

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 509 397 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92106157.8**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 3/66**, D06P 3/60,
D06M 14/04, D06M 14/22

22 Anmeldetag: **09.04.92**

30 Priorität: **15.04.91 DE 4112227**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.92 Patentblatt 92/43

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

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Dannheim, Jörg, Dr.**
Strubbergstrasse 32
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Keil, Karl-Heinz, Dr.**
Lübecker Weg 3
W-6450 Hanau-Mittelbuch(DE)
Erfinder: **Martini, Thomas, Dr.**
Odenwaldstrasse 5
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

54 **Verfahren zum Färben von mit N-haltigen, basischen Polymeren modifiziertem Cellulosefasermaterial mit anionischen Farbstoffen und das modifizierte Cellulosefasermaterial selbst.**

57 Cellulosefasermaterialien werden mit N-haltigen, basischen Monomeren bei Temperaturen von bis zu 160 ° C in vorzugsweise wässrigem Medium behandelt, wobei Polymerisation des Monomeren unter Aufpfropfung des gebildeten Polymerisats auf den Cellulosefasermaterial erfolgt. Das so modifizierte Fasermaterial eignet sich zum Färben mit anionischen Farbstoffen, insbesondere solchen, die eine faserreaktive Gruppe enthalten, unter Anwendung von lediglich elektrolytarmen und alkalifreien Färbeflotten.

EP 0 509 397 A1

Textilmaterialien, wie beispielsweise Gewebe, Gewirke, Garne und Fäden, die aus Cellulosefasern oder aus einem Gemisch aus Cellulosefasern mit anderen Fasern bestehen, werden unter Verwendung von anionischen Farbstoffen, insbesondere anionischen faserreaktiven Farbstoffen, gemäß den üblichen Anwendungstechniken beispielsweise in der Weise gefärbt, daß man, insbesondere bei der Anwendung von faserreaktiven Farbstoffen, den Färbeprozess in Gegenwart eines Alkali, wie beispielsweise Natronlauge, Natriumcarbonat und Natriumsilikat, und in Anwesenheit von Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Natriumsulfat, bei erhöhten Temperaturen, wie beispielsweise bei 60 ° C, durchführt.

Weiterhin kommen hierfür kontinuierliche und halbkontinuierliche Färbeweisen zur Anwendung, wie beispielsweise das Klotz-Heißdampf(Pad-Steam)-Verfahren oder das Klotz-Kaltverweil-Verfahren zur Anwendung. Beim Pad-Steam-Prozess wie auch beim Kaltverweilverfahren wird das Textilmaterial zunächst mit der Farbstoff (faserreaktiven Farbstoff) enthaltenden wäßrigen Flotte geklotzt und das zur Fixierung benötigte Alkali in einem späteren, getrennten Imprägnierschritt auf das Textilmaterial appliziert. Als Alkali kommen vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat (in wäßriger Lösung) und wäßrige Wasserglaslösungen in Betracht.

Insbesondere bei der Anwendung von faserreaktiven Farbstoffen, die mit der Faser eine kovalente Bindung eingehen, zeichnen sich die so gefärbten Fasermaterialien durch eine hohe Brillanz der Färbung und durch sehr gute Gebrauchsechtheiten, wie beispielsweise Naßecktheiten, Reibecktheiten, Kochecktheiten und Lichtecktheiten, aus.

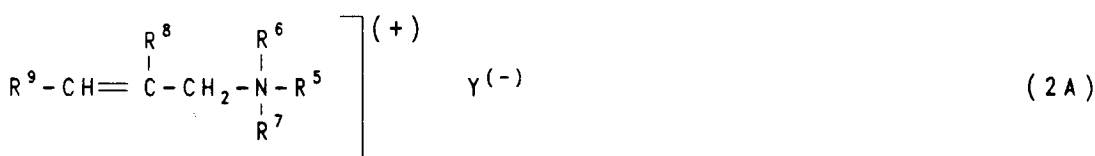
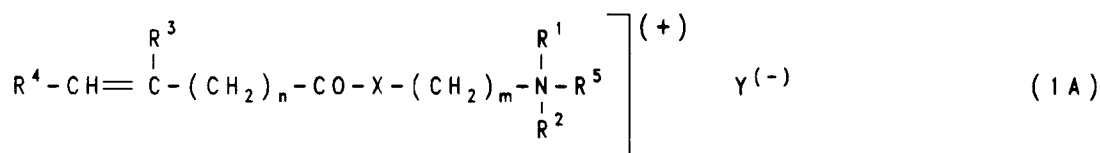
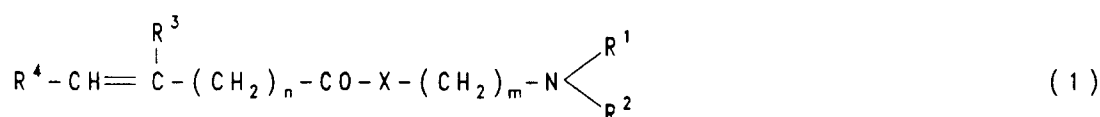
Da neben dem Fixiervorgang des faserreaktiven Farbstoffes in der wäßrigen, stark alkalischen Färbeflotte noch zusätzlich eine Hydrolysereaktion des faserreaktiven Farbstoffes ablaufen kann oder die Fixierung auf dem Fasermaterial nicht vollständig ist, müssen im Anschluß an den Färbeprozess teilweise umfangreiche und zeitaufwendige Wasch- und Spülprozesse ausgeführt werden, wie das mehrfache Spülen mit kaltem und heißem Wasser und einer dazwischen liegenden Neutralisationsbehandlung zur Entfernung überschüssigem Alkalis auf dem gefärbten Material und des weiteren beispielsweise eine Kochwäsche mit einem nichtionogenen Waschmittel, um die guten Echtheiten der Färbung zu gewährleisten.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nachbehandlungsprozesse zu verbessern und bezüglich ihres Aufwandes zu verringern und zusätzlich die Echtheiten der Färbungen zu verbessern. So hat man gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift 37 09 766 versucht, Cellulosefasermaterial mit faserreaktiven Farbstoffen alkalifrei zu färben, wobei das Fasermaterial vor dem Färbeprozess einer Modifizierung durch Vorbehandlung mit einem Umsetzungsprodukt aus Polyethylenamin und einem bifunktionellen Alkylierungsmittel ausgesetzt und hierdurch kationisiert und geschlichtet wird. In ähnlicher Weise erfolgt eine Modifizierung der Cellulosefaser durch Vorbehandlung mit einem Umsetzungsprodukt aus einem Epihalogenhydrin und einem Alkylamin gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift Nr. 38 31 464. Zwar können mit diesen so vorbehandelten Fasermaterialien mit faserreaktiven Farbstoffen Färbungen erhalten werden, die gute Gebrauchsechtheiten besitzen, jedoch entsprechen diese Echtheiten, insbesondere die Lichtecktheiten, nicht der Qualität, die die Färbungen, die mit den anfangs erwähnten konventionellen Färbeweisen erhalten werden, besitzen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß man in überraschender Weise Färbungen mit anionischen Farbstoffen, insbesondere faserreaktiven Farbstoffen, mit guten Gebrauchsechtheiten, die denen einer nach konventioneller Färbeweise erhältlichen Färbung entsprechen, erhält, wenn man ein modifiziertes, kationisiertes Cellulosefasermaterial verwendet, bei welchem die Polymerisation von N-haltigen, basischen, olefinischen Monomeren auf dem Fasermaterial direkt ausgeführt wurde und die Monomeren aus der nachfolgenden Reihe der Monomeren ausgewählt werden; die Verwendung dieses so modifizierten Cellulosefasermaterials erlaubt es, das Färbeverfahren unter Anwendung von elektrolytarmen und alkalifreien Färbeflotten durchzuführen, weswegen auch die aufwendige Nachbehandlung der Färbungen durch Spül- und Kochprozesse entfällt.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zum Färben von Cellulosefasermaterialien mit anionischen Farbstoffen, insbesondere faserreaktiven Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Färbung unter Anwendung elektrolytarmer und alkalifreier Färbeflotten durchführt und als Cellulosefasermaterial eine nachfolgend beschriebene modifizierte Cellulosefaser verwendet.

