

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 85810091.0

⑤① Int. Cl. 4: **D 06 P 1/52, D 06 P 1/613,**
D 06 B 1/02, D 06 P 3/66,
D 06 P 3/62

⑳ Anmeldetag: 04.03.85

③① Priorität: 08.03.84 CH 1148/84

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85
Patentblatt 85/38

⑦② Erfinder: **Jaeger, Carl Alfred, Im Steinbrunnen 12, D-7853 Steinen (DE)**
Erfinder: **Berendt, Hans-Ulrich, Langgartenweg 25, CH-4123 Allschwil (CH)**
Erfinder: **Schäfer, Paul, Dr., Kornfeldstrasse 11, CH-4125 Riehen (CH)**

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

⑤④ **Verfahren zum Färben von Cellulose-Textilmaterialien.**

⑤⑦ Textiles Cellulosematerial wird mit substantiven Farbstoffen oder vorzugsweise mit Reaktivfarbstoffen gefärbt. Die Färbung erfolgt durch klotzfreies Aufbringen auf das Cellulosematerial einer wässrigen Färbeflotte, die neben dem Farbstoff ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder vorzugsweise ein Pfropfpolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid, vorzugsweise Propylenoxid, an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol, wie z.B. Glycerin, und Acrylamid oder Methacrylamid erhalten wird, enthält.

Das Cellulosematerial wird dann zur Fixierung des Farbstoffes einer Hitzebehandlung, z.B. durch Dämpfen oder mittels Mikrowellen unterworfen, oder vorzugsweise kalt gelagert.

Mit dieser Färbemethode werden einwandfreie durchgefärbte Färbungen mit gleicher Farbtiefe von Kante zu Kante erreicht.

EP 0 155 232 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14790/+

Verfahren zum Färben von Cellulose-Textilmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum klotzfreien Färben von Textilmaterialien, die ganz oder teilweise aus Cellulosefasern bestehen, mit substantiven Farbstoffen oder vorzugsweise mit Reaktivfarbstoffen.

Beim Färben von Schlauchwaren, wie z.B. Baumwolltrikot, auf dem Foulard wird zwar eine gute Durchfärbung der Ware erreicht, können aber durch das Abquetschen (Klotzen) auch unerwünschte Markierungen der Kanten auftreten. Diese sonst beim Klotzen auftretende Gefahr der Kantenmarkierungen kann bekanntlich durch Aufsprühen der Färbeflotte umgangen werden. Die Aufsprühmethode ergibt jedoch in der Regel auch bei Einsatz von guten Netzmitteln eine ungenügende Durchdringung der Ware mit der Färbeflotte und ein unbefriedigendes Warenbild. Mit dem vorliegenden Verfahren sollen nun z.B. folgende Aufgaben gelöst werden.

- a) Vermeiden der Kantenmarkierungen unter Erzielung eines guten Warenbildes.
- b) Verbesserung der Durchfärbbarkeit der Ware bei klotzfreier Imprägnierung, wie z.B. beim Aufsprühen der Färbeflotte.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilgut mit substantiven Farbstoffen oder Reaktivfarbstoffen durch klotzfreie Imprägnierung des Textilgutes mit einer wässrigen Färbeflotte und Fixierung der Farbstoffe

durch Hitzeeinwirkung oder nach der Kalt-Verweilmethode, wobei die Färbeflotte Farbstoffe und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, wie z.B. Netzmittel oder Fixieralkalien enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder ein Pfropfpolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid erhältlich ist, enthält. Dabei kann die Färbeflotte auch Mischungen der genannten Polymerisate enthalten.

Als erfindungsgemäss verwendete Polymerisate auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid kommen vorzugsweise die definitionsgemässen Pfropfpolymerisate in Betracht.

Bevorzugt sind Pfropfpolymerisate, welche durch Pfropfpolymerisation von Methacrylamid oder insbesondere Acrylamid auf ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 100 Mol, vorzugsweise 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende drei- bis sechswertige Alkanole erhältlich sind. Diese Alkanole können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele seien Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit genannt.

Weitere geeignete Pfropfpolymerisate sind diejenigen, die durch Aufpfropfen von Methacrylamid oder Acrylamid auf Anlagerungsprodukte von Gemischen aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder auch von Ethylenoxid allein an die genannten mehrwertigen Alkohole hergestellt werden.

Als besonders geeignet haben sich vor allem Pfropfpolymerisate aus Acrylamid und Anlagerungsprodukte von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin erwiesen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Pfropfpolymerisate enthalten vor-

teilhafterweise 2,5 bis 50 Gew.-% des definierten Anlagerungsproduktes als Stammkette und 50 bis 97,5 Gew.-% aufgepfropftes Methacrylamid oder vorzugsweise Acrylamid als Seitenketten.

Bevorzugt weisen die Pfropfpolymerisate 2,5 bis 30 Gew.-% des definitionsgemässen Alkylenoxidadduktes und 70 bis 97,5 Gew.-% aufgepfropftes Methacrylamid oder insbesondere Acrylamid auf. Noch bevorzugter beträgt der Amidanteil 80 bis 97,5 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat.

Unter diesen Produkten werden solche, die als Stammkette 4 bis 10 Gew.-% des Anlagerungsproduktes von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 90 bis 96 Gew.-% Acrylamid enthalten, besonders bevorzugt.

