



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **92810523.8**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 5/20, D06P 1/38,
D06P 1/52**

㉔ Anmeldetag : **08.07.92**

③① Priorität : **17.07.91 CH 2120/91**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
20.01.93 Patentblatt 93/03

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

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

⑦② Erfinder : **Fritzsche, Katharina, Dr.**
Mittlere Strasse 33
W-7858 Weil am Rhein 33 (DE)
Erfinder : **Trottmann, Martin, Dr.**
Stefanstrasse 52
W-4106 Therwil (CH)

⑤④ **Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, ausgenommen wasserlösliche Farbstoffe mit Acrylamid- oder Methacrylamid-Gruppen, zusammen mit mindestens einer praktisch farblosen Verbindung, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, mit ionisierender Strahlung auf dem organischen Material fixiert, welches eine Restfeuchte kleiner 20 % bezogen auf das behandelte Material aufweist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, ausgenommen wasserlösliche Farbstoffe mit Acrylamid- oder Methacrylamid-Gruppen, zusammen mit mindestens einer praktisch farblosen Verbindung, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, mit ionisierender Strahlung auf dem organischen Material fixiert, welches eine Restfeuchte kleiner 20 % bezogen auf das behandelte Material aufweist.

Es ist bekannt, dass man Farbstoffe, die aktivierte ungesättigte Gruppen enthalten, durch Einwirken ionisierender Strahlung auf organischem Material, insbesondere Fasermaterial, fixieren kann. Gegenüber den konventionellen Verfahren zur Fixierung von Farbstoffen, insbesondere von Reaktivfarbstoffen, zeichnet sich die durch Strahlung erfolgte Fixierung dadurch aus, dass z.B. Fixierbäder und Fixiermittel vollständig vermieden werden können. Als weiterer Vorteil wurde das gleichzeitige Aufbringen und Fixieren von Farbstoff und Textilausrüstmitteln, z.B. zur Verbesserung antistatischer Eigenschaften, der Knitterfestigkeit und zur Verringerung des Schmutzrückhaltevermögens angesehen.

Die Praxis des Färbens, insbesondere mit Reaktivfarbstoffen, aber auch mit Dispersionsfarbstoffen, hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbung und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Die alleine mit ionisierender Strahlung erfolgende Fixierung von Reaktivfarbstoffen genügt den heutigen Anforderungen hinsichtlich des zu erreichenden Fixiergrads nicht mehr. Infolgedessen besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zum Fixieren zu finden, welches zudem die Vorteile einer durch Strahlung erfolgten Fixierung aufweist.

Es hat sich gezeigt, dass das neue Verfahren die gestellte Aufgabe erfüllt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischem Material, insbesondere Fasermaterial, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, ausgenommen wasserlösliche Farbstoffe mit Acrylamid- oder Methacrylamid-Gruppen, zusammen mit mindestens einer praktisch farblosen Verbindung, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, mit ionisierender Strahlung auf dem organischen Material fixiert, welches eine Restfeuchte kleiner 20 % bezogen auf das behandelte Material aufweist.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Farbstoff und farblose Verbindung zusammen appliziert werden können, so dass nur ein einziges Färbebad, bzw. nur eine einzige Färbeflotte, notwendig ist, wobei ein deutlich höherer Fixiergrad erreicht wird als in den bekannten Verfahren ohne farblose polymerisierbare Verbindung. Vorteilhaft ist ausserdem, dass im Gegensatz zu einer Bestrahlung in feuchtem Zustand weniger Farbstoff zerstört wird, was zu einer hohen Brillanz der Färbung führt. Ein weiterer Vorteil der trockenen Bestrahlung liegt in der Möglichkeit auch wasserunlösliche oder sehr schwer wasserlösliche Farbstoffe mit dem erfindungsgemässen Verfahren zu fixieren.

Unter dem trockenen organischen Material soll im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Fasermaterial verstanden werden, welches eine Restfeuchte kleiner 20 %, vorzugsweise 5 - 10 %, bezogen auf das behandelte Fasermaterial vor der Bestrahlung, aufweist.

Das erfindungsgemässe Verfahren vermeidet einen hohen Aufwand an Hilfsmitteln und Apparaturen weitgehend, da nach dem erfindungsgemässen Fixiervorgang Fixieralkali nicht ausgewaschen zu werden braucht, sondern nur ein Spülen und Trocknen des gefärbten oder bedruckten Fasermaterials erforderlich ist. Durch den Verzicht auf Fixieralkali wird nicht nur die Abwassermenge gegenüber herkömmlichen Verfahren begrenzt, sondern auch die Aufbereitung der Restabwässer vereinfacht.

Das Verfahren der Fixierung besteht darin, dass ein zu färbendes organisches Material, z.B. textiles Fasermaterial, nach der Behandlung mit einem Farbstoff, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthält, und in Gegenwart mindestens einer farblosen Verbindung, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, im trockenen Zustand für kurze Zeit mit einer ionisierenden Strahlung bestrahlt wird.

Die Behandlung des zu färbenden Fasermaterials mit einem definitionsgemässen Farbstoff kann auf eine der üblichen Weisen geschehen, z.B. wenn es sich um Textilgewebe handelt, durch Tränken mit einer Farbstofflösung in einem Ausziehbad bzw. durch Aufsprühen oder durch Foulardieren einer Klotzlösung, oder durch Bedrucken z.B. auf einer Rouleauxdruckmaschine. Im Falle von wenig oder nicht wasserlöslichen Farbstoffen kann man den Farbstoff in einem z.B. Vinyl- oder Acrylat-Binder gelöst durch Foulardieren, Sprühen etc. aufbringen. Es besteht ausserdem die Möglichkeit solche Farbstoffe in einer z.B. Vinyl- oder Acrylat-Emulsion mit Wasser auf das organische Material durch Foulardieren, Sprühen oder Bedrucken aufzubringen. Erforderlichenfalls wird das organische Material nach dem Auftrag auf eine Restfeuchte kleiner 20 % getrocknet.

Unter ionisierender Strahlung soll eine Strahlung verstanden werden, die mit einer Ionisationskammer nachgewiesen werden kann. Sie besteht entweder aus elektrisch geladenen, direkt ionisierenden Teilchen, die in Gasen längs ihrer Bahn durch Stoss Ionen erzeugen oder aus ungeladenen, indirekt ionisierenden Teilchen

oder Photonen, die in Materie direkt ionisierende geladene Sekundärteilchen erzeugen, wie die Sekundärelektronen von Röntgen- oder γ -Strahlen oder die Rückstoskerne (insbesondere Protonen) von schnellen Neutronen; ebenfalls indirekt ionisierende Teilchen sind langsame Neutronen, die durch kernreaktionen teils unmittelbar, teils über Photonen aus (β, γ)-Prozessen energiereiche geladene Teilchen erzeugen können. Als schwere geladene Teilchen kommen Protonen, Atomkerne oder ionisierte Atome in Betracht. Von besonderer Wichtigkeit für den erfindungsgemässen Prozess sind leichte geladene Teilchen, z.B. Elektronen. Als Röntgenstrahlung kommt sowohl die Bremsstrahlung als auch die charakteristische Strahlung in Betracht. Als wichtige Teilchenstrahlung schwerer geladener Teilchen sei die α -Strahlung genannt.

Die Erzeugung der ionisierenden Strahlung kann nach einer der üblichen Methoden erfolgen. So können z.B. spontane Kernumwandlungen als auch Kernreaktionen (erzwungene Kernumwandlungen) zur Erzeugung herangezogen werden. Als Strahlenquellen kommen entsprechend natürliche oder künstliche radioaktive Stoffe und vor allem Atomreaktoren in Betracht. Die in solchen Reaktoren durch Kernspaltung anfallenden radioaktiven Spaltprodukte stellen eine weitere wichtige Strahlenquelle dar.

Eine weitere in Betracht kommende Methode der Erzeugung von Strahlung ist die mittels einer Röntgenröhre.

Unter ionisierender Strahlung ist ausserdem Vakuum-UV-Licht mit einer Wellenlänge kleiner 200 nm und Vakuum-UV-Laserlicht (z.B. 193 nm) zu nennen.

Von besonderer Bedeutