

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 509 277 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92105100.9**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 3/60, D06M 14/04,
D06M 14/22**

(22) Anmeldetag: **25.03.92**

(30) Priorität: **15.04.91 DE 4112228**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.92 Patentblatt 92/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**

(72) Erfinder: **Keil, Karl-Heinz, Dr.
Lübecker Weg 3
W-6450 Hanau-Mittelbuchen(DE)
Erfinder: Martini, Thomas, Dr.
Odenwaldstrasse 5
W-6233 Kelkheim(DE)**

(74) Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 60(DE)**

(54) **Verfahren zum Färben von Cellulose mit Schwefelfarbstoffen.**

(57) Wasserlösliche Schwefelfarbstoffe können ohne Reduktionsmittel, ohne Salzzusatz und ohne Oxidationsmittel auf Cellulose gefärbt werden, wenn als Färbesubstrat eine Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Polymerisat durch Polymerisation mindestens eines N-haltigen basischen Monomeren aufgepfropft worden ist.

EP 0 509 277 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Cellulose mit nichtreduzierten anionischen Schwefelfarbstoffen. Solche nichtreduzierten anionischen Schwefelfarbstoffe sind insbesondere die sogenannten wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe.

Cellulose kann mit Schwefelfarbstoffen z.B. nach dem Ausziehverfahren aus langer oder kurzer Flotte oder nach einer Vielzahl von Verfahren auf Färbeapparaten und Färbemaschinen gefärbt werden. Halbkontinuierlich kann z.B. auf Pad-Roll-Anlagen oder nach der Klotz-Aufdock-Methode oder nach dem Kaltverweilverfahren gefärbt werden. Auch vollkontinuierlich lassen sich Schwefelfarbstoffe färben, z.B. nach dem Pad-
Steam-Verfahren oder dem Thermosol-Kontinue-Verfahren u.a.

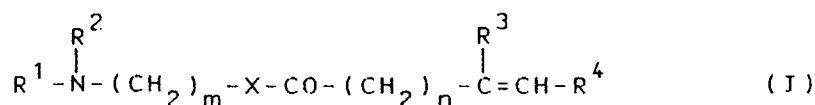
Wasserunlösliche Schwefelfarbstoffe werden zum Färben zunächst durch Reduktion, zumeist mit Natriumsulfid oder Natriumsulphydrat, in die lösliche faseraffine Leukoform überführt und in dieser Form auf die Faser aufgebracht und anschließend oxidiert. Insbesondere für die Apparatefärberei werden die Schwefelfarbstoffe durch Umsetzung mit Alkalisulfit oder Alkalibisulfit modifiziert und als sog. wasserlösliche Schwefelfarbstoffe in den Handel gebracht. Diese wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe enthalten Thioschwefelsäure-Derivate (Bunte-Salze) von Schwefelfarbstoffen. Die wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe lassen sich ohne Reduktionsmittel in Wasser lösen und werden erst nach Zusatz von Reduktionsmitteln und Alkali faseraffin.

Von gefärbten Artikeln werden immer mehr gute Naßechtheiten, insbesondere gute Waschechtheiten, gefordert. Viele Schwefelfarbstoffe geben jedoch nur mäßige Naßechtheiten, insbesondere bei der Anwendung bestimmter Oxidationsmethoden.

Es hat daher nicht an Bestrebungen gefehlt, durch die Anwendung von Nachbehandlungsmitteln eine Echtheitsverbesserung der Schwefelfärbung zu erzielen. So lassen sich die Echtheitseigenschaften von Färbungen mit Schwefelfarbstoffen nach dem Verfahren der EP-A2-0277580 dadurch verbessern, daß die Cellulose vor, während oder nach dem Färbvorgang mit einem Polymerisat behandelt wird, das 16 2/3 bis 100 Mol% z.B. Dimethyl-diallylammoniumchlorid enthält. Die Schwefelfarbstoffe werden bei diesem Verfahren in der üblichen Weise appliziert. Bei der Verwendung von wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen bedeutet dies, daß sie nach dem Lösen in Wasser zunächst durch Zugabe eines Reduktionsmittels, wie z.B. Natriumhydrogensulfid, Natriumsulfid, Natriumdithionit ("Hydrosulfit"), Natriumhydroxymethansulfonat oder Glukose, im alkalischen Medium reduziert und dadurch in die faseraffine Form werden müssen. Beim eigentlichen Färbvorgang werden zum Beschleunigen des Aufziehens Elektrolytsalze, wie Glaubersalz oder Kochsalz zugesetzt. Nach dem Aufziehen auf die Faser müssen die Schwefelfarbstoffe, wie üblich, durch Oxidation auf der Faser in eine unlösliche Form überführt werden. Hierzu wird insbesondere in der Stückfärberei mit Bichromat-Essigsäure oxidiert. Andere Oxidationsmittel sind z.B. Wasserstoffperoxid, z.B. in Verbindung mit Ammoniumacetat, ferner Alkalisalze der unterchlorigen Säure, Ammoniumpersulfat, Alkalichlorite, Polythionate, Alkalibromite, Kaliumiodat, Chloramin T, etc.

Die notwendige Anwendung von Reduktions- und Oxydationsmitteln wie auch von hohen Elektrolytkonzentrationen zur Erhöhung der Aufziehgesehwindigkeiten in den Färbeflotten bringen bei der Entsorgung dieser Flotten nach dem Färben Probleme mit sich. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Cellulose mit Schwefelfarbstoffen, die ohne Zusatz von Reduktionsmitteln wasserlöslich sind, d.h. insbesondere sog. wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen, auch ohne Anwendung von Reduktionsmitteln und hohen Elektrolytkonzentrationen sogar bei Normaltemperatur oder leicht erhöhter Temperatur gefärbt werden kann, wobei zudem keine Oxidation nach der Färbung zur Fixierung des Schwefelfarbstoffs auf der Faser erforderlich ist, wenn beim Färbvorgang als Substrat eine Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Polymerisat aufgepfropft worden ist, das mindestens ein polymerisierbares, N-haltiges, basisches Monomeres als Baustein enthält.