Die angegebenen Prozentsätze beziehen sich auf das gesamte Pfropfpolymerisat.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Pfropfpolymerisate erfolgt nach an sich bekannten Methoden, zweckmässig in der Weise, dass man (1) ein Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 10 Kohlenstoffatomen mit (2) Acrylamid oder Methacrylamid und in Gegenwart von Katalysatoren, zweckmässig bei einer Temperatur von 40 bis 100°C polymerisiert. Man erhält somit vorwiegend Pfropfpolymerisate, in denen das Alkylenoxidaddukt die Stammkette bildet, die an einzelne Kohlenstoffatome das aufgepfropfte Acrylamid oder Methacrylamid in Form von Seitenketten enthält.

Als Katalysatoren werden zweckmässigerweise freie Radikale bildende organische oder vorzugsweise anorganische Initiatoren verwendet. Geeignete organische Initiatoren zur Durchführung der radikalischen

Polymerisation sind z.B. symmetrische Peroxidcarbonate, Butylperoctoate, Butylperbenzoate, Peracetate oder Peroxidicarbamate. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffsuperoxid, Perborate, Persulfate oder Peroxidisulfate.

Bevorzugter Initiator oder Aktivator ist Kaliumperoxidisulfat.

Diese Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent vorteilhafterweise 0,05 bis 2 Gewichtsprozent und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Ausgangsprodukte eingesetzt werden.

Die Pfropfpolymerisation wird vorteilhafterweise in inerter Atmosphäre, z.B. in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Pfropfpolymerisate fallen als sehr viskose Masse an. Durch Lösen und Verdünnen mit Wasser kann man gelartige Produkte mit einem Trockengehalt von z.B. 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% herstellen. Zur Konservierung und/oder Verbesserung der Lagerstabilität der erhaltenen wässrigen Pfropfpolymerisatlösungen können Konservierungsmittel, wie z.B. Chloracetamid, N-Hydroxymethylchloracetamid, Pentachlorphenolate, Alkalimetallnitrite, Triethanolamin oder vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether oder auch antibakterielle Mittel, wie z.B. Natriumazid oder oberflächenaktive quaternäre Ammoniumverbindungen, die einen oder zwei Fettalkylreste aufweisen, zugesetzt werden. Vorteilhafterweise können auch Mischungen dieser Konservierungsmittel und keimtötenden Verbindungen eingesetzt werden.

Die besonders bevorzugten 2 bis 5 %igen Lösungen der erhaltenen Pfropfpolymerisate besitzen bei 25°C eine Viskosität von 3'000 bis 150'000, vorzugsweise 15'000 bis 120'000 und insbesondere 40'000 bis 80'000 mPas (milli Pascal Sekunde). Die zur Herstellung der Pfropfpolymerisate verwendeten Polyalkylenoxidaddukte weisen in der

Regel ein Molekulargewicht von 400 bis 6000, vorzugsweise 3000 bis 4500 auf.

Zur Imprägnierung können anstelle der genannten Pfropfpolymerisate auch lineare oder verzweigte Polymere des Acrylsäureamids oder Methacrylsäureamids sowie Mischpolymerisate aus Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid und weiteren ethylenisch-ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylalkylether, (Methylvinylether, Isopropylvinylether), Vinylester (Vinylacetat), Styrol, Vinyltoluol, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure oder Estern der genannten α, β -ungesättigten Carbonsäuren und vor allem Halbestern der Maleinsäure mit Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Monoalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, verwendet werden. Das Gewichtsverhältnis des Acrylsäureamids zu den anderen Monomeren ist vorzugsweise von 9:1 bis 1:1.

Die Menge, in der die Acrylsäureamid-Polymerisate allein oder als Gemisch in den Färbeflotten eingesetzt werden, kann in weiten Grenzen schwanken. So haben sich Mengen von 0,1 bis 20 g, vorzugsweise 0,5 bis 10 g und insbesondere 1 bis 5 g in Form von 2 bis 10 %igen wässrigen Lösungen, je Liter Färbeflotte als vorteilhaft erwiesen.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben von Cellulose-Textilmaterialien verwendeten substantiven Farbstoffe oder vor allem Reaktivfarbstoffe.

Als Substantivfarbstoffe sind die üblichen Direktfarbstoffe geeignet, beispielsweise die in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2

auf den Seiten 2005 - 2478 genannten "Direct Dyes".

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die in Colour Index, in Band 3 (3. Auflage, 1971) auf den Seiten 3391-3560 und in Band 6 (revidierte 3. Auflage, 1975) auf den Seiten 6268-6345 aufgeführten "Reactive Dyes".

Die Menge der Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweckmässig 0,1 bis 80 g pro Liter Flotte, vorzugsweise 2 bis 50 g/l Flotte.

Bei Verwendung von Reaktivfarbstoffen enthalten die Zubereitungen in der Regel Fixieralkalien.

Als alkalisch reagierende Verbindungen zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe werden beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z.B. Natriumtrichloracetat eingesetzt. Als Alkali hat sich insbesondere eine Mischung aus Wasserglas und einer 30 %igen wässrigen Natriumhydroxidlösung sehr gut bewährt.

Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbeflotten beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2 vorzugsweise 8,5 bis 11,5.

Die Färbeflotten werden zweckmässigerweise durch Lösen des Farbstoffes und durch Zusatz des Acrylamid-Polymerisates und von Alkali vorbereitet. Je nach dem verwendeten Farbstoff können die Färbeflotten weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Elektrolyte, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat sowie auch Sequestrierungsmittel, Reduktionsschutzmittel, wie z.B. Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz ferner Harnstoff, Glycerin und/oder Natriumformiat. Gegenbenenfalls können auch Verdickungsmittel, wie z.B. Alginate, Cellulosederivate,

Stärkeether oder Kernmehlether wie Johannisbrotkernmehlether darin enthalten sein.

Es hat sich vielfach als vorteilhaft erwiesen den Färbeflotten zusätzlich zu den Pflropfpolymerisaten noch handelsübliche alkali- beständige Netzmittel, z.B. Sulfonate von Polycarbonsäureestern wie Dihexylsulfosuccinate oder Dioctylsulfosuccinate; Alkylarylsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonate oder vorzugsweise Alkylsulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. Dodecylsulfonate oder Pentadecylsulfonate, zuzusetzen. Die als Netzmittel genannten Sulfonate liegen in der Regel als Alkalimetallsalze, insbesondere jedoch als Natriumsalze oder Ammoniumsalze vor.

Die Einsatzmengen, in denen die Netzmittel der Färbeflotte zugesetzt werden, bewegen sich zweckmässigerweise zwischen 1 bis 20 g vorzugsweise 2 bis 10 g, pro Liter Flotte.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass man das Cellulosematerial mit einer Färbeflotte imprägniert, welche das definitionsgemässe Pflropfpolymerisat in Kombination mit einem Netzmittel enthält, welches aus (A) einem Alkylsulfonat, dessen Alkylrest 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, und (B) einem Anlagerungsprodukt von 2 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil besteht. Die Komponenten (A) und (B) liegen in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:1, vorzugsweise 5:1 bis 2:1 und insbesondere 4:1 bis 3:1 vor.

Bevorzugte Ethylenoxidaddukte (B) sind diejenigen, die durch Anlagerung von 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für das Färben von Textilien, die aus Cellulose bestehen oder diese enthalten.

Als Cellulosematerial kommt solches aus regenerierter oder insbesondere natürlicher Cellulose in Betracht, wie z.B. Zellwolle, Viskose-seide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen vor-, gleichzeitig oder nachgefärbt werden kann. Bei Fasermischungen können auch Säure- oder Dispersionsfarbstoffe gesprüht werden.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, wie z.B. Garne, Garnstränge, Gewebe, Gewirke, Filze, vorzugsweise in Form von textilen Flächengebilden, wie Gewebe, Maschenware oder Teppich, die ganz oder teilweise aus nativer, regenerierter oder modifizierter Cellulose bestehen. Es kann sowohl rohe als auch vorbehandelte Ware verwendet werden. Bevorzugt wird Rohbaumwolle, z.B. in Kabel- oder Schlauchform eingesetzt.

Die Imprägnierung des cellulosehaltigen Textilgutes kann durch Auftragen oder vorzugsweise durch Besprühen der Färbeflotte erfolgen. Im letzteren Fall wird das Fasermaterial mit Vorteil bei Raumtemperatur über eine Düse mit einer feiner Verteilung aufgesprüht, wobei der Durchfluss so eingestellt ist, dass eine Flottenaufnahme von 20 bis 150 % und besonders 80 bis 150 % erzielt werden kann.

Nach der Imprägnierung wird das Textilgut einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die applizierten Farbstoffe zu fixieren. Vorzugsweise erfolgt die Fixierung der Farbstoffe nach der Kaltverweilmethode.

Die Thermofixierstufe kann durch ein Dämpfverfahren, ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder durch eine Mikrowellenbehandlung durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren werden die mit der Färbeflotte imprägnierten Textilmaterialien zur Fixierung der Farbstoffe einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitzten Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 98 bis 210°C, vorteilhafterweise 100 bis 180°C und vorzugsweise 102 bis 120°C unterzogen.

Beim Warmverweilverfahren lässt man die imprägnierte Ware im feuchten Zustand z.B. 5 bis 120 Minuten lang, vorteilhafterweise bei Temperaturen von 85 bis 102°C verweilen. Hierbei kann die benetzte Ware durch eine Infrarot-Behandlung auf 85 bis 102°C vorgeheizt werden. Bevorzugt beträgt die Verweiltemperatur 95 bis 100°C.

Die Fixierung der Farbstoffe durch den sogenannten Thermosolierprozess kann nach einer oder ohne Zwischentrocknung z.B. bei einer Temperatur von 100 bis 210°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210°C, vorzugsweise 140 bis 180°C und nach einer Zwischentrocknung bei 80 bis 120°C der imprägnierten Ware. Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Sekunden dauern.

Die Thermofixierung der Farbstoffe kann mittels Mikrowellen durchgeführt werden. Hierbei wird die Ware nach Imprägnierung mit der Färbeflotte zweckmässigerweise aufgerollt und in einer Kammer mittels Mikrowellen behandelt.

Die Mikrowellenbehandlung kann 2 bis 120 Minuten dauern. Vorzugsweise reichen 2 bis 15 Minuten aus. Als Mikrowellen bezeichnet man elektromagnetische Wellen (Radiowellen) im Frequenzbereich von 300 bis 100'000 MHz, vorzugsweise 1000 bis 30'000 MHz.