Modifizierte Cellulosefasermaterialien, die erfindungsgemäß in das Färbeverfahren eingesetzt werden können, sind Cellulosefasermaterialien, auf die ein Polymerisat aufgepfropft worden ist, das mindestens ein polymerisierbares, N-haltiges, basisches Monomeres aus der Gruppe der allgemeinen Formeln (1), (1A), (2) und (2A) als Baustein enthält:



In diesen Formeln bedeuten:

- R^1 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;
 R^2 hat eine der für R^1 genannten Bedeutungen und kann zu R^1 gleich oder von R^1 verschieden sein; oder
 R^1 und R^2 bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NH- ausgewählt sind;
 R^3 ist Wasserstoff oder Methyl;
 R^4 ist Wasserstoff oder Methyl;
X ist Sauerstoff oder bevorzugt eine Gruppe der Formel -NH-;
m ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 2 oder 3;
n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 oder bevorzugt die Zahl Null;
 R^5 ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen oder ein Rest der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_p$ -phenyl, in welcher p für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und phenyl der Phenylrest ist;
 R^6 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;
 R^7 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder ein Rest der allgemeinen Formel $-CH_2-CH=CH_2$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2-CH=CH-CH_3$ oder $-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_3$; oder
 R^6 und R^7 bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NH- ausgewählt sind;
 R^8 ist Wasserstoff oder Methyl;
 R^9 ist Wasserstoff oder Methyl;
 $Y^{(-)}$ ist ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines

mehrwertigen Anions.

Einwertige Anionen $Y^{(-)}$ sind beispielsweise einwertige Reste einer Mineralsäure, Sulfonsäure oder Carbonsäure oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Rest einer mehrbasischen Mineralsäure, Sulfonsäure oder Carbonsäure. Einwertige Anionen $Y^{(-)}$ sind beispielsweise das Nitrat-, Hydrogensulfat-, Benzolsulfonat-, Fluorid-, Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Acetat- oder Propionat-Anion oder der anionische Rest einer anderen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure. Ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions sind beispielsweise das halbe Equivalent eines Sulfatanions oder das dritte Äquivalent eines Phosphatanions. Vorzugsweise ist $Y^{(-)}$ ein Halogenanion, wie das Bromid- oder Jodidanion und insbesondere das Chlorid-Anion.

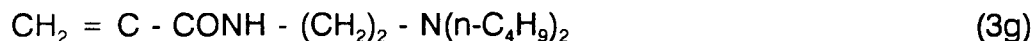
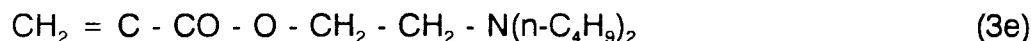
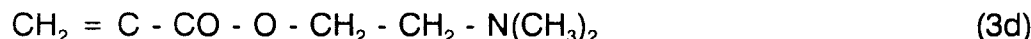
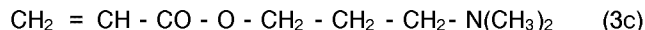
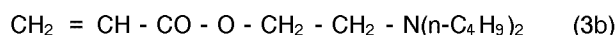
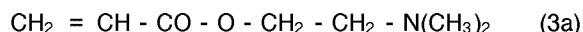
Alkylreste in den obigen Formeln sind beispielsweise der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-, n-Pentyl- und n-Hexyl-Rest. Cycloalkylreste sind beispielsweise der Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylrest, bevorzugt hiervon der Cyclohexylrest. Hydroxyalkylreste sind beispielsweise der 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxy-n-propyl-, 3-Hydroxy-n-propyl-, der 2-, 3- oder 4-Hydroxy-n-butyl- und der 2-Methyl-3-hydroxy-n-propyl-Rest. Sofern R^1 und R^2 bzw. R^6 und R^7 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochene Reste bilden, so sind diese beispielsweise der Pyrrolidiny-, Piperidino-, Pyrrolyl-, Pyridinyl-Piperazinyl-, Morpholino- oder Thiomorpholino-Rest.

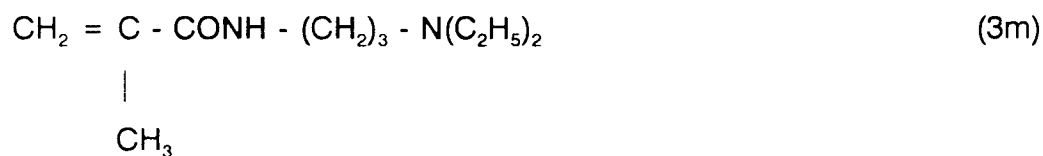
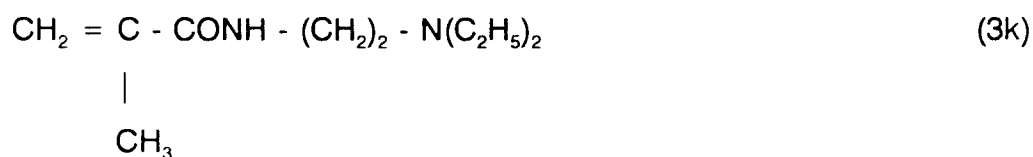
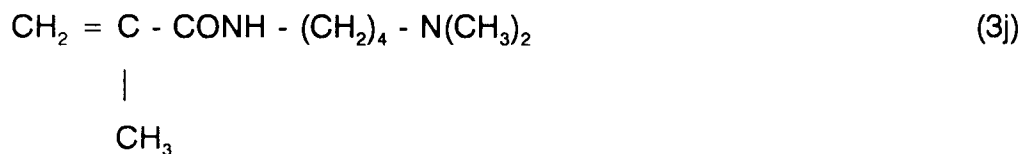
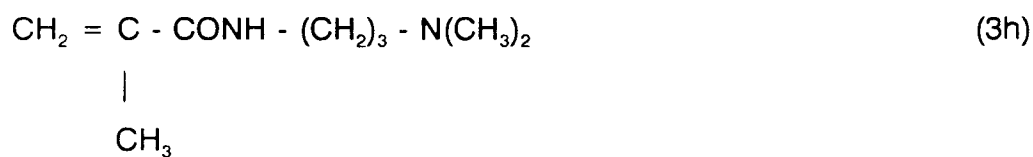
Phenylalkylreste, in denen der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann, sind beispielsweise der Benzyl-, Phenethyl-, 3-Phenyl-n-propyl-, 2-Phenyl-n-propyl-, 3-Phenyl-n-propyl-, 3-Phenyl-n-butyl- oder 4-Phenyl-n-butyl-Rest, bevorzugt hiervon der Benzylrest.

Beispiele für einen Rest der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_p$ -phenyl

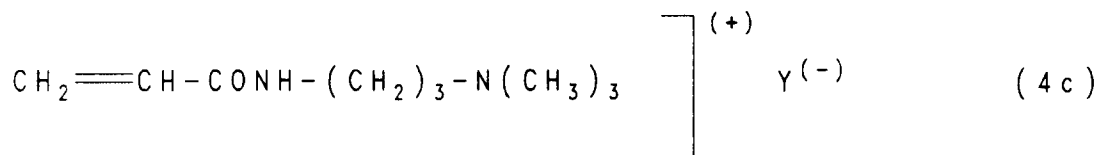
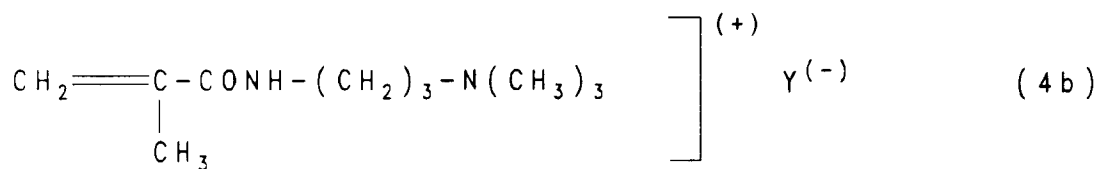
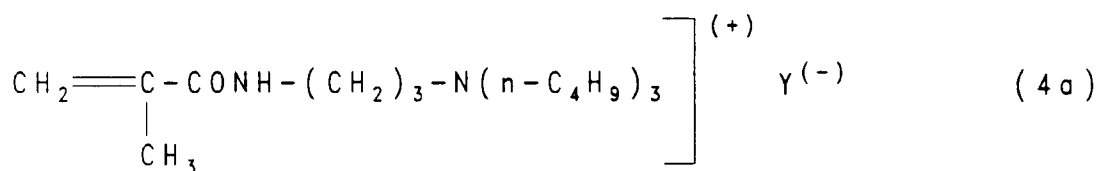
sind beispielsweise der β -(Phenoxy)-ethyl-Rest oder Reste, in welchen p für die Zahl 2 oder 4 steht.

Besonders geeignete und bevorzugte, olefinische, N-haltige Monomere sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formeln (3a) bis (3m):





Die obengenannten Monomeren sind insbesondere in Form ihrer quaternierten Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1A) bevorzugt, wobei die drei Alkylreste am quartären Stickstoffatom bevorzugt die gleiche Bedeutung haben. Insbesondere bevorzugt sind hiervon Verbindungen der Formeln (4a) bis (4c)



in welchen $\gamma^{(-)}$ eine der obengenannten Bedeutungen besitzt und bevorzugt das Chlorid-Anion ist.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (2A) sind diejenigen als bevorzugt zu nennen, in welchen der Rest R^7 ein Allylrest, bevorzugt der Dimethyl-allyl-Rest ist.

Weitere Monomere, die erfindungsgemäß zur Modifizierung der Cellulosefaser dienen können, sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



in welcher

R^{10} Wasserstoff oder Methyl ist,

R^{11} ein fünf- oder sechsgliedriger heterocyclischer Rest ist, der mindestens ein basisches Stickstoffatom enthält und der einen ankondensierten Benzolring besitzen kann und/oder durch einen oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, Substituenten substituiert sein kann, und

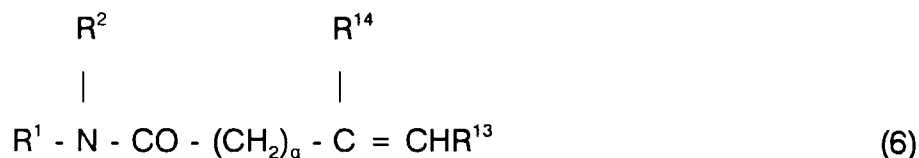
R^{12} Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Substituenten im Rest R^{11} sind beispielsweise Alkylreste von 1 bis 4 C-Atomen und Hydroxyalkylreste von 2 bis 4 C-Atomen. R^{12} ist bevorzugt ein Wasserstoffatom. Für den Rest R^{11} stehende 5-gliedrige, heterocyclische, gesättigte oder ungesättigte Reste sind beispielsweise der Imidazolyl-, Imidazolinyl-, Pyrrolyl-, Pyrrolinyl-, Pyrrolidinyl- und der Indolyl-Rest.

Fünfgliedrige Ringverbindungen der allgemeinen Formel (5) sind beispielsweise das N-Vinyl-imidazol, 1-Vinyl-2-imidazolin, 2-Vinyl-4-methyl-imidazolin, 2-Vinyl-5-methyl-imidazolin, 1-Vinyl-2-methyl-imidazol, 1-Vinyl-4-(β -hydroxyethyl)-imidazol, N-Vinyl-pyrrol, 2-Isopropenyl-2-imidazolin und 1-Vinyl-2,4-dimethyl-imidazol. Reste R^{11} , die sechsgliedrige heterocyclische, gesättigte oder ungesättigte Reste darstellen, sind beispielsweise der Pyridinyl- oder Chinolinyl-Rest. Sechsgliedrige heterocyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (5) sind beispielsweise das 2-Vinyl-pyridin, 3-Vinyl-pyridin, 4-Vinyl-pyridin, 3-Isopropenyl-pyridin, 2-Vinyl-chinolin, 2-Methyl-3-vinyl-8-hydroxy-chinolin, 2-Vinyl-chinolin, 2-Methyl-3-vinyl-isochinolin, 1-Methyl-5-vinyl-isochinolin und 2-Isopropenyl-chinolin. Hiervon sind das Vinylpyridin und dessen Derivate besonders bevorzugt.

Das auf das Cellulosefasermaterial aufgepfropfte Polymerisat kann aus monomeren Bausteinen einer oder mehrerer Verbindungen der obengenannten Formeln (1), (1A), (2), (2A) und/oder (5) aufgebaut sein. Es kann auch noch andere einpolymerisierbare Monomeren enthalten. Das auf das Cellulosefasermaterial erfindungsgemäß aufgepfropfte Polymerisat enthält beispielsweise 20 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 100 Mol-% und insbesondere bevorzugt 80 bis 100 Mol-%, einer oder mehrerer Verbindungen der obengenannten Formeln. Hierbei ist die Aufteilung zwischen den Monomeren der obengenannten Formeln beliebig. In der Regel enthält das aufgepfropfte Polymerisat nur eine der Verbindungen der obengenannten Formeln, d.h. ein Cellulosefasermaterial mit einem aufgepfropften Homopolymerisat ist bevorzugt.

Copolymerisate, die auf das Cellulosefasermaterial aufgepfropft sein können, sind solche, die neben den obengenannten Monomeren der allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und/oder (5) als ein oder mehrere Comonomere solche entsprechend den nachstehenden allgemeinen Formeln (6) und (7) enthalten:



In diesen Formeln bedeuten:

R^1 und R^2 haben eine der obengenannten Bedeutungen, wobei R^1 und R^2 auch zusammen mit dem N-Atom den erwähnten heterocyclischen Rest bilden können;

R^{13} ist Wasserstoff oder Methyl;

- R¹⁴ ist Wasserstoff oder Methyl;
 R¹⁵ ist Wasserstoff oder Methyl;
 R¹⁶ ist Wasserstoff oder Methyl;
 R¹⁷ ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen;
 5 q ist die Zahl Null, 1, 2 oder 3.

Monomere der allgemeinen Formel (6) sind beispielsweise Acrylamid und Methacrylamid. Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind beispielsweise die (C₁-C₆)-Alkyl-ester, insbesondere die Methyl- und Ethylester, der Acryl- und der Methacrylsäure.

Die Pfropfung des Mono- oder Copolymeren auf die Cellulosefaser wird so durchgeführt, daß ein oder
 10 mehrere Monomeren der Formeln (1), (1A), (2), (2A) und/oder (5) gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren Monomeren der allgemeinen Formel (6) und/oder (7) polymerisiert werden. Die Polymerisation bzw. Copolymerisation auf der Faser erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel. Solche sind insbesondere Wasser im Gemisch mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, das gegenüber den Monomeren
 15 inert ist. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise niedere Alkohole, wie Alkanole von 1 bis 5 C-Atomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, Glykole und Diole, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol und Propan-1,3-diol, Di- und Polyglykole, wie beispielsweise Diethylenglykol und Triethylenglykol, Glykoether, wie beispielsweise Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Ethylenglykol-monomethylether, Ethylenglykol-monoethylether, Ethylenglykol-mono-n-propyl-ether, Ethylenglykol-mono-n-butyl-ether, Ethylenglykol-dimethylether und
 20 Ethylenglykol-diethylether, und des weiteren Ketone, wie beispielsweise Aceton und Methyl-ethyl-ke-ton.

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

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

Die Homo- und Copolymerisation wird in Gegenwart des Cellulosefasermaterials bei Raumtemperatur (10 bis 30°C) oder bei höherer Temperatur von bis zu etwa 160°C, in der Regel jedoch bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C und vorzugsweise zwischen 60 und 90°C, insbesondere bevorzugt zwischen 65 bis 85°C, durchgeführt. Hierfür verwendet man in üblicher Weise geeignete Polymerisationsin-
 35 itiatoren, wie beispielsweise radikalbildende Substanzen. Auch die Einwirkung energiereicher Strahlung, wie UV-Strahlen, und ebenso Mikrowellen und die Einwirkung von Ultraschall, können dazu dienen, um die Polymerisation zu starten.

Radikalbildende Initiatoren sind beispielsweise Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolperoxid, Methyl-ethyl-ke-ton-peroxid, Laurylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Di-tert.-butyl-perphthalat, Azodiisobutyroni-
 40 tril, 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2-Phenyl-azo-2,4-dimethyl-4-methoxy-valeronitril, 2-Cyano-2-propyl-azo-formamid, Azodiisobutyramid, Dimethyl-, Diethyl- oder Di-n-butyl-azobismethylvalerat, tert.-Butylperneodecanoat, Di-isononanoyl-peroxid, tert.-Amylperpivalat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Di-isotridecylperoxydicarbonat und tert.-Butylperoxy-isopropyl-percarbonat. Vorzugsweise wird als Initiator 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(2-imidazol-2-yl-propan)-dihydro-chlorid,
 45 2,2'-Azo-bis(2-carbamoyl-propan)-dihydrat oder 2,2'-Azobis(2-methoxycarbonyl-propan) verwendet. Bezogen auf die Monomerenmenge 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
 50 Inertgases, wie bspw. Stickstoff, erfolgen. Die Monomerkomponenten werden in solchen Mengen eingesetzt, daß das auf die Cellulose aufgepfropfte Polymerisat mindestens 20 Mol-%, vorzugsweise mindestens 40 Mol-% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Mol-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln (1), (1A), (2), (2A) und/oder (5) in einpolymerisierter Form enthält.

Die Pfropfung kann erfindungsgemäß so durchgeführt werden, daß das zu pfropfende Cellulosefasermaterial in das Polymerisationsgefäß zusammen mit der Lösung des oder der Monomeren eingebracht und die
 55 Homo- bzw. Copolymerisation durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Homo- bzw. Copolymerisation in der Regel nach etwa 0,5 bis 4 Stunden, in vielen Fällen nach 0,5 bis 2,5 Stunden, beendet.

Dann wird das Cellulosefasermaterial aus dem Polymerisationsbehälter entfernt, von anhaftender

Flüssigkeit, bspw. durch Abquetschen, befreit, mit Wasser gespült und getrocknet.

Die Pfropfung der Cellulosefaser kann aber auch so durchgeführt werden, daß die Monomerlösung durch Foulardieren, Pflatschen, Tränken oder Besprühen auf das Cellulosefasermaterial 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 häufig eine etwa 0,5- bis 10-minütige Bestrahlung oder Beschallung ausreichend. Danach wird das Cellulosefasermaterial noch 2 bis 36 Stunden, vorzugsweise 10 bis 24 Stunden, feucht gelagert und anschließend nach eventuellem Spülen getrocknet wird.

Cellulosefasermaterialien, die in erfindungsgemäßer Weise zur Modifizierung geeignet sind, sind beispielsweise Baumwolle und Zellwolle sowie die Leinen-, Jute- und Ramie-Fasern und regenerierte Cellulosefasern, vorzugsweise die Baumwollfaser. Die modifizierten Cellulosefasermaterialien können auch als Anteil in Mischgeweben vorliegen, wie beispielsweise Mischgewebe solcher modifizierter Cellulosefasern mit Polyesterfasern. Die erfindungsgemäße Modifizierung der Cellulosefaser kann in dem Mischgewebe selbst erfolgen sowie in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware. Es ist insbesondere als Substrat ein Cellulosefasermaterial geeignet, das in der vorstehenden Weise modifiziert, d.h. auf das Polymerisat gepfropft worden ist, und auf das insbesondere 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% Polymerisat, bezogen auf die Cellulosefaser, aufgefropft worden ist.

Cellulosefasermaterial wurde bereits nach den Angaben der US-Patentschrift 4 464 523 mit N,N-Diallyl-N,N-dialkyl-ammoniumhalogeniden als Monomeren durch Polymerisation modifiziert, wobei solche modifizierten Celluloseabkömmlinge als Hilfsmittel in Shampoos und andere Haarbehandlungsmittel Verwendung fanden. Der Einsatz von solchermaßen modifizierten Cellulosefasermaterialien, wie von solchermaßen modifizierter Baumwolle, als Substrat zum Färben mit anionischen, insbesondere faserreaktiven, Farbstoffen ist jedoch noch nicht bekannt. Insbesondere ist die Modifizierung durch Aufpfropfen der Polymerisate, einschließlich Copolymerisate, von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1), (1A), (2) und/oder (2A) neu.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch Cellulosefasermaterialien, die in erfindungsgemäßer Weise durch Aufpfropfen des Polymerisates dieser Verbindungen der allgemeinen Formel (1) und/oder (2) bzw. deren quarternierten Derivate modifiziert wurden.

Das Färben solchermaßen modifizierter Cellulosefasermaterialien in erfindungsgemäßer Weise erfolgt analog den bekannten Färbeweisen zum Färben von Cellulosefasermaterialien unter Anwendung von anionischen Farbstoffen, insbesondere anionischen faserreaktiven Farbstoffen, und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen, jedoch mit der erfindungsgemäßen Ausnahme, daß für die Färbebäder und Klotzflotten der erfindungsgemäßen Färbeverfahren ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natronlauge und Wasserglas, ausgeschlossen werden kann und des weiteren der übliche Zusatz an Elektrolytsalzen, die insbesondere die Migration des Farbstoffes auf der Faser erhöhen sollen, nicht oder nur in geringem Maße, d.h. bis zu höchstens 10 g pro Liter Färbebad oder Färbeflotte, erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren erfolgt demgemäß innerhalb eines pH-Bereiches von 3 bis 7,5, vorzugsweise von 4,5 bis 7.