Die Pfropfung der Cellulose wird so durchgeführt, daß die Polymerisation des polymerisierbaren N-haltigen basischen Monomeren in Gegenwart der Cellulose erfolgt. Als N-haltige basische Monomere kommen insbesondere Verbindungen der Formel I in Betracht:



worin

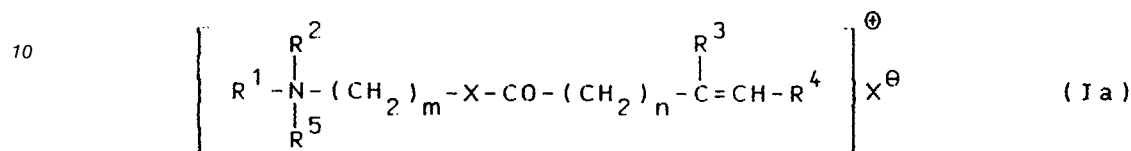
R^1, R^2 Wasserstoff, $(C_1$ bis C_6)Alkyl, $(C_5$ bis C_7)Cycloalkyl, $(C_2$ bis C_4)Hydroxyalkyl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann,

X	-O- oder -NH-,
R ³ , R ⁴	H oder CH ₃ ,
m	eine der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 oder 6
n	eine der Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4

5 bedeuten.

R¹ und R² können gleich oder verschieden sein. Auch R³ und R⁴ können gleich oder verschieden sein.

Die Verbindungen der Formel I können auch in quaternierter Form Ia vorliegen:



15

worin R¹ bis R⁴, X, m und n die bereits genannten Bedeutungen besitzen und R⁵ (C₁ bis C₆)Alkyl oder Phenyl-(C₁ bis C₄)alkyl, Phenyl-(O-CH₂CH₂)_p- und

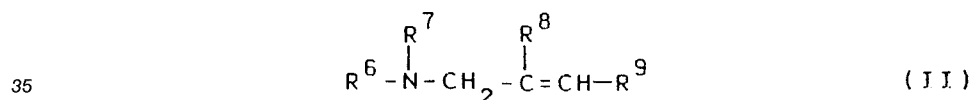
P die Zahl 1, 2, 3 oder 4 und

20 X[⊖] ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions bedeuten.

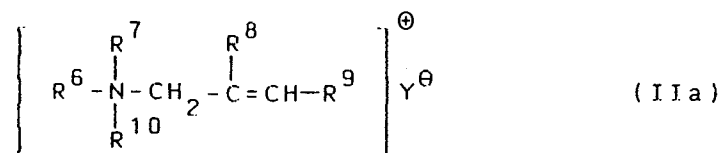
Für m ist die Zahl 2 oder 3 bevorzugt, für n ist die Zahl 0 bevorzugt. Für X ist die Gruppe -NH- bevorzugt.

25 Das einwertige Anion X[⊖] kann z.B. ein einwertiger Rest einer Mineral-, Sulfon- oder Carbonsäure, oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Rest einer mehrbasischen Mineral-, Sulfon- oder Carbonsäure sein. Ein einwertiges Anion für X[⊖] kann z.B. Nitrat, Hydrogensulfat, Benzolsulfonat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Acetat, Propionat oder ein anderer Rest einer Carbonsäure sein. Ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions kann z.B. 1/2-Äquivalent Sulfat oder 1/3-Äquivalent Phosphat sein. Vorzugsweise steht X[⊖] für ein Halogenanion, wie Bromid oder Iodid, insbesondere für Chlorid.

30 Als polymerisierbare N-haltige basische Monomere kommen weiterhin insbesondere auch Verbindungen der Formel II und/oder IIa in Betracht,



40



45

worin

R⁶ H, (C₁ bis C₆)Alkyl, (C₅ bis C₇)Cycloalkyl oder (C₂ bis C₄)Hydroxyalkyl,

50 R⁷ H, (C₁ bis C₆)Alkyl, (C₅ bis C₇)Cycloalkyl oder R³-CH=C(R⁸)-CH₂-, oder R⁶ und R⁷ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann,

R⁸, R⁹ H oder CH₃,

R¹⁰ (C₁ bis C₆)Alkyl, Phenyl-(C₁ bis C₄)alkyl, Phenyl-(O-CH₂CH₂)_p-,

p die Zahl 1, 2, 3 oder 4 und

55 Y[⊖] ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions

bedeuten.

R⁶ und R⁷ können gleich oder verschieden sein. Auch R⁸ und R⁹ können gleich oder verschieden sein.

Alkylreste und Hydroxyalkylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Beispiele für geeignete, für R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 oder R^{10} stehende Alkylreste sind: Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, Pentyl, Hexyl.

Beispiele für Cycloalkylreste sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl. Cyclohexyl ist bevorzugt.

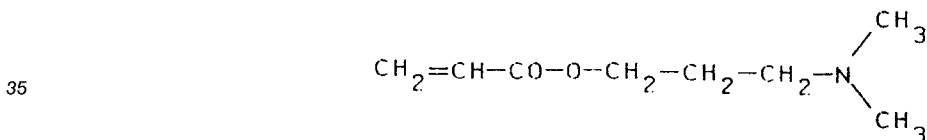
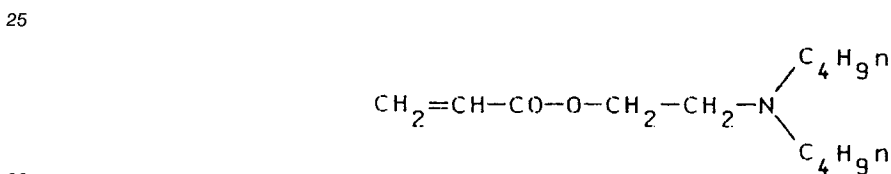
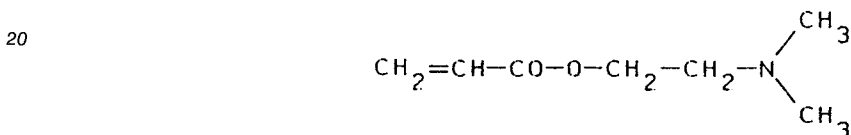
5 Beispiele für die Hydroxyalkylreste sind: 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl, 2-Methyl-3-hydroxy-propyl.

R^1 und R^2 bzw. R^6 und R^7 können auch zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der gesättigt oder ungesättigt und/oder auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann. Beispiele für derartige fünf- oder sechsgliedrige Reste sind: Pyrrolidiny, Piperidino, Pyrrolyl, Pyridinyl, Piperazinyl, Morpholino, Thiomorpholino.

10 In den Phenyl-(C_1 bis C_4)alkylresten kann das Alkyl geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für derartige Phenalkylreste sind Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3- oder 4-Phenylbutyl, von denen Benzyl bevorzugt ist.

Beispiele für Phenyl-(OCH_2CH_2)_p-reste sind: Phenyl-(OCH_2CH_2)-, Phenyl-(OCH_2CH_2)₂-, Phenyl-(OCH_2CH_2)₄.