Die Fixierung der Farbstoffe gemäss dem Kaltverweilverfahren erfolgt

zweckmässigerweise durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise abgetafelten oder aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C) z.B. während 3 bis 24 Stunden, wobei die Kaltverweilzeit bekanntlich Farbstoff abhängig ist. Gegebenenfalls kann auch bei leicht erhöhter Temperatur (30 bis 80°C) gelagert werden.

Im Anschluss an den Färbeprozess kann man das gefärbte Cellulosematerial in üblicher Weise auswaschen, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Substrat beispielsweise bei 40°C bis Kochtemperatur in einer Lösung, die Seife oder synthetisches Waschmittel enthält. Anschliessend kann zur Verbesserung der Nass-echtheiten eine Behandlung mit einem Fixiermittel erfolgen.

Man erhält mit dem erfindungsgemässen Verfahren egale und farbkraftige Ausfärbungen, die sich durch ein ruhiges Warenbild auszeichnen. Desweiteren werden die Gebrauchsechtheiten der gefärbten Ware, wie z.B. Lichtechtheit, Reibecktheit und Nassechtheiten durch den Einsatz des definierten Acrylsäureamid-Polymerisates nicht negativ beeinflusst.

Insbesondere kann ohne Klotzverfahren eine hervorragende Durchfärbung der Ware ohne Kantenmarkierung, vor allem auf Rohware erreicht werden. Ferner ist durch die mögliche schnelle Laufgeschwindigkeit der Ware eine Steigerung der Produktion verbunden. Zudem wird beim Aufsprühen das Sprühverhalten der Sprühflotte dank der geringen Einsatzmenge des definitionsgemässen Acrylsäureamid-Polymerisats nicht negativ beeinflusst.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentansätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen auf handelsübliche, d.h. coupierte Ware und bei den Hilfsmitteln auf Reinstanz. Die fünfstelligen Colour-Index Nummern (C.I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

Herstellungsvorschriften

Vorschrift 1: Eine Lösung von 22,5 g Acrylamid, 2,5 g eines Anlagerungsproduktes von 52 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,04 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf lässt man eine Lösung von 0,03 g Kaliumperoxidisulfat in 40 g Wasser während 60 Minuten zutropfen und verdünnt die sehr viskose Lösung unter Zugabe von 300 ml Wasser während 30 Minuten. Alsdann wird die Reaktionsmischung 5 Stunden bei 50°C gehalten, anschliessend mit 0,6 g Hydrochinon-monomethylether und 0,12 g Natriumazid versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält 565 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,4 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 112957 mPas.

Vorschrift 2: Eine Lösung von 71,25 g Acrylamid, 3,75 g eines Adduktes aus Propylenoxid und Glycerin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4200 und 0,09 g Kaliumperoxidisulfat in 600 g Wasser wird vorgelegt und unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden auf 50°C gehalten. Die Viskosität der Lösung nimmt allmählich zu. Man lässt eine Lösung von 0,06 g Kaliumperoxidisulfat in 120 g Wasser während 60 Minuten zutropfen. Etwa 10 Minuten nach Beginn des Zutropfens wird die Viskosität der Lösung so gross, dass man während der folgenden 20 Minuten 600 g Wasser zufließen lassen muss. Nach beendetem Zutropfen der Kaliumperoxidisulfatlösung hält man die zunehmend viskoser werdende Lösung weitere 5 Stunden auf 50°C, wobei mit zusätzlichen 400 g Wasser in Portionen verdünnt wird. Man fügt 1,7 g Hydrochinon-monomethylether zu, kühlt unter Rühren auf Raumtemperatur ab und erhält 1794 g eines frei fliessenden Gels mit einem Polymergehalt von 4,3 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 64202 mPas.

Vorschrift 3: Eine Lösung von 71,25 g Acrylamid, 3,75 g eines Adduktes aus Propylenoxid und Pentaerythrit mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3550 und 0,09 g Kaliumperoxidisulfat in 600 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden auf 50°C gehalten. Die Viskosität der Lösung nimmt allmählich zu. Man lässt nun eine Lösung von 0,06 g Kaliumperoxidisulfat in 120 g Wasser während 60 Minuten zutropfen. Etwa 30 Minuten nach beendetem Zutropfen nimmt die Viskosität der Lösung zu. Man lässt deshalb während der folgenden 20 Minuten 600 g Wasser zufließen. Man hält dann die viskoser werdende Lösung weitere 4 Stunden auf 50°C, verdünnt danach mit zusätzlichen 400 g Wasser, fügt 3,4 g Triethanolamin zu, kühlt unter Rühren auf Raumtemperatur ab und erhält 1793 g eines noch fließenden Gels mit einem Feststoffgehalt von 4,0 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 75300 mPas.

Vorschrift 4: Eine Lösung von 17,8 g Acrylamid, 0,94 g eines Anlagerungsproduktes von 70 Mol Propylenoxid und 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,025 g Kaliumperoxidisulfat in 250 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Man erhöht die Temperatur der Lösung im Verlaufe von 20 Minuten auf 60-63°C bis die Viskosität deutlich zunimmt und kühlt danach auf 55°C ab. Man hält die zunehmend viskoser werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C. Alsdann versetzt man die viskose Lösung mit einer Lösung von 0,45 g Chloracetamid und 0,45 g Hydrochinon-monomethylether in 177g Wasser und erhält 446 g eines Gels mit einem Pfropfpolymerisatgehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 96750 mPas.