Färbeverfahren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer oder kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach dem Klotz-Kaltverweil-Verfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren. Beim Ausziehverfahren kann man im üblichen Flottenverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 20 arbeiten. Die Färbetemperatur kann zwischen 30 und 90 °C betragen, bevorzugt liegt sie bei Temperaturen unterhalb 60 °C; wie sich aus der oben erwähnten erfindungsgemäßen Anwendung des Klotz-Kaltverweil-Verfahrens ergibt, ist das Färben auch vorteilhaft bei Raumtemperatur (10 bis 30 °C) möglich.

In den erfindungsgemäßen Färbeprozessen können darüber hinaus die üblichen Hilfsmittel, wie Tenside (Netzmittel), Harnstoff und Egalisierhilfsmittel oder Hilfsmittel, die die Löslichkeit von Farbstoffen in den konzentrierten Klotzflotten verbessern, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und gegebenenfalls alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäuren, eingesetzt werden.

Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle anionischen Farbstoffe, die eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können sowohl der Klasse der Azofarbstoffe, der Kupferkomplex-, Kobaltkomplex- und Chromkomplex-Azofarbstoffe, der Kupfer- und Nickelphtalocyanin-Farbstoffe, der Anthrachinon-, Kupferformazan- und Triphenyldioxazinfarbstoffe angehören. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben und dem Fachmann allseits geläufig.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen Färbungen der modifizierten Cellulosefasermaterialien

benötigen nach der Entnahme aus dem Färbebad bzw. nach Beendigung der Fixierung des Farbstoffes auf dem Substrat keine weitere Nachbehandlung, insbesondere keinen aufwendigen Nachbehandlungsprozeß unter Einbeziehung einer Wäsche. In der Regel genügt ein übliches ein- oder mehrmaliges Spülen des gefärbten Substrates mit kaltem, warmem oder heißem Wasser, das gegebenenfalls ein nichtionogenes
 5 Netzmittel enthalten kann. Eine Kochendbehandlung des gefärbten Substrates mit einer Waschlösung zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften ist nicht erforderlich.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprocente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

10 Beispiel 1

In einem 5-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Ankerrührer, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist, wird ein 2,8 g schweres,
 15 8 x 30 cm großes Baumwolltuch befestigt. Dann werden
 1000 ml destilliertes Wasser,
 113,3 g Kochsalz,
 573 mg Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz und
 2372,5 mg Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid als 61%ige wäßrige Lösung vorgelegt, der Kolben dreimal
 20 evakuiert, mit Stickstoff inertisiert und unter 380 bis 400 mbar auf 80 °C geheizt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 64,5 g einer 5,25%igen Ammoniumpersulfat-Lösung zudosiert; es wird eine Stunde geheizt, und sodann werden weitere 54 g einer 12,5%igen Ammoniumpersulfat-Lösung zudosiert und eine Stunde bei 80 °C geheizt. Nach Zugabe von weiteren 118 g einer wäßrigen Ammoniumpersulfat-Lösung wird die Polymerisation bei 80 bis 83 °C, während 2 Stunden durchgeführt.

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

Beispiel 2

30 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
 90 g NaCl, gelöst in 100 ml Wasser,
 130,9 g Dimethylaminopropylmethacrylamid,
 35 319,5 g Ethanol und
 407 mg Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz
 werden hinzugegeben.

Mit 231 g Eisessig wird ein pH-Wert von 8,5 bis 9,0 eingestellt. 960 g Wasser und 2060 mg 2,2'-Azo-bis(2-amidino-propan)-dihydrochlorid als Initiator werden zugegeben; anschließend wird der Kolben dreimal
 40 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 nochmals

45 322,5 g Ethanol zugegeben.

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

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

Beispiel 3

55 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

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

5 Beispiel 5

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

- 200 g destilliertem Wasser,
- 10 56,7 g Kochsalz,
- 287 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz,
- 250 g Ethanol und
- 1210 g Dimethyl-diallylammoniumchlorid als 61 % wäßrige Lösung vorgelegt.

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

- 15 Der Gehalt an monomerer Wirksubstanz beträgt 34,7 %.

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

20

Beispiel 6

Ein Lösung aus

- 200 ml Wasser,
- 25 18,1 g Kochsalz,
- 206,18 g Dimethylaminopropylmethacrylamid,
- 63,9 g Ethanol und
- 81,4 mg Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz

- 30 wird mit Eisessig auf einen pH-Wert von 8,5 bis 9,0 gestellt und über einen Foulard auf ein Baumwolltuch aufgetragen und abgequetscht. Die Flottenaufnahme nach dem Abquetschen beträgt 114,4 %.

Das feuchte Tuch wird einer Mikrowellenbehandlung unterzogen (30 Sekunden mit 90 Watt und anschließend 4 mal 30 Sekunden mit 720 Watt). Danach läßt man das feuchte Stofftuch 24 h bei Zimmertemperatur verweilen und trocknet es anschließend 5 Minuten bei 100 °C. Die Aufnahme an Polymer beträgt 29,5 %.

35

Beispiel 7

Die in Beispiel 6 angegebene Monomerlösung wird in der in Beispiel 6 angegebenen Weise auf ein Baumwolltuch aufgebracht und abgequetscht. Das feuchte Tuch wird einer UV-Bestrahlung ausgesetzt, um

- 40 die Polymerisation und Pfropfung auszulösen. Die Nachbehandlung des Tuches erfolgt wie in Beispiel 6 angegeben. Die Aufnahme an Polymer beträgt 30,8 %.

Beispiel 8

- 45 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 einem 30:70%-Baumwolle/Polyester-Mischgewebe.

- 800 g destilliertes Wasser werden zugegeben, 127,5 g NaCl darin gelöst und danach 1452 g Dimethylaminopropylmethacrylamid, 713,6 g Ethanol und 573 mg Ethylendiamintetraessigsäure-dinatriumsalz zuge-
- 50 setzt. Mit 246,4 g Eisessig wird ein pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt.

Nun werden 2,9 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid und 290,5 g Wasser hinzugefügt. Diese Monomerlösung wird 1 h bei 20 bis 25 °C gerührt. Das Tuch wird abgequetscht und in 2 Teile geteilt. Je ein Teil wird den folgenden Behandlungen unterworfen:

- I. Der eine Teil des Tuches wird einer Mikrowellenbehandlung während 30 Sekunden mit 90 Watt
- 55 und 2 Minuten lang mit 720 Watt ausgesetzt. Danach wird es 5 Minuten bei 100 °C getrocknet. Die Aufnahme an Polymer beträgt 7,9 % des Warengewichts.
- II. Der andere 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.

Beispiel 9

In einem 5-Liter-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. 200 ml destilliertes Wasser werden hinzugegeben, 127,5 g NaCl darin gelöst und danach 1186,3 g Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid als 61,2%ige wäßrige Lösung, 1452 g Trimethylammoniumpropyl-methacrylamid, 573 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz und 450 g Ethanol nacheinander hinzugesetzt. Mit 1,0 g Eisessig wird ein pH-Wert von 6,0 eingestellt. Nach der Zugabe von 76,9 g Ethanol werden 2,9 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid als Initiator zugesetzt, und unter Darüberleiten von Stickstoff wird auf eine Innentemperatur von 78 bis 80 °C geheizt. Sobald diese Innentemperatur 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 jeweils in Abständen von 10 bis 15 Minuten zugefügt. Nach der Zugabe des letzten Anteils wird 1 h bei 77 bis 80 °C nachgerührt. Danach wird das Tuch entnommen und wie in Beispiel 1 nachbehandelt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 14,6 %.