15 Das einwertige Anion $Y^\ominus$ kann eine der für $X^\ominus$ angegebenen Bedeutungen besitzen und auch mit $X^\ominus$ identisch sein. Besonders geeignete und bevorzugte Verbindungen der Formel I sind z.B.:

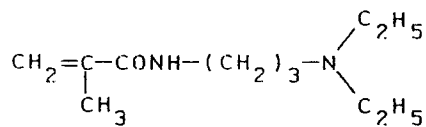
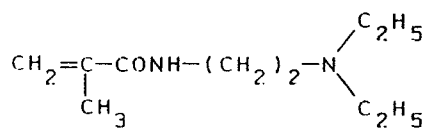
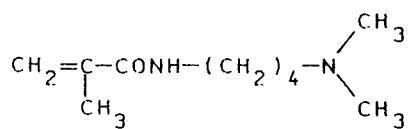
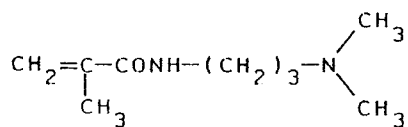
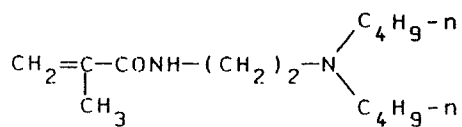
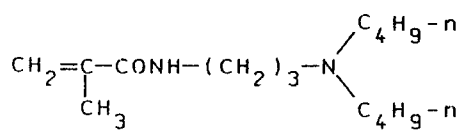
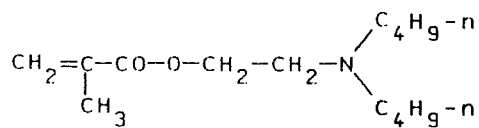
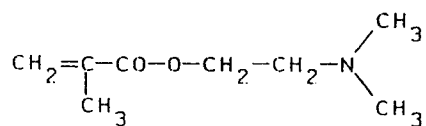


40

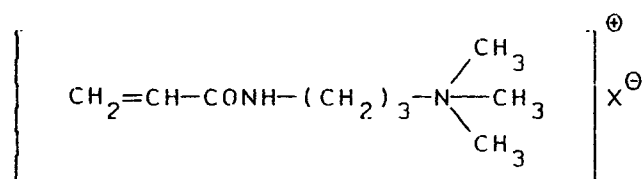
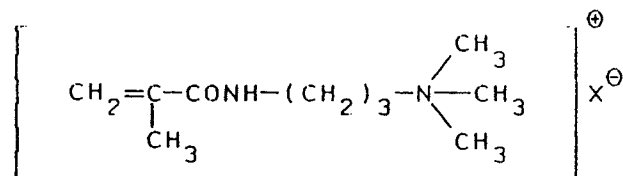
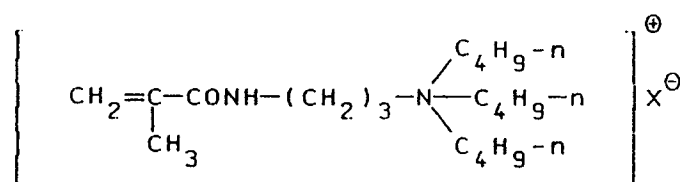
45

50

55

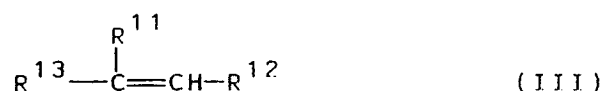


Besonders geeignete und bevorzugte Verbindungen der Formel Ia sind die vorstehend angegebenen Verbindungen in quaternierter Form, insbesondere dann, wenn am quaternären Stickstoff drei gleiche Reste gebunden sind, wie z.B. bei den folgenden Verbindungen der Formel Ia:



Von den Verbindungen der Formel IIa sind diejenigen mit $\text{R}^7 = \text{R}^9 - \text{CH} = \text{C}(\text{R}^8) - \text{CH}_2 -$, vorzugsweise die Dimethyl-diallylammoniumverbindungen, insbesondere das Dimethyl-diallylammonium-chlorid, bevorzugt.

Als N-haltige basische Monomere sind ferner vorzugsweise auch z.B. vinyl- oder isopropenyl-gruppen-tragende 5- oder 6-Ringverbindungen der Formel III



einzusetzen, worin

$\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ H oder $-\text{CH}_3$,

R^{13} einen mindestens ein basisches Stickstoffatom enthaltenden fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest, der auch einen ankondensierten Benzolkern besitzen und/oder ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

bedeuten.

Als Substituenten für R^{13} kommen insbesondere $(\text{C}_1 \text{ bis } \text{C}_4)$ -Alkyl und $(\text{C}_2 \text{ bis } \text{C}_4)$ -Hydroxyalkyl in Betracht wobei auch diese Reste geradkettig oder verzweigt sein können. Zu Falle einer Substitution ist der Rest R^{13} vorzugsweise mono- oder disubstituiert. R^{12} bedeutet vorzugsweise Wasserstoff.

Der für R^{13} stehende 5-gliedrige heterocyclische Rest kann gesättigt oder ungesättigt sein und z.B. einen der folgenden Reste bedeuten: Imidazolyl, Imidazoliny, Pyrrolyl, Pyrroliny, Pyrrolidinyl, Indolyl.

Für 5-Ring-Verbindungen der Formel III sind die folgenden beispielhaft genannt:

N-Vinyl-imidazol, 1-Vinyl-2-imidazolin, 2-Vinyl-4-(oder 5)-methyl-2-imidazolin, 1-Vinyl-2-methyl-imidazol, 1-Vinyl-4-(2-hydroxymethyl)-imidazol, N-Vinylpyrrol, 2-Isopropenyl-2-imidazolin, 1-Vinyl-2,4-dimethylimidazol.

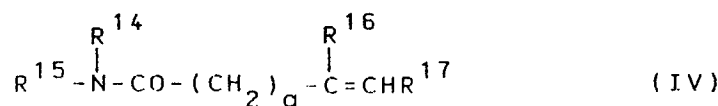
Der für R^{13} stehende 6-gliedrige heterocyclische Rest kann gestättigt oder ungesättigt sein, beispielsweise einen Pyridinyl- oder Chinolinyl-Rest darstellen.

Geeignete 6-Ring-Verbindungen der Formel III sind z.B. 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 3-Isopropenylpyridin, 2-Vinyl-chinolin, 2-Methyl-3-vinyl-8-hydroxy-chinolin, 2-Vinyl-chinolin, 2-Methyl-3-vinylisochinolin, 1-Methyl-5-vinyl-isochinolin, 2-Isopropenylchinolin. Vinylpyridin und seine Derivate sind dabei besonders bevorzugt.