Vorschrift 5: Ersetzt man in der Vorschrift 4 das angegebene Anlagerungsprodukt durch ein weiteres Anlagerungsprodukt von 53 Mol Propylenoxid an 1 Mol Trimethylpropan, so erhält man 446 g eines Gels mit einem Pfropfpolymerisatgehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 19500 mPas.

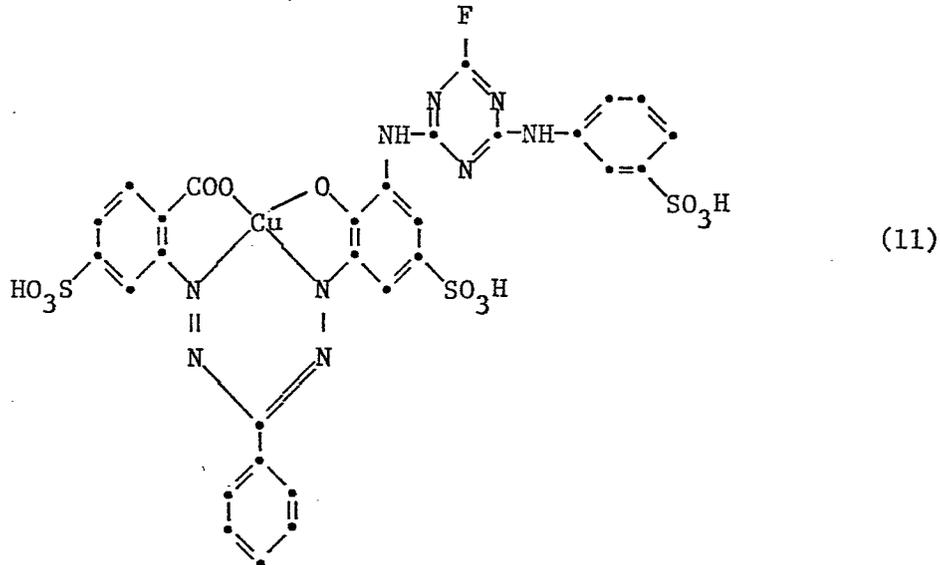
Vorschrift 6: Eine Lösung von 17,25 g Acrylamid, 4,31 g eines Anlageproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,035 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethyläther in 291 g Wasser und erhält 513 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 25750 mPas.

Vorschrift 7: Eine Mischung von 15,1 g Acrylamid, 6,5 eines Anlageproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,025 g Kaliumperoxidisulfat in 200 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 5 Stunden auf 55°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethylether in 291 g Wasser und erhält 512 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 16300 mPas.

Vorschrift 8: Eine Mischung von 13 g Acrylamid, 8,7 g eines Anlageproduktes von 70 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 0,015 g Kaliumperoxidisulfat in 150 g Wasser wird unter Rühren und Ueberleiten von Stickstoff auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die zunehmend viskoser werdende Lösung 2 Stunden auf 65°C und weitere 3 Stunden auf 60°C erwärmt. Man versetzt das Gel mit einer Lösung von 0,4 g Chloracetamid und 0,4 g Hydrochinonmonomethyläther in 347 g Wasser und erhält 519 g eines Gels mit einem Polymergehalt von 4,2 %. Dieses Gel hat, gemessen bei 25°C, eine Viskosität von 15582 mPas.

Beispiel 1: Ein rohes Baumwollgewirke (Flächengewicht 165 g/m^2) wird mit einer Flotte, die im Liter

5 g des Farbstoffes der Formel



2 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates

5 g eines wässrigen Netzmittels enthaltend 43 % Pentadekan-1-sulfonsäure-Natriumsalz, 14 % eines $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ -Fettalkoholpolyglykolethers und 5 % 2-Ethyl-hexanol, bezogen auf das gesamte Netzmittel,

3 ml Natriumhydroxidlösung (30 %) und

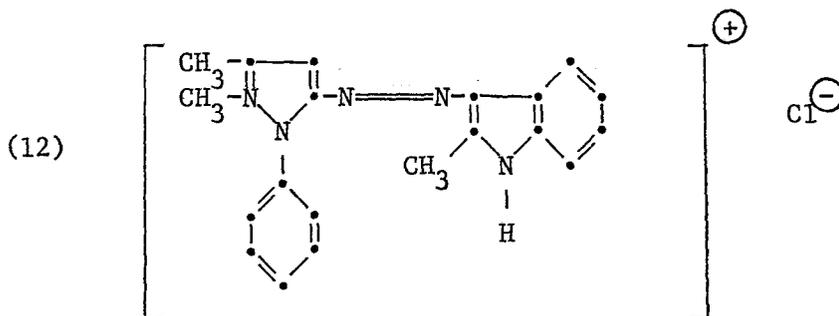
48 ml Natronwasserglaslösung mit 26,3 - 27,7 % Silikatgehalt enthält, über eine Düse mit einer feinen Verteilung angesprüht, wobei der Durchfluss so eingestellt ist, dass eine Flottenaufnahme von 120 % erzielt wird. Hiernach wird das Gewirke in einen Behälter abgelegt, luftdicht verschlossen und 6 Stunden bei 25°C gelagert. Danach wird das Gewirke gespült und 20 Minuten bei Kochtemperatur mit einem nicht-ionogenen Waschmittel (0,5 g/l des Additionsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol) in einem Flottenverhältnis von 1:40 nachgewaschen. Anschliessend wird das Substrat nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine egale und farbstarke blaue Färbung,

die gut durchgefärbt ist, sich durch ein sehr ruhiges Warenbild auszeichnet und keine Kantenmarkierung zeigt.