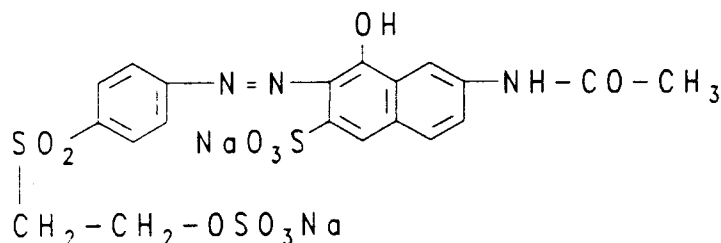
Beispiel 10

In einem 5-Liter-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. 100 g destilliertes Wasser, 127,5 g NaCl, 1452 g Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid als 50%ige wäßrige Lösung, 726 g Dimethylaminopropylmethacrylamid, 573 mg Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz, 450 g Ethanol und 638,2 g Eisessig werden nacheinander zugegeben. Danach fügt man 2,9 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan-dihydrochlorid) als Initiator hinzu 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 wird Ethanol in Anteilen von 64,5 g, 54,2 g, 118,4 g und 400 g Ethanol hinzugefügt; nach jeder Zugabe wird 10 Minuten nachgerührt, und am Ende der Zugabe wird bei 78 bis 80 °C während 2 h nachgeheizt.

Die erhaltene Polymerisatlösung ist 38%ig (zur Gehaltsbestimmung wird eine Probe 2 h lang bei einem Druck von 200 mbar auf 120 °C erhitzt). Für die Viskosität der Lösung werden im DIN-Becher (Düsedurchmesser 6 mm) 44,6 Sekunden gemessen. Das Tuch wird entnommen und wie in Beispiel 1 nachbehandelt. Die Aufnahme an Polymer beträgt 4,7 %.

Beispiel A

Ein gemäß Beispiel 1 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet. Dieses Gewebe wird sodann gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des bekannten Farbstoffes der Formel



100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke

aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20° C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

5

Beispiel B

10 Teile des gemäß Beispiel 1 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des im Beispiel A beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60° C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

10

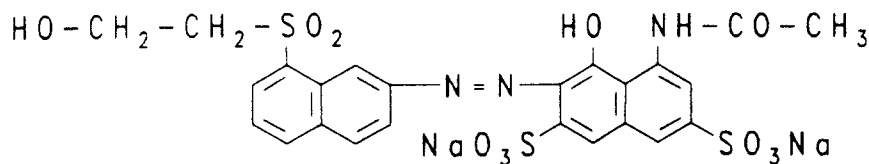
Es wird, wie im Beispiel A, eine orange Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib- und Lichtechtheiten, erhalten.

15

Beispiel C

Ein gemäß Beispiel 1 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,6 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des Farbstoffes der Formel

20



25

30

(der analog üblichen Verfahrensweisen aus den aus der Formel ersichtlichen Diazo- und Kupplungskomponenten hergestellt werden kann), 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20° C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit dieser Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20° C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

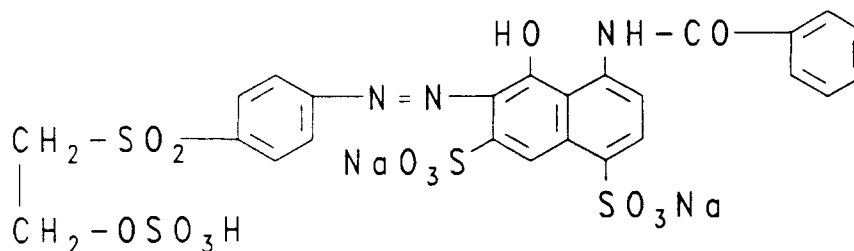
35

Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte blautichig rote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten besitzt.

Beispiel D

Ein gemäß Beispiel 1 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet. Dieses Gewebe wird sodann mit einer wäßrigen Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des bekannten Farbstoffes der Formel

45



50

55

100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei

20 °C geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte rote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

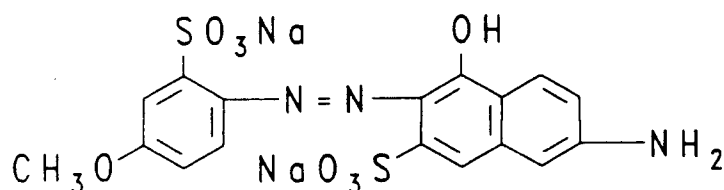
Beispiel E

10 Teile des gemäß Beispiel 1 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des im Beispiel D beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt und der Färbeprozess bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird, wie im Beispiel D, eine orange Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel F

Ein gemäß Beispiel 1 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,6 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des Farbstoffes der Formel

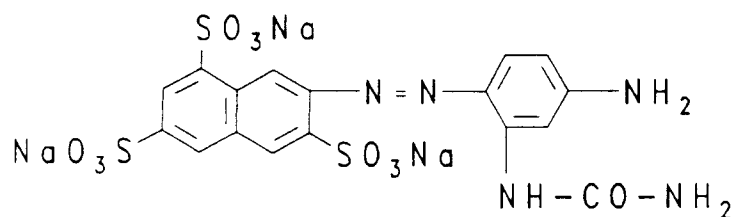


(der in üblicher Verfahrensweise aus den aus der Formel ersichtlichen Diazo- und Kupplungskomponenten hergestellt werden kann), 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit dieser Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte orangerote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel G

10 Teile des gemäß Beispiel 1 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des Farbstoffes der Formel



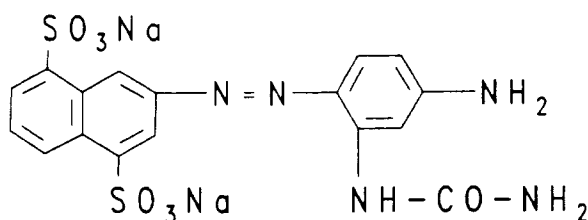
(der in bekannter Weise aus den aus der Formel ersichtlichen Diazo- und Kupplungskomponenten

hergestellt werden kann) gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde eine gelbe Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel H

10 Teile des gemäß Beispiel 1 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wässrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile eines 50%igen, elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des Farbstoffes der Formel

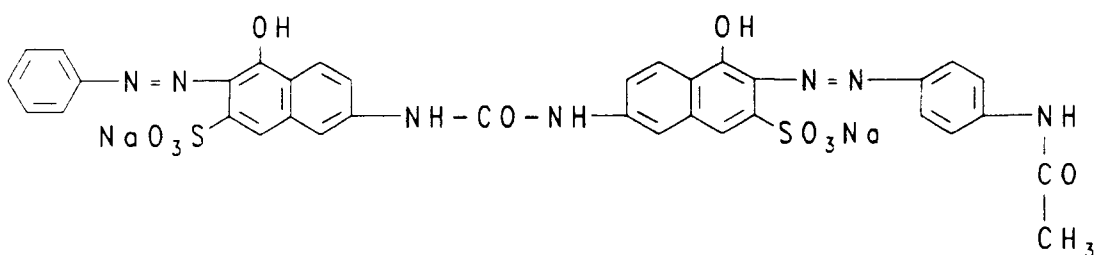


(der in bekannter Weise aus den aus der Formel ersichtlichen Diazo- und Kupplungskomponenten hergestellt werden kann), gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde eine gelbe Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel J

10 Teile des gemäß Beispiel 1 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wässrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile eines 50%igen, elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des Farbstoffes der Formel



(der analog den Angaben der deutschen Patentschrift Nr. 122 904 hergestellt werden kann) gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde eine rote Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel K

Ein gemäß Beispiel 1 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und sodann mit einer wässrigen Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile des in Beispiel G beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines

handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

- 5 Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel L

- 10 Ein gemäß Beispiel 9 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet. Dieses Gewebe wird sodann gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile des in Beispiel A beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

20

Beispiel M

- 10 Teile des gemäß Beispiel 9 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des im Beispiel A beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

- 25 Es wird, wie im Beispiel A, eine orange Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel N

- Ein gemäß Beispiel 9 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,6 Teile des in Beispiel C beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit dieser Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte blautichig rote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, besitzt.