Das auf die Cellulose aufgepfropfte Polymerisat kann aus Monomerenbausteinen einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, Ia, II, IIa und/oder III bestehen. Es kann auch noch andere einpolymerisierbare

Monomeren enthalten. Das auf die Cellulose aufgepfropfte Polymerisat enthält z.B. 20 bis 100 Mol%, vorzugsweise 40 bis 100 Mol% und ganz besonders bevorzugt 80 bis 100 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, Ia, II, IIa und/oder III. Die Aufteilung zwischen den Monomeren der Formeln I, Ia, II, IIa und/oder III ist beliebig. Im Normalfall enthält das aufgepfropfte Polymerisat nur eine der Verbindungen I, Ia, II, IIa und/oder III D.h. eine Cellulose mit einem aufgepfropften Homopolymerisat, das aus

5 einpolymerisierten Monomerenbausteinen der Formeln I, Ia, II, IIa und/oder III besteht, ist bevorzugt. Die auf die Cellulose aufgepfropften Copolymerisate können neben den einpolymerisierten Monomeren der Formeln I, Ia, II, IIa und/oder III auch noch ein oder mehrere andere Monomere, insbesondere ein oder mehrere Amide der Formel IV



und/oder ein oder mehrere Ester der Formel V



25 worin R^{14} , R^{15} Wasserstoff, (C_1 bis C_6)Alkyl, (C_5 bis C_7)Cycloalkyl, (C_2 bis C_4)Hydroxyalkyl oder R^{14} und R^{15} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann,

R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} Wasserstoff oder Methyl, R^{20} (C_1 bis C_6) Alkyl,

30 q die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, enthalten.

Für die Reste in den Formeln IV und V gelten sinngemäß die gleichen Angaben und Beispiele wie für die analogen Reste in den Formeln I bis III.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind: Acrylamid und Methacrylamid. Beispiele für Verbindungen der Formel V sind (C_1 bis C_6)Alkylester, insbesondere die Methyl- und Ethylester der Acryl- und Methacrylsäure.

Die Pfropfung des Mono- oder Copolymeren auf die Cellulose wird so durchgeführt, daß ein oder mehrere Monomeren der Formel I, Ia, II, IIa und/oder III gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren Monomeren, insbesondere der Formel IV und/oder V, polymerisiert werden.

40 Die Polymerisation bzw. Copolymerisation, erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser im Gemisch mit einem wassermischbaren Lösungsmittel. Geeignete mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind z.B. niedere Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Glykole und Diole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Di- und Polyglykole wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glykolether, wie z.B. Diethylenglykol-mono-methyl-ether, Diethylenglykol-mono-ethyl-ether, Ethylenglykol-mono-methyl-ether, Ethylenglykol-mono-ethyl-ether, Ethylenglykol-mono-n-propyl-ether, Ethylenglykol-mono-n-butyl-ether, Ethylenglykol-di-methyl-ether, Ethylenglykol-di-ethyl-ether, Ketone, wie z.B. Aceton oder Methyl-ethyl-eton.

Die Homo- bzw. Copolymerisation in Gegenwart der Cellulose kann auch in einem Gemisch verschiedener Lösungsmittel durchgeführt werden, das Wasser enthält. Falls eine oder mehrere Komponenten in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt werden, ist normalerweise ein weiterer Wasserzusatz nicht erforderlich. Bevorzugt ist Wasser im Gemisch mit Alkoholen, insbesondere solchen mit 1 bis 4 C-Atomen, und im Gemisch mit Diolen bzw. Glykolen. Es kann zweckmäßig sein, während der Homo- oder Copolymerisation organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einmal oder insbesondere mehrmals in Anteilen nachzusetzen.

55 Vor Beginn der Homo- bzw. Copolymerisation ist es zweckmäßig, den pH-Wert auf Werte von 3 bis 11,5, vorzugsweise 3 bis 8,5 einzustellen. Für diese pH-Werteinstellung wird in der Regel eine Säure, vorzugsweise eine organische Säure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure und/oder Zitronensäure verwendet.

Die Homo- bzw. Copolymerisation wird in Gegenwart der Cellulose bei Normaltemperatur oder insbesondere erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen von 40 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von 65 bis 85°C, durchgeführt und in üblicher Weise, z.B. durch Zugabe geeigneter Initiatoren, durch erhöhte Temperatur, durch Einwirkung energiereicher Strahlen, z.B. UV-Strahlen, durch Mikrowellen oder die Einwirkung von Ultraschall gestartet. Geeignete Initiatoren sind radikalbildende Substanzen, wie z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolperoxid, Methylethylketonperoxid, Laurylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, ditert.-Butylperphthalat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2-Phenyl-azo-2,4-dimethyl-4-methoxy-valeronitril, 2-Cyano-2-propyl-azoformamid, Azodiisobutyramid, Dimethyl-, Diethyl- oder Di-n-butyl-azobis-methylvalerat, tert.-Butyl-perneodecanoat, Diisononanoyl-peroxid, tert.-Amyl-perpivalat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Di-isotridecylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyisopropylpercarbonat. Vorzugsweise wird als Initiator 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-imidazol-2-yl-propan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-carbamoyl-propan)-dihydrat oder 2,2'-Azobis-(2-methoxycarbonyl-propan) verwendet. Bezogen auf die Mono-merenmenge werden 0,01 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% Initiator angewandt. Es ist zweckmäßig, die Polymerisation oder Copolymerisation bzw. die Pfropfung unter Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Dies kann in an sich bekannter Weise durch Spülen bzw. Durchleiten eines Inertgases, wie z.B. Stickstoff, erfolgen. Die Monomer-komponenten werden in solchen Mengen eingesetzt, daß das auf die Cellulose aufgepfropfte Polymerisat mindestens 20 Mol%, vorzugsweise mindestens 40 Mol% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, Ia,II, IIa und/oder III in einpolymerisierter Form enthält.

Die Pfropfung kann z.B. so durchgeführt werden, daß die zu pfropfende Cellulose in das Polymerisationsgefäß zusammen mit der Lösung des oder der Monomeren eingebracht und die Homo- bzw. Copolymerisation durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Homo- bzw. Copolymerisation normalerweise nach ca. 30 min bis ca. 4 h, in vielen Fällen nach 30 min bis 2 1/2 h, beendet.

Dann wird die Cellulose aus dem Polymerisationsbehälter entfernt, von anhaftender Flüssigkeit z.B. durch Abquetschen, befreit, mit Wasser gespült und getrocknet.

Die Pfropfung der Cellulose kann aber auch so durchgeführt werden, daß die Monomerlösung z.B. durch Foulardieren, Pflatschen, Tränken oder Besprühen auf die Cellulose aufgebracht und dann die Homo- bzw. Copolymerisation, bei Normaltemperatur oder erhöhter Temperatur, zweckmäßigerweise durch die Einwirkung von energiereichen Strahlen oder von Ultraschall ausgelöst wird. Dabei ist es häufig ausreichend, wenn ca. 0,5 bis 10 min bestrahlt oder beschallt und dann die Cellulose noch 2 bis 36 h, vorzugsweise 10 bis 24 h feucht gelagert und anschließend nach eventuellem Spülen, getrocknet wird.

Es ist möglich, die Cellulose, die z.B. als Cellulosefaser, wie z.B. als Leinen-, Jute-, Ramie-Faser oder als regenerierte Cellulosefaser, vorzugsweise als Baumwollfaser, vorliegt, in allen Verarbeitungszuständen, als Garn, Flocke, Kammzug, Stückware mit dem genannten Polymerisat oder Copolymerisat zu pfropfen. Für das Färben mit den anionischen Schwefelfarbstoffen ist insbesondere als Substrat eine Cellulose geeignet, die in der vorstehenden Weise modifiziert, d.h. gepfropft worden ist und auf die 0,5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 15 Gew.%, bezogen auf Cellulose, Polymerisat aufgepfropft worden ist.

Cellulose, die z.B. als Baumwolle oder Zellwolle oder als Celluloseanteil in Mischgeweben, z.B. Cellulose/Polyestermischgeweben vorliegt und die in der genannten Weise modifiziert bzw. gepfropft worden ist, kann mit Schwefelfarbstoffen, die ohne Zusatz von Reduktionsmitteln gelöst werden können, d.h. insbesondere mit sog. wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen, ohne Anwendung einer Vorreduktion oder von Reduktionsmitteln und Elektrolytsalzen und ohne Einsatz von besonderen spezifischen Oxidationsmitteln bei Normaltemperatur (Raumtemperatur) oder leicht erhöhter Temperatur bis z.B. ca. 60 bis 75°C gefärbt werden. Sog. wasserlösliche Schwefelfarbstoffe sind dabei insbesondere Thioschwefelfarbstoffderivate von Schwefelfarbstoffen ("Bunte"-Salze von Schwefelfarbstoffen). Die dabei erhaltenen Gebrauchseigenschaften, insbesondere die Lichtechtheit und die Reibechtheiten, sind bei guten Fixierausbeuten gut und übertreffen die bei den Verfahren der EP-A-0277580 erhaltenen Echtheiten für wasserlösliche Schwefelfarbstoffe in vielen Fällen.

Beim Färben richtet sich die Farbstoffkonzentration bei gegebener Flottenaufnahme, die normalerweise bei 100 bis 200% liegt, nach der gewünschten Färbtiefe. In der Regel enthalten die Färbeflotten 10 bis 50 g/l des wasserlöslichen Schwefelfarbstoffs. Die wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe werden, sofern sie als Pulver vorliegen, normalerweise in warmen, gegebenenfalls aber auch in kochendem, möglichst weichem Wasser gelöst. Da keine Reduktionsmittel benötigt werden, sind diese Farbstofflösungen gegenüber Oxidationseinflüssen unempfindlich und somit gut haltbar. Flüssige wasserlösliche Schwefelfarbstoffe werden mit möglichst weichem Wasser verdünnt.

Gefärbt werden kann nach verschiedenen Verfahren z.B. nach dem Jigger- Ausziehverfahren, auf der

Haspelkufe oder in Färbeapparaten aus langer oder kurzer Flotte. Garn, Flocke und Kammzug werden z.B. auf Apparaten, in denen die Flotte zirkuliert, gefärbt. Stückware wird zweckmäßigerweise in Jet-Färbemaschinen gefärbt.

Das Flottenverhältnis wird dem Färbeverfahren angepaßt und beträgt normalerweise 1:3 bis 1:20. Die Färbetemperatur liegt in aller Regel niedriger als bei den bisher bekannten Verfahren zum Färben von Schwefelfarbstoffen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden z.B. Färbetemperaturen von Raumtemperaturen bis ca. 60 bis 75°C angewandt, so daß auch das Kaltverweilverfahren gut geeignet ist.

Als Schwefelfarbstoffe, die ohne Zusatz von Reduktionsmitteln wasserlöslich sind, kommen insbesondere die sog. wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe in Betracht. Diese sogenannten wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe werden wie bereits erwähnt insbesondere durch Modifikation der eigentlichen Schwefelfarbstoffe mit Sulfit und/oder Bisulfit erhalten und stellen insbesondere Thioschwefelsäure-Derivate oder Bunte-Salze von Schwefelfarbstoffen dar. (Die eigentlichen Schwefelfarbstoffe wurden aus aromatischen Verbindungen durch Schwefelbackschmelze oder Schwefelkochschmelze, d.h. durch Zusammenschmelzen mit elementarem Schwefel oder durch längeres Kochen mit Polysulfid in Wasser oder Alkoholen hergestellt). Die sogenannten wasserlöslichen Schwefelfarbstoffe wurden im Color Index unter der Bezeichnung C.I. Solubilised Sulphur aufgeführt. Von diesen C.I. Solubilised Sulphur Dye stuffs sind insbesondere die folgenden geeignet: Black 1, Brown 1, Blue 2, Blue 7, Brown 12, Red 11, Brown 15, Blue 11, Green 3, Brown 46, Red 6, Brown 93, Blue 10, Brown 16, Brown 51, Brown 52, Green 2, Green 19, Green 9, Green 24, Yellow 5, Yellow 20, Brown 60, Yellow 19, Brown 21, Brown 10.

In den Färbeflotten können Hilfsmittel, wie z.B. Netz- und/oder Klotzhilfsmittel, in nach dem Stand der Technik üblichen Konzentrationen vorhanden sein.

Nach dem eigentlichen Färbevorgang ist lediglich ein einmaliges oder mehrmaliges Nachwaschen erforderlich.

Normalerweise kann das Nachwaschen sogar durch Spülen mit Wasser ersetzt werden. Das Nachwaschen oder Spülen kann bei Normaltemperatur oder leicht erhöhter Temperatur von z.B. 50 bis 60°C durchgeführt werden. Danach wird z.B. bei Temperaturen von 50 bis 60°C getrocknet. Die Anwendung eines besonderen Oxidationsmittels ist nicht erforderlich.