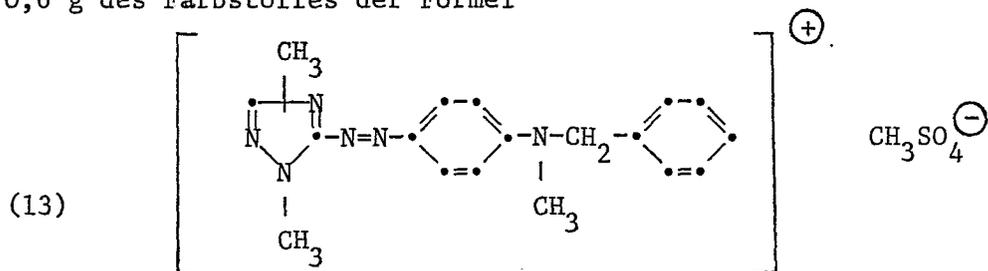
Aehnliche gute Färbungen werden erzielt, wenn anstelle des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates eine gleiche Menge der gemäss Vorschriften 1 und 3 bis 8 hergestellten Pfropfpolymerisate sowie von Polyacrylamid in Form einer 4 %igen wässrigen Lösung mit einer Viskosität von 28000 cps, gemessen bei 25°C, eingesetzt wird.

Beispiel 2: Ein Polyacrylnitril-Plüschgewebe mit Baumwollrücken (Flächengewicht 245 g/m²) wird mit einer Flotte, die im Liter

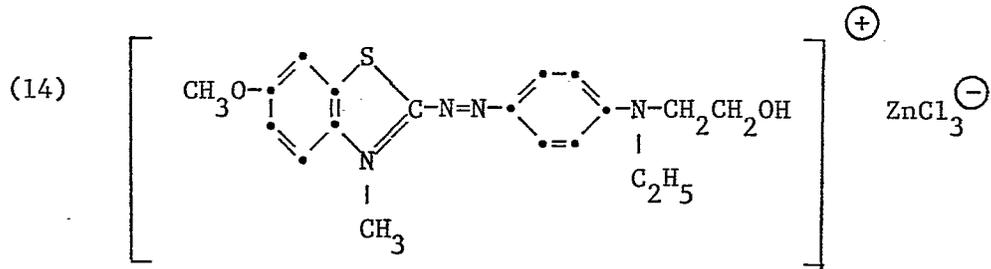
5 g des Farbstoffes der Formel



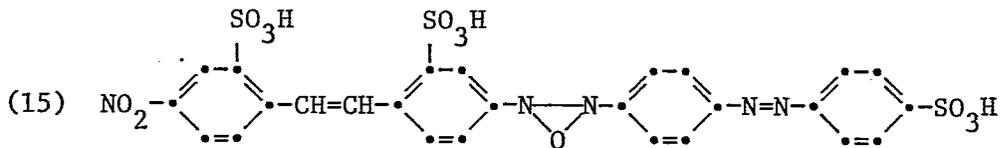
0,6 g des Farbstoffes der Formel



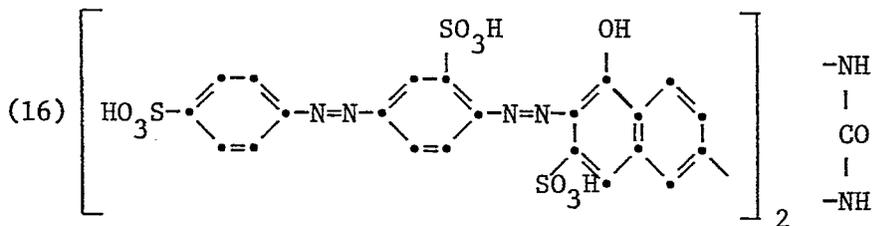
1,2 g des Farbstoffes der Formel



15 ml Essigsäure (80 %) enthält, auf einem Foulard geklotzt, so dass eine Flottenaufnahme von 100 % erhalten wird. Anschliessend wird das Gewebe während 15 Minuten bei 100°C gedämpft, gespült und bei 60°C getrocknet. Hiernach erfolgt das Ansprühen vom Baumwollrücken des Gewebes mit einer Flotte, die pro Liter 16,0 g des Farbstoffes der Formel

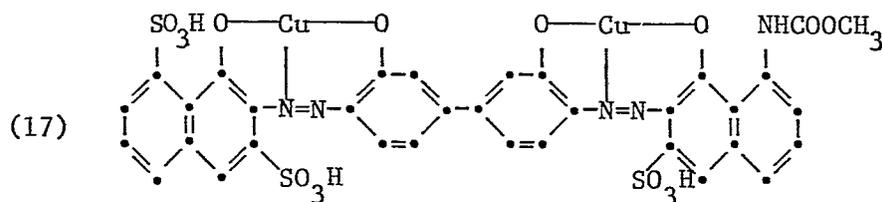


8,0 g des Farbstoffes der Formel



und

7,0 g des Farbstoffes der Formel



100 g Harnstoff,

2 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Pfropfpolymerisates und

3 g eines wässrigen Netzmittels gemäss Beispiel 1

enthält. Das Ansprühen erfolgt mit einer Düse. Anschliessend wird das Plüschgewebe 16 Stunden bei 25°C, luftdicht verschlossen gelagert. Darauf wird bei 50°C gespült und getrocknet.