45 Beispiel P

- Ein gemäß Beispiel 9 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet. Dieses Gewebe wird sodann mit einer wäßrigen Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile des in Beispiel D beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

- 55 Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte rote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel Q

10 Teile des gemäß Beispiel 9 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des im Beispiel D beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbbad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt und der Färbeprozess bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird, wie im Beispiel D, eine orange Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib- und Lichtechtheiten, erhalten.

10 Beispiel R

Ein gemäß Beispiel 9 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,6 Teile des in Beispiel F beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit dieser Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orangerote Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel S

10 Teile des gemäß Beispiel 9 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des in Beispiel G beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbbad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde eine gelbe Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, erhalten.

Beispiel T

10 Teile des gemäß Beispiel 9 modifizierten und anschließend durch 15-minütige kochende Behandlung in Wasser nachbehandelte, getrocknete Baumwollgewebe wird in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 0,2 Teile des in Beispiel H beschriebenen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Dieses Färbbad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das Gewebe aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wurde eine gelbe Färbung mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, erhalten.

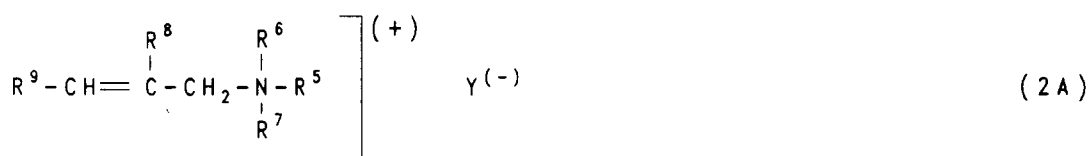
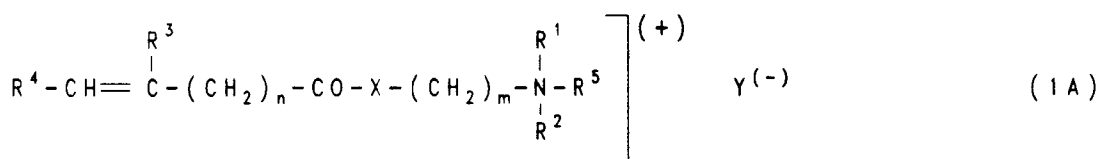
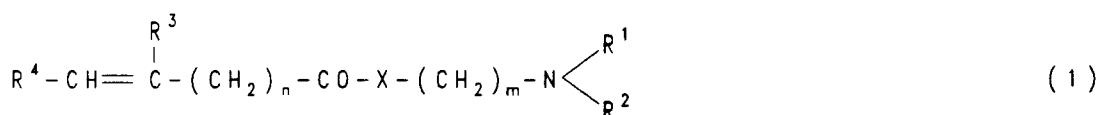
45 Beispiel U

Ein gemäß Beispiel 9 modifiziertes Baumwollgewebe wird zunächst 15 Minuten in Wasser kochend behandelt und anschließend getrocknet und sodann mit einer wäßrigen Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 28,5 Teile des in Beispiel G beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib-, Wasch- und Lichtechtheiten, besitzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Cellulosefasermaterialien mit anionischen, gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthaltenden Farbstoffen unter Anwendung wäßriger Färbelösungen und Klotzflotten, in welchen der Farbstoff gelöst ist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat ein Cellulosefasermaterial verwendet, auf das ein Polymerisat durch Polymerisation mindestens eines N-haltigen basischen Monomeren aufgepfropft worden ist, und daß in Abwesenheit eines Alkalis und in Abwesenheit oder in Gegenwart von nur geringen Mengen an einem Elektrolyt gefärbt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein gepfropftes Cellulosefasermaterial eingesetzt wird, auf das 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% Polymerisat aufgepfropft ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein gepfropftes Cellulosefasermaterial eingesetzt wird, auf das ein Polymerisat aufgepfropft ist, das als N-haltiges basisches Monomer mindestens eine Verbindung entsprechend mindestens einer der nachstehenden allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und (5)

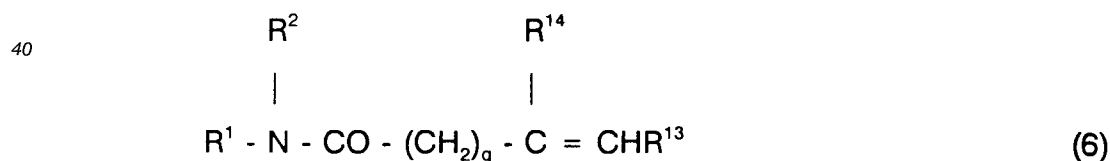


enthält, in welchen bedeuten:

- R^1 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;
 R^2 hat eine der für R^1 genannten Bedeutungen und kann zu R^1 gleich oder von R^1 verschieden sein; oder

	R ¹ und R ²	bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NN- ausgewählt sind;
5	R ³	ist Wasserstoff oder Methyl;
	R ⁴	ist Wasserstoff oder Methyl;
	X	ist Sauerstoff oder bevorzugt eine Gruppe der Formel -NH- ;
	m	ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 2 oder 3;
	n	ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 oder bevorzugt die Zahl Null;
10	R ⁵	ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen oder ein Rest der Formel -(CH ₂ -CH ₂ -O) _p -phenyl, in welcher p für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und phenyl der Phenylrest ist;
	R ⁶	ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;
15	R ⁷	ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder ein Rest der allgemeinen Formel -CH ₂ -CH=CH ₂ , -CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂ , -CH ₂ -CH=CH-CH ₃ oder -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CH ₃ ; oder
20	R ⁶ und R ⁷	bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NH- ausgewählt sind;
	R ⁸	ist Wasserstoff oder Methyl;
	R ⁹	ist Wasserstoff oder Methyl;
25	Y ⁽⁻⁾	ist ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions;
	R ¹⁰	Wasserstoff oder Methyl ist;
	R ¹¹	ein fünf- oder sechsgliedriger heterocyclischer Rest ist, der mindestens ein basisches Stickstoffatom enthält und der einen ankondensierten Benzolring besitzen kann und/oder durch einen oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, Substituenten substituiert sein kann, und
30	R ¹²	Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein gepfropftes Cellulosefasermaterial eingesetzt wird, auf das ein Copolymerisat aufgepfropft ist, das neben einem oder mehreren Monomeren der in Anspruch 3 genannten Formeln (1), (1A), (2), (2A) und (5) ein oder mehrere andere polymerisierbare Monomere, insbesondere ein oder mehrere Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (6) und/oder (7)



enthält, in welchen bedeuten:

- R¹ und R² haben eine der obengenannten Bedeutungen, wobei R¹ und R² auch zusammen mit dem N-Atom den erwähnten heterocyclischen Rest bilden können;
- R¹³ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁴ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁵ ist Wasserstoff oder Methyl;

R¹⁶ ist Wasserstoff oder Methyl;
 R¹⁷ ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen;
 q ist die Zahl Null, 1, 2 oder 3.

- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Cellulosefasermaterial mit einem aufgepfropften Copolymerisat ist, das mindestens 20 Mol-%, vorzugsweise mindestens 40 Mol-% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Mol-% einer oder mehrerer Monomeren der in Anspruch 3 genannten allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und/oder (5) enthält.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbung des Substrats bei einer Temperatur zwischen 10 und 30 ° C durchführt.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbung bei einer Temperatur von 30 bis 60 ° C durchführt.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat ein Cellulosefasermaterial einsetzt, dessen aufgepfropftes Polymerisat eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) und/oder (1A) mit X gleich einer Gruppe der Formel -NH- und/oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (2) und/oder (2A) mit R⁷ gleich einer gegebenenfalls methylysubstituierten Allylgruppe enthält.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein Cellulosefasermaterial eingesetzt wird, auf das ein Homopolymerisat aufgepfropft worden ist.
- 30 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das gepfropfte Cellulosefasermaterial in Faserform, insbesondere in Form von gepfropften Leinen-, Jute- oder Ramiefasern oder in Form von Fasern gepfropfter, regenerierter Cellulose, insbesondere bevorzugt als Fasern gepfropfter Baumwolle, eingesetzt wird.
- 35 11. Ein Cellulosefasermaterial, das durch Aufpfropfen eines Polymerisats aus mindestens einem N-haltigen basischen Monomer entsprechend mindestens einer der allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und (5)

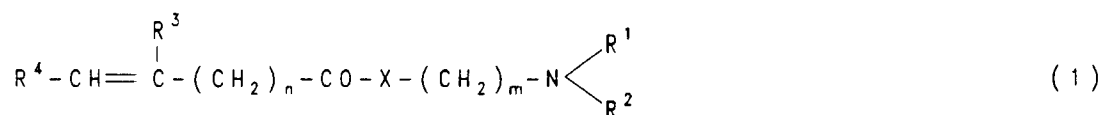
35

40

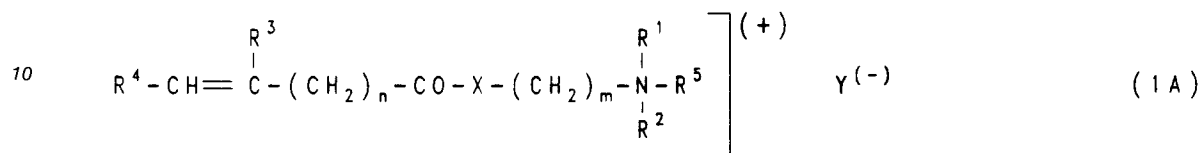
45

50

55



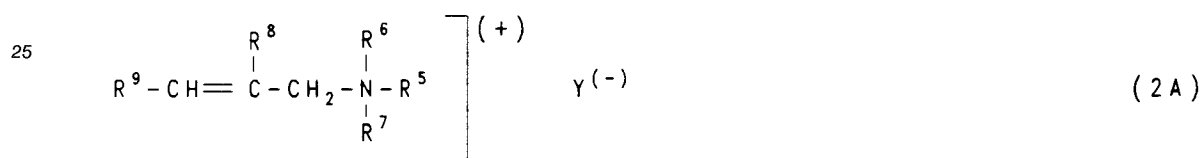
5



15



20



25

30



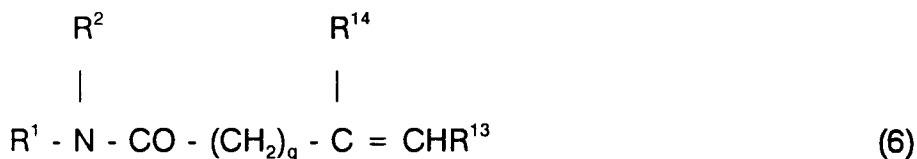
35

enthält, in welchen bedeuten:

- 40 R^1 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;
- R^2 hat eine der für R^1 genannten Bedeutungen und kann zu R^1 gleich oder von R^1 verschieden sein; oder
- 45 R^1 und R^2 bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NH- ausgewählt sind;
- R^3 ist Wasserstoff oder Methyl;
- 50 R^4 ist Wasserstoff oder Methyl;
- X ist Sauerstoff oder bevorzugt eine Gruppe der Formel -NH- ;
- m ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 2 oder 3;
- n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 oder bevorzugt die Zahl Null;
- 55 R^5 ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen oder ein Rest der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_p$ -phenyl, in welcher p für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und phenyl der Phenylrest ist;
- R^6 ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit einem Alkylrest von 2 bis 4 C-Atomen;

- R⁷ ist Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl von 5 bis 7 C-Atomen oder ein Rest der allgemeinen Formel -CH₂-CH=CH₂,
-CH₂-C(CH₃)=CH₂, -CH₂-CH=CH-CH₃ oder -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₃; oder
- R⁶ und R⁷ bilden zusammen mit dem N-Atom den Rest eines 1 bis 3 Alkylenreste von 1 bis 5 C-Atomen und gegebenenfalls 1 oder 2 Heterogruppen enthaltenden gesättigten, ungesättigten oder teilungesättigten, 5- oder 6-gliedrigen Ringes, wobei die Heterogruppen aus den Gruppen der Formeln -O-, -S-, -N= und -NH- ausgewählt sind;
- R⁸ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R⁹ ist Wasserstoff oder Methyl;
- Y⁽⁻⁾ ist ein einwertiges Anion oder ein einem einwertigen Anion äquivalenter Teil eines mehrwertigen Anions;
- R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl ist;
- R¹¹ ein fünf- oder sechsgliedriger heterocyclischer Rest ist, der mindestens ein basisches Stickstoffatom enthält und der einen ankondensierten Benzolring besitzen kann und/oder durch einen oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, und
- R¹² Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
- modifiziert ist.

12. Modifiziertes Cellulosefasermaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat ein Homopolymerisat ist.
13. Modifiziertes Cellulosefasermaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat ein Copolymerisat mit mindestens einem Monomeren entsprechend den Verbindungen der allgemeinen Formeln (6) und (7)



enthält, in welchen bedeuten:

- R¹ und R² haben eine der obengenannten Bedeutungen, wobei R¹ und R² auch zusammen mit dem N-Atom den erwähnten heterocyclischen Rest bilden können;
- R¹³ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁴ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁵ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁶ ist Wasserstoff oder Methyl;
- R¹⁷ ist Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen; und
- q ist die Zahl Null, 1, 2 oder 3.

14. Modifiziertes Cellulosefasermaterial nach Anspruch 11 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte Copolymerisat mindestens 20 Mol-%, vorzugsweise mindestens 40 Mol-% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Mol-% einer oder mehrerer Monomeren von mindestens einer der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und (5) enthält.

15. Modifiziertes Cellulosefasermaterial nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% des Polymerisats aufgepfropft enthält.

16. Verfahren zur Modifizierung von Cellulosefasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein N-haltiges basisches Monomeres der in Anspruch 11 genannten und definierten allgemeinen Formeln (1), (1A), (2), (2A) und (5), gegebenenfalls in Gegenwart eines Comonomeren entsprechend der in Anspruch 13 genannten und definierten allgemeinen Formel (6) und/oder (7), auf das Cellulosefasermaterial aufpolymerisiert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 6157

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, 11, 16	D06P3/66 D06P3/60 D06M14/04 D06M14/22
A	WORLD PATENTS INDEX Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 68-11046Q & SU-A-193 020 (KAUSKANSKII DA) * Zusammenfassung * ---	1, 11, 16	
A	EP-A-0 265 768 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORP.) * das ganze Dokument * ---	1, 11, 16	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, 28. Dezember 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 221247, 'Improvement of colorfastness of textiles.' * Zusammenfassung * & JP-A-8 196 972 (TORAY IND. INC.) 5. August 1981 -----	1, 11, 16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 14 JULI 1992	Prüfer J-F DELZANT	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst 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	