Bei dem Färben mit Schwefelfarbstoffen, die ohne Zusatz von Reduktionsmitteln wasserlöslich sind, d.h. insbesondere mit sogenannten wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen, bietet das erfindungsgemäße Verfahren durch Einsparung von Chemikalien (Wegfall von Reduktionsmitteln, Elektrolytsalzen, Oxidationsmitteln) und Energie erhebliche ökologische und ökonomische Vorteile. Außerdem werden gute Gebrauchsechtheiten erzielt.

In den nachfolgenden Beispielen stellen die Prozentangaben Gewichtsprozente dar. Die Beispiele 1 bis 10 betreffen die Herstellung der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden gepropften Substrate, und die Beispiele 11 bis 14 betreffen die Durchführung der Färbungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Beispiel 1

In einem 5 Liter 3-Halskolben, der mit einem Ankerrührer, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, wird ein 2,8 g schweres, 8 x 30 cm großes Baumwolltuch befestigt. Dann werden:

1000 ml destilliertes Wasser,

113,3 g Kochsalz,

573 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz,

2372,5 g Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid

als 61%ige wäßrige Lösung vorgelegt, der Kolben 3 mal evakuiert und mit Stickstoff inertisiert und unter 380 - 400 mbar auf 80°C geheizt.

Bei dieser Temperatur werden dann unter Rühren 64,5 g einer 5,25%igen Ammoniumpersulfat-Lösung zudosiert, 1 h geheizt und dann weiter 54 g einer 12,5 %igen Ammoniumpersulfat-Lösung zudosiert und eine Stunde bei 80°C geheizt.

Danach werden nochmals 118 g einer wäßrigen Ammoniumpersulfat Lösung zudosiert und 2 h bei 80 bis 83 °C auspolymerisiert.

Anschließend wird das Baumwolltuch aus dem Reaktionskolben entnommen, abgequetscht, 2 mal mit je 500 ml Wasser gespült, zwischendurch abgequetscht und 5 min bei 100°C getrocknet. Die Aufnahme an Polymer beträgt 5,3 %.

Beispiel 2:

In einem 5 Liter Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, wird ein 5,4 g schweres und 8 x 60 cm großes Baumwolltuch befestigt und dann

90 g NaCl gelöst in 1000 ml Wasser,

130,9 g Dimethylaminopropylmethacrylamid,

5 319,5 g Ethanol,

407 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz

zugegeben.

Mit 231 g Eisessig wird ein pH-Wert von 8,5 bis 9,0 eingestellt, 960 g Wasser zugesetzt und 2060 mg

2,2'-Azobis(2-amidino-propan)-dihydrochlorid) als Initiator zugegeben und anschließend der Kolben 3 mal

10 evakuiert, mit Stickstoff inertisiert und auf 79 bis 80°C geheizt.

Sobald die Innentemperatur von 80°C erreicht ist, werden nacheinander

45,8 g Ethanol

38,5 g Ethanol

93 g Ethanol und schließlich

15 322,5 g Ethanol zugegeben.

Zwischen jeder Zugabe wird 15 min nachgerührt und am Ende 2 h bei 80°C auspolymerisiert. Danach wird das Baumwolltuch aus dem Kolben entnommen, 3 mal mit je 200 ml Wasser gespült, wobei zwischendurch jedesmal abgequetscht wird und anschließend 5 min getrocknet. Die Aufnahme an Polymer beträgt 4,9%.

20 Die Wirkstoffkonzentration an Polymerisat beträgt 25%. Der K-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung beträgt: 112600.

Beispiel 3

25 Bei einer Wiederholung des Beispiels 2 wird das Baumwolltuch durch ein 3,4 g schweres, 8 x 47 cm großes Zellwolltuch ersetzt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 2,95%.

Beispiel 4

30 Bei einer Wiederholung des Beispiels 3 wird das Baumwolltuch durch ein 5,7 g schweres gleichgroßes Tuch aus Polyester/Baumwolle 65/35 ersetzt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 3,4%.

Beispiel 5:

35 In einem 3 Liter Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, wird eine Lösung aus

200 g destilliertes Wasser

56,7 g Kochsalz

287 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz

40 250 g Ethanol

1210 g Dimethyl-diallylammoniumchlorid als 61% wäßrige

Lösung vorgelegt.

Dann wird mit 9,5 g Eisessig ein pH-Wert von 3,7 - 3,8 eingestellt und mit 368,8 g Ethanol verdünnt.

Der Gehalt an monomerer Wirkstoff beträgt 34,7 %.

45 827 g dieser 34,7%igen Monomerlösung werden in ein Becherglas gefüllt und in die Lösung ein 100 x 25 cm großes, 11,6 g schweres Baumwollgewebe getaucht und 30 min mit einer Ultraschallquelle beschallt. Dann wird das Baumwolltuch abgequetscht und feucht 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Die Aufnahme an Polymer beträgt 37 %.

Beispiel 6

Eine Lösung aus

200 ml Wasser,

18,1 g Kochsalz

55 206,18 g Dimethylaminopropylmethacrylamid

63,9 g Ethanol

81,4 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz

wird mit Eisessig auf einen pH-Wert von 8,5 bis 9,0 eingestellt und über einen Foulard auf ein Baumwoll-

tuch aufgetragen und abgequetscht. Die Flottenaufnahme nach dem Abquetschen beträgt 114,4 %.

Das feuchte Tuch wird dann einer Mikrowellenbehandlung unterzogen (30 Sekunden 90 Watt und anschließend 4 mal 30 Sekunden 720 Watt).

Danach läßt man das feuchte Stofftuch 24 h bei Zimmertemperatur verweilen und trocknet anschließend
5 5 Minuten bei 100°C Die Aufnahme an Polymer beträgt 29,5 %.

Beispiel 7

Die in Beispiel 6 angegebene Monomerenlösung wird in der in Beispiel 6 angegebenen Weise auf ein
10 Baumwolltuch aufgebracht und abgequetscht. Dann wird das feuchte Tuch einer UV-Bestrahlung ausgesetzt, um die Polymerisation und Pfropfung auszulösen.

Die Nachbehandlung des Tuches erfolgt wie in Beispiel 6 angegeben. Die Aufnahme an Polymer beträgt 30,8 %.

Beispiel 8

In einem 5 Liter Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, befindet sich ein 5,7 g schweres und 8 x 60 cm großes Stofftuch aus Baumwolle/Polyester Mischgewebe 30/70.