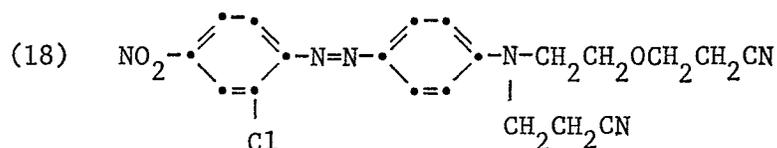
Durch das Sprühen wird die Farbstofflösung dort aufgetragen wo sie gebraucht wird, man vermeidet so ein völliges Durchdringen des gesamten Gewebes.

Es resultiert eine beidseitig gleichmässig angefärbte, egale, braune Färbung.

Aehnliche Färbungen nach dem Besprühen erhält man beim Fixieren vom Farbstoff durch 5 Minuten Dämpfen bei 100°C; durch Microwellenbehandlung während 5 Minuten bei 98°C oder durch 30 Sekunden bei 210°C thermosolieren.

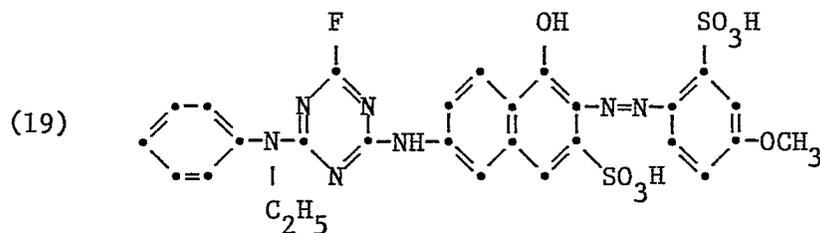
Man kann so auf eine rationelle Weise den Rücken des Gewirkes anfärben. Das Ansprühen kann direkt nach dem Färben der Polyacrylnitrilfaser ohne Zwischentrocknung (nass-in-nass) vorgenommen werden.

Beispiel 3: Ein Baumwoll-Plüschgewirke mit Polyester-Grund 80:20 (Flächengewicht 280 g/m²) wird mit einer Flotte, die im Liter 30 g des Farbstoffes der Formel



3 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates
 3 g eines wässrigen Netzmittels und
 0,5 ml Essigsäure 80 %
 enthält, über eine Düse angesprüht, wobei der Durchfluss so einge-
 stellt ist, dass eine Flottenaufnahme von 60 % erzielt wird. Darauf
 wird das Gewirke auf einem Trockenaggregat bei 120°C getrocknet und
 anschliessend 60 Sekunden bei 210°C thermosoliert.

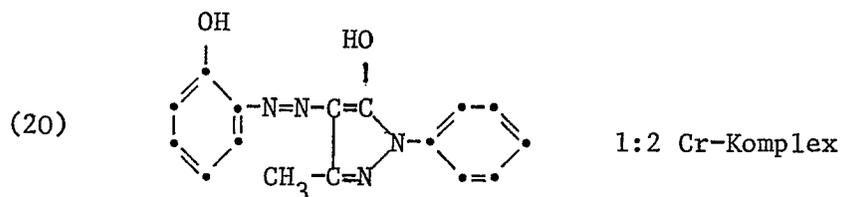
Hiernach erfolgt das Färben vom Baumwoll-Plüsch mittels einer
 Färbeflotte, die pro Liter
 50 g des Farbstoffes der Formel



5 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,
 5 g eines wässrigen Netzmittels
 15 ml Natriumhydroxydlösung (30 %) und
 75 ml Natronwasserglas mit 26,3-27,7 % Silikatgehalt enthält.

Auf einem Foulard wird mit einer Passage geklotzt, so dass eine Flot-
 tenaufnahme von 110 % resultiert. Darauf wird das Plüsch-Gewirke
 in einen Behälter abgelegt, luftdicht verschlossen und während 6
 Stunden bei 25°C gelagert. Darauf wird das Gewirke gespült und 20
 Minuten bei Kochtemperatur mit einem nichtionogenen Waschmittel (0,5
 g/l des Additionsproduktes von 9 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Nonyl-
 phenol) in einem Flottenverhältnis von 1:40 nachgewaschen. Man erhält
 eine beidseitig gleichmässig angefärbte, farbstarke, egale Rotfärbung.
 Aehnliche Effekte erhält man, wenn anstelle des gemäss Vorschrift
 2 hergestellten Ppropfpolymerisates gleiche Menge der gemäss Vor-
 schriften 1 und 4 hergestellten Ppropfpolymerisate eingesetzt werden.

Beispiel 4: Der Geweberücken eines Mischgewirkes Baumwolle (Flor)/
Polyamid 6,6, Mischung 80:20 (Flächengewicht 360 g/m^2) wird mit einer
Flotte, die im Liter
20 g des Farbstoffes der Formel



3 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates,
2 g eines wässerigen Netzmittels und
2 ml Essigsäure 80 %
enthält, über eine Düse angesprüht, wobei der Durchfluss so eingestellt
ist, dass eine Flottenaufnahme von 80 % erhalten wird. Hiernach wird
das Gewirke 5 Minuten bei 100°C gedämpft, gespült und anschliessend
die Gewebefeuchtigkeit durch Abquetschen auf dem Foulard auf 50 % re-
duziert.

Danach erfolgt das Färben vom Baumwoll-Anteil mittels einer Flotte,
die im Liter
50 g des Farbstoffes der Formel (19)
5 g des gemäss Vorschrift 2 hergestellten Ppropfpolymerisates
5 g eines wässerigen Netzmittels
15 ml Natriumhydroxydlösung (30 %) und
75 ml Natronwasserglas 26,3•27,7 % Silikatgehalt enthält, wobei auf
dem Foulard geklotzt wird, so dass eine Flottenaufnahme von 110 %
resultiert. Darauf wird das Mischgewebe in einen Behälter abgelegt,
luftdicht verschlossen und 6 Stunden bei 25°C gelagert. Hiernach
wird das Gewirke gespült und 20 Minuten bei Kochtemperatur mit nicht-
ionogenen Waschmittel (0,5 g/l des Additionsproduktes von 9 Mol Ethylen-
oxyd an 1 Mol Nonylphenol) in einem Flottenverhältnis 1:40 nachge-
waschen. Anschliessend wird nochmals gespült und getrocknet. Man erhält
eine farbstarke, beidseitig gleichmässig gefärbte, egale Rotfärbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilgut mit substantiven Farbstoffen oder Reaktivfarbstoffen durch klotzfreie Imprägnierung des Textilgutes mit einer wässrigen Färbeflotte und Fixierung der Farbstoffe durch Hitzeeinwirkung oder nach der Kaltverweilmethode, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte ein Homopolymerisat oder Mischpolymerisat des Acrylamids oder Methacrylamids oder ein Pfropfpolymerisat, welches aus einem Anlagerungsprodukt von einem Alkylenoxid an einen mindestens dreiwertigen aliphatischen Alkohol mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Acrylamid oder Methacrylamid erhältlich ist, enthält.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte das Polymerisat in einer Menge von 0,1 bis 20 g/l in Form einer wässrigen Lösung enthält.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte das Polymerisat in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l in Form einer 2 bis 10 %igen wässrigen Lösung enthält.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte ein Pfropfpolymerisat, welches durch Pfropfpolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid auf ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 100 Mol, vorzugsweise 40 bis 80 Mol Propylenoxid an ein 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisendes dreibis sechswertiges Alkanol erhältlich ist, enthält.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfpolymerisat 2,5 bis 50 Gew.-% des Anlagerungsproduktes und 50 bis 97,5 Gew.-% des aufgepfropften Acrylamids oder Methacrylamids, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, enthält.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfpolymerisat 2,5 bis 30 Gew.-% des Anlagerungsproduktes und 70 bis 97,5 Gew.-% des aufgepfropften Acrylamides oder Methacrylamids, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, enthält.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfpolymerisat aus Acrylamid und einem Anlagerungsprodukt von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin hergestellt worden ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfpolymerisat 4 bis 20 Gew.-% des Anlagerungsproduktes von 40 bis 80 Mol Propylenoxid an 1 Mol Glycerin und 80 bis 96 Gew.-% aufgepfropftes Acrylamid bezogen auf das Pfropfpolymerisat enthält.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte Reaktivfarbstoffe enthält.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte zusätzlich zu dem Polymerisat ein alkali-beständiges Netzmittel enthält.
11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzmittel (A) ein Alkylsulfonat, dessen Alkylrest 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, und

(B) ein Anlagerungsprodukt von 2 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil enthält.
12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) des Netzmittels ein Anlagerungsprodukt von 2 bis 10

Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung durch Besprühen erfolgt.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe nach der Kaltverweil-methode erfolgt.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe durch Dämpfen erfolgt.

16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe mittels Mikrowellen erfolgt.

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung der Farbstoffe nach dem Thermosolverfahren erfolgt.

18. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17 gefärbte cellulosehaltige Textilgut.

FO 7.1/PE/rz*



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	CH-A- 5 206 (SANDOZ)(1975) * Ansprüche I,II,4,5; Beispiel 1; Spalte 1, Zeilen 6-8 *	1-3,9, 10,13, 15,18	D 06 P 1/52 D 06 P 1/613 D 06 B 1/02 D 06 P 3/66 D 06 P 3/62
X	DE-A-3 202 548 (BAYER) * Ansprüche 1,5-7; Seite 3, Zeile 16 - Seite 4, Zeile 14; Seite 6, Zeile 12 - Seite 8, Zeile 8 *	1,9-11 ,13-15 ,17,18	
X	US-A-4 323 363 (G. BRACHTEN u.a.) * Spalte 3, Zeilen 55-57; Ansprüche 1,4-8 *	1-3,9, 13,18	
A	* Beispiele 79-82 *	1,18	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 06 P D 06 B
P,Y	EP-A-0 111 454 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-15 *	1	
A		4-17	
Y	DE-A-2 932 124 (HOECHST) * Beispiel 2 *	1	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-04-1985	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 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	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 019 188 (HOECHST) * Ansprüche 1-6,8,9 *	1	
A	--- US-A-4 397 650 (R.S. GREGORIAN u.a.) * Spalte 3, Zeilen 29-32 *	1	
A	--- EP-A-0 098 803 (CIBA-GEIGY) -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-04-1985	Prüfer DEKEIREL M. J.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</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 P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, 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</p>			