_6 unabhängig voneinander je Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Acetylamino oder Propionylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, einen Rest $-CONH-(CH_2)_{1-3}-T$,



Amino oder einen Rest $-NHR_9$, $-N(R_9)_2$,

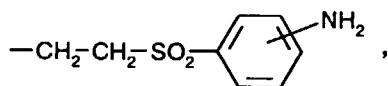
$-N(R_9)_3^+ Y^-$ oder $-COO-(CH_2)_{1-3}-T$ substituiert ist, worin

T die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

R_g Methyl oder Aethyl und
Y⁻ ein Halogenidanion sind.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

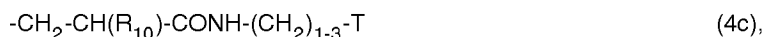
R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Phenyl, gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylaminosubstituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl, Methyl, Aethyl, Hydroxy-C₁-C₂-Alkyl, Carboxy-C₁-C₂-Alkyl, Cyano-C₁-C₃-Alkyl,



(R₉)₂N-C₁-C₃-Alkyl, Y⁻(R₉)₃N⁺-C₁-C₃-Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



bedeuten, worin

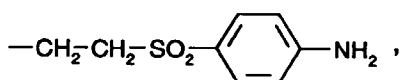
T Wasserstoff, -N(R₉)₂ oder -N(R₉)₃⁺ Y⁻,

R₉ Methyl oder Aethyl,

R₁₀ Wasserstoff oder Methyl und

Y ein Bromid- oder Chloridanion sind.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl, 4-Acetylaminophenylsulfonyl, -CH₂-CH₂-COO-(CH₂)₁₋₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH₂-CN,



-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Y⁻ bedeuten, worin

Y⁻ ein Bromid- oder Chloridanion ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

R₂ und R₄ Wasserstoff bedeuten.

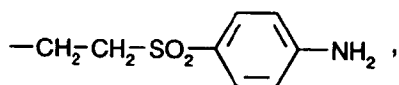
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R₅ Wasserstoff, Benzyl oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁, R₃ und R₆ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Benzoyl, Phenylsulfonyl, 4-Aminophenylsulfonyl,

4-Acetylamino phenylsulfonyl, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{1-2}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$,

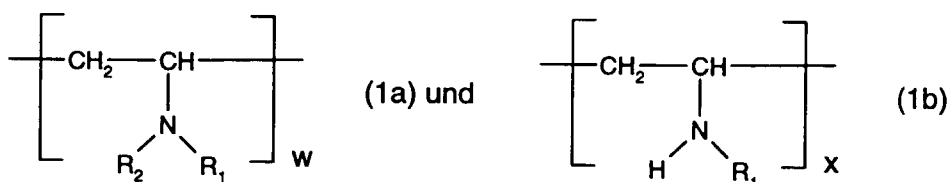


$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Y}^-$ bedeuten, worin Y^- ein Bromid- oder Chloridanion ist, und R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten, und R_5 Wasserstoff, Benzyl oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

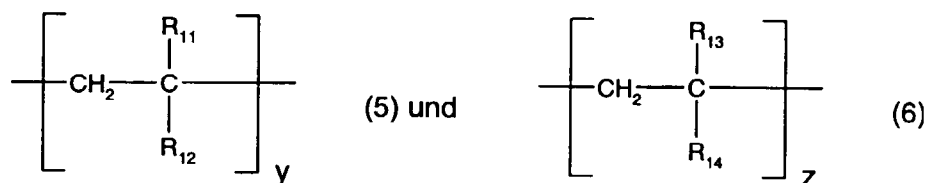
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (1) oder (2) aufweist, worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und Y^- die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer 5 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b)



und 95 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)



enthält,

worin R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und

R_{12} und R_{14} unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, $-\text{NH}-\text{CHO}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_3$, Imidazoly, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_3)$ oder $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sind und

w , x , y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

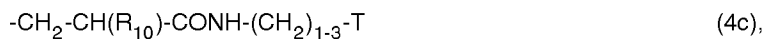
$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z} \quad \text{die Bedingung gilt, } Q = 0,05 \text{ bis } 1.$$

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Hydroxy- C_1 - C_2 -Alkyl, Carboxy- C_1 - C_2 -Alkyl, Cyano- C_1 - C_3 -Alkyl, $(\text{R}_9)_2\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_3$ -Alkyl, $\text{Y}-(\text{R}_9)_3\text{N}^+-\text{C}_1-\text{C}_3$ -Alkyl, oder einen Rest der Formel



oder



bedeuten, worin

T Wasserstoff, $-\text{N}(\text{R}_9)_2$ oder $-\text{N}(\text{R}_9)_3^+ \text{Y}^-$,

R_9 Methyl oder Aethyl,

R_{10} Wasserstoff oder Methyl und

Y^- ein Bromid- oder Chloridanion sind.