20 Dann werden

800 g destilliertes Wasser vorgelegt

127,5 g NaCl gelöst und danach

1452 g Dimethylaminopropylmethacrylamid

713,6 g Ethanol

25 573 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz

zugegeben und mit 246,4 Eisessig auf einen pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt.

Nun werden 2,9 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid und 290,5 g Wasser zugefügt.

Diese Monomerlösung wird 1 h bei 20 bis 25°C gerührt. Das Baumwolle/Polyestertuch wird abgequetscht und in 2 Teile geteilt. Dann werden die beiden folgenden Behandlungen unterworfen:

30 A Der 1. Teil des Tuches wird 30 sec - 90 Watt und 2 Minuten lang mit 720 Watt einer Mikrowellenbehandlung ausgesetzt. Anschließend wird 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Die Aufnahme an Polymer beträgt 7,9% des Warengewichts.

B Der 2. Teil des Tuches wird 15 Minuten einer UV-Bestrahlung ausgesetzt und anschließend ebenfalls 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Die Aufnahme an Polymerisat beträgt 9,11 % des Warengewichts.

35

Beispiel 9:

In einem 5 l Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, befindet sich ein 5,7 g schweres, 8 x 60 cm großes Stofftuch aus Baumwolle.

40 Dann werden

200 ml destilliertes Wasser vorgelegt und darin

127,5 g NaCl gelöst und dann

1186,3 g Dimethyl-dialylammoniumchlorid als 61,2%ige

wäßrige Lösung, 1452 g Trimethylammoniumpropyl-methacrylamid

45 573 mg Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz

450 g Ethanol

nacheinander zugeben und mit 1,0 g Eisessig auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt. Nach der Zugabe von 76,9 g Ethanol werden 2,9 g (2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid) als Initiator zugesetzt und unter Darüberleiten von Stickstoff auf eine Innentemperatur von 78 bis 80°C geheizt.

50 Sobald die Innentemperatur von 78 bis 80°C erreicht ist, beginnt die Polymerisation und Pfropfung unter Temperaturanstieg auf 84°C. Nach Beendigung der Polymerisation, werden nacheinander 64,5 g, 54,2 g, 118,4 g und 453 g Ethanol in jeweils in Abständen von 10 bis 15 Minuten zugefügt und nach der Zugabe des letzten Anteils 1 h bei 77 bis 80°C nachgerührt. Dann wird das Tuch entnommen und wie in Beispiel 1 nachbehandelt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 14,6%.

55

Beispiel 10:

In einem 5 l Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler

versehen ist, befindet sich ein 5,6 g schweres und 8 x 60 cm großes Stofftuch aus Baumwolle.

Dann werden nacheinander vorgelegt

100 g destilliertes Wasser

127,5g NaCl

5 1452 g Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid als 50%ige wäßrige Lösung

726 g Dimethylaminopropylmethacrylamid

573 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz

450 g Ethanol und

638,2g Eisessig.

10 Danach setzt man 2,9 g 2,2'-Azobis-(-2-amidinopropandihydrochlorid als Initiator zu und heizt unter Darüberleiten von Stickstoff auf eine Temperatur von 80°C. Die Polymerisation beginnt, sobald die Temperatur von 80°C erreicht ist und steigt dann noch bis auf 89°C. Danach werden in Anteilen von 64,5, 54,2 g, 118,4 g und 400 g Ethanol zugefügt und nach jeder Zugabe 10 min nachgerührt und am Ende der Zugabe 2 h bei 78 bis 80°C nachgeheizt.

15 In der erhaltenen Polymerisatlösung wird ein Gehalt von 38,04 %, gefunden (Zur Gehaltsbestimmung wurde eine Probe 2 h lang bei einem Druck von 200mbar auf 120°C erhitzt).

Für die Viskosität der Lösung werden im DIN-Becher/Düse ϕ 6 mm/ 44,6 sec gemessen.

Das Tuch wird entnommen und wie in Beispiel 1 nachbehandelt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 4,7 %.

20

Beispiel 11

Ein gemäß Beispiel 10 behandeltes Baumwolltuch wird mit 2,5%, bezogen auf das Warengewicht, des Handelsfarbstoffs Solubilised Sulfur Blue 7 bei einem Flottenverhältnis von 1:20 35 min bei 60°C gefärbt.

25 Bei der Durchführung der Färbung kommen keine Salze und keine Reduktionsmittel zur Anwendung.

Die gefärbte Ware wird mit Wasser kalt gespült und danach getrocknet.

Es wird eine farbstarke Färbung mit guten Echtheiten erhalten. Die erhaltene Lichtechtheit beträgt 4 und die Reibechtheit trocken 5.

30 Beispiel 12:

Ein gemäß Beispiel 10 behandeltes und getrocknetes Baumwolltuch wird ohne Zusatz von Salzen und Reduktionsmitteln mit 2,5 % des Handelsproduktes C.I.Solubilised Sulfur Red 11 durch Foulardapplikation gefärbt, 12 Std. bei Raumtemperatur gelagert, mit Wasser kalt gespült und bei 50°C getrocknet.

35 Die erhaltenen Echtheiten liegen für die Lichtechtheit bei 3 bis 4 und für die Reibechtheit trocken bei 5.

Beispiel 13

40 Ein gemäß Beispiel 8 - Teil A behandeltes Baumwolltuch wird mit 2,5%, bezogen auf das Warengewicht, des Handelsfarbstoffs C.I. Solubilised Blue 7 durch Foulardimprägnierung gefärbt, 12 Std. bei Raumtemperatur gelagert, mit Wasser kalt gespült und bei 50°C getrocknet.

Die erhaltenen Echtheiten der Färbung betragen für die Lichtechtheit 3 bis 4 und für die Reibechtheit trocken 5.

45 Beispiel 14

Ein gemäß Beispiel 8 - Teil B behandeltes Baumwolltuch wird mit 2,5%, bezogen auf das Warengewicht des Handelsstoffes C.I. Solubilised Sulfur Red 11 durch Foulardauftrag gefärbt, 12 Std. bei Raumtemperatur gelagert, kalt mit Wasser gespült und bei 50°C getrocknet.

50 Die Lichtechtheit des gefärbten Materials beträgt 3 bis 4 und die Reibechtheit trocken 5.

Ähnlich gute Echtheiten wie in den Beispielen 11 bis 14 erhält man, wenn man bei den Beispielen 11 bis 14 die nach den Beispielen 1 bis 7 und 9 hergestellten gepfropften Substrate und/oder die Farbstoffe

Farbstoff C.I. Solubilised Sulfur Black 1

Farbstoff C.I. Solubilised Sulfur Blue 11

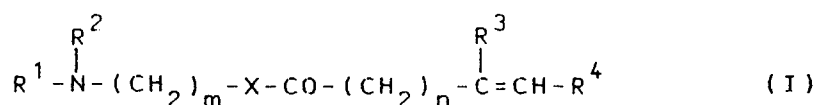
55 einsetzt.

Patentansprüche

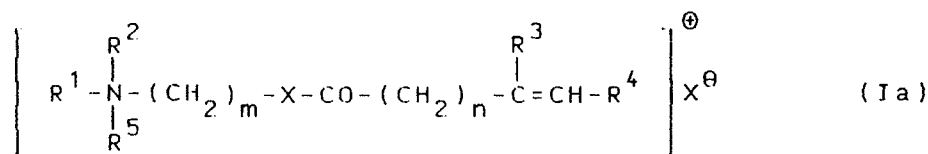
1. Verfahren zum Färben von Cellulose mit Schwefelfarbstoffen, die ohne Zusatz von Reduktionsmitteln wasserlöslich sind, insbesondere mit wasserlöslichen Thioschwefelsäure-Derivaten von Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat eine Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Polymerisat durch Polymerisation mindestens eines N-haltigen basischen Monomeren aufgepfropft worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine gepfropfte Cellulose eingesetzt wird, auf die 0,5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 15 Gew.% Polymerisat aufgepfropft ist.

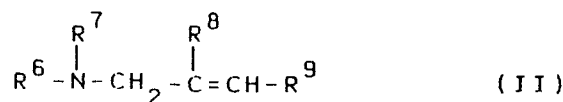
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine gepfropfte Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Polymerisat aufgepfropft ist, das als N-haltiges basisches Monomer eine Verbindung der Formel I



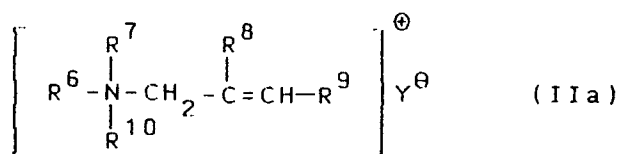
und/oder Ia



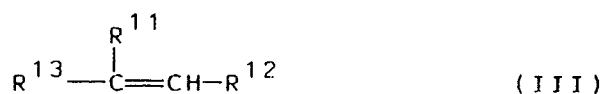
und/oder II



und/oder IIa



und/oder III



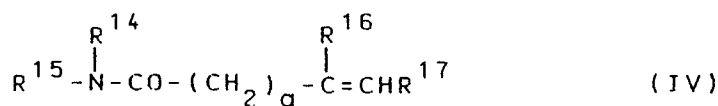
enthält, wobei

R^1, R^2, R^6, R^7

Wasserstoff (C_1 bis C_6)Alkyl, (C_5 bis C_7)Cycloalkyl, (C_2 bis C_4)-Hydroxyalkyl, oder R^1 und R^2 , R^6 und R^7 , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring,

		der auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann,
	X	-O- oder -NH-,
	R ³ , R ⁴ , R ⁸ , R ⁹ , R ¹¹ , R ¹²	H oder CH ₃ ,
	m	eine der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,
5	n	eine der Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,
	R ⁵ , R ¹⁰	(C ₁ bis C ₆)Alkyl, Phenyl-(C ₁ bis C ₄)alkyl, Phenyl-(O-CH ₂ CH ₂) _p -,
	R ⁷	über die bereits genannten Bedeutungen hinaus auch R ⁹ -CH=C(R ⁸)-CH ₂ -,
10	R ¹³	einen mindestens ein basisches Stickstoffatom enthaltenden 5- oder 6 gliedrigen heterocyclischen Ring, der auch einen ankondensierten Benzolkern besitzen und/oder ein- oder mehrfach substituiert sein kann
	p	eine der Zahlen 1, 2, 3 oder 4,
	X ^e , Y ^e	ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions
15	bedeuten.	

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine gepropfte Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Copolymerisat aufgepfropft ist, das neben einem oder mehreren Monomeren der in Anspruch 3 genannten Formeln I, Ia, II, IIa und/oder III auch ein oder mehrere andere polymerisierbare Monomere, insbesondere ein oder mehrere Amide der Formel IV



und/oder ein oder mehrere Ester der Formel V



worin

R¹⁴, R¹⁵ Wasserstoff, (C₁ bis C₆)Alkyl, (C₅ bis C₇)Cycloalkyl, (C₂ bis C₄)Hydroxyalkyl oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der auch noch -O-, -S-, -N= oder -NH- enthalten kann,

R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ Wasserstoff oder Methyl,

R²⁰ (C₁ bis C₆) Alkyl,

q die Zahl 0, 1, 2 oder 3

bedeuten, enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Cellulose mit einem aufgepfropften Copolymerisat eingesetzt wird, die mindestens 20 Mol%, vorzugsweise mindestens 40 Mol% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Mol% einer oder mehrerer Monomeren der in Anspruch 3 genannten Formeln I, Ia, II, IIa und/oder III enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von Normaltemperatur bis ca. 75°C, vorzugsweise bis ca. 60°C, gefärbt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ohne Elektrolytsalzzusatz gefärbt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Cellulose eingesetzt wird, deren aufgepfropftes Polymerisat eine Verbindung der Formel I und/oder II mit X = -NH- und/oder eine Verbindung der Formel IIa mit R⁷ = R⁹-CH=C(R⁸)-CH₂- enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Cellulose eingesetzt wird, auf die ein Homopolymerisat aufgepfropft worden ist.

5 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine gepfropfte Cellulose in Faserform, insbesondere in Form von gepfropften Leinen-, Jute- oder Ramie-Fasern oder in Form von Fasern gepfropfter, regenerierter Cellulose, vorzugsweise als Fasern gepfropfter Baumwolle, eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 5100

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 514 385 (EUGENE E. MAGAT ET AL) * das ganze Dokument * ---	1-10	D06P3/60 D06M14/04 D06M14/22
A	WORLD PATENTS INDEX Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 68-11046Q & SU-A-193 020 (KAUSKANSKII) * Zusammenfassung * ---	1-10	
A	WORLD PATENTS INDEX Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-848088 & JP-A-54 131 091 (TOPPAN PRINTING KK) 11. Oktober 1979 * Zusammenfassung * ---	1-10	
A	EP-A-0 265 768 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORP.) * das ganze Dokument * -----	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P D06M
Recherchenort OEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 13 JULI 1992	Prüfer J-F OELZANT
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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			