12. Verfahren gemäss Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{1-2}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

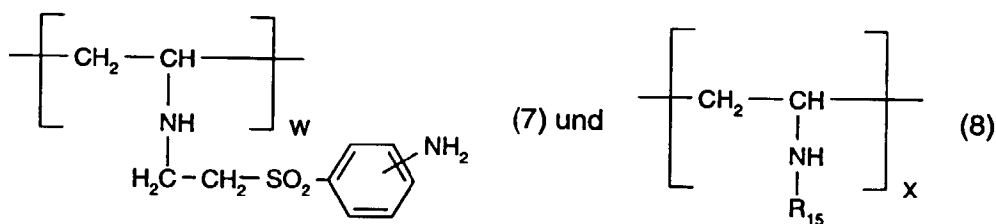
Y^- bedeuten, worin

Y^- ein Bromid- oder Chloridanion ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 identische Bedeutungen haben.

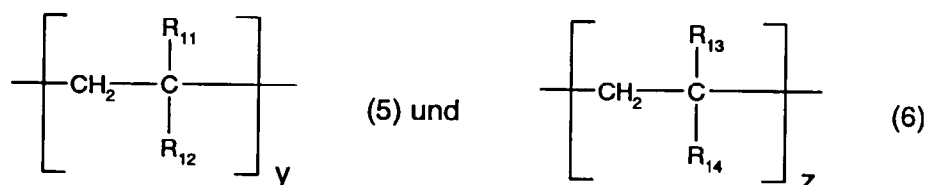
14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer 20 bis 100 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (1a) und (1b) und 80 bis 0 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6) enthält, wobei für Q die Bedingung gilt, $Q = 0,2$ bis 1.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Struktureinheiten mindestens einer der Formeln (7) und (8)



enthält, worin R_{15} Phenyl oder gegebenenfalls im Phenylring durch Methyl, Aethyl, Amino oder Acetylamino substituiertes Benzoyl oder Phenylsulfonyl bedeutet.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, enthaltend 1 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (7) und (8) und 99 bis 50 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (5) und (6)

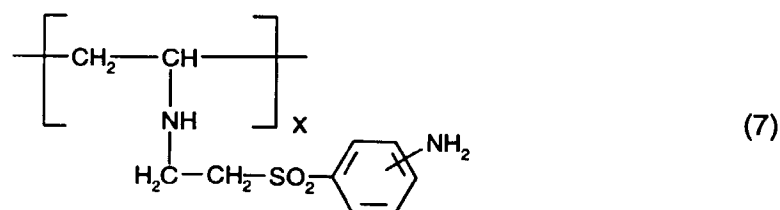


handelt, worin

R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Methyl und
 R_{12} und R_{14} unabhängig voneinander je Pyrrolidonyl, Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, -NH-CHO, -NH-
CO-CH₃, -N(CH₃)-CHO, -N(CH₃)-CO-CH₃, -N(C₂H₅)-CO-CH₃, Imidazolyl, -O-CO-CH₃, -CO-NH₂, -CO-NH
(CH₃) oder -CO-N(CH₃)₂ sind und
w, x, y und z ganze Zahlen bedeuten, die gleich oder grösser 1 oder die Zahl 0 sind, wobei für den Quotienten

$$Q = \frac{w + x}{w + x + y + z} \text{ die Bedingung gilt, } Q = 0,01 \text{ bis } 0,5.$$

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 200 000, aufweist.
18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.
19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.
20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.
21. Homo- oder Copolymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie Struktureinheiten der Formel (7)



enthalten.

22. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, zur Verbesserung der Ozonechtheit von Färbungen und Drucken auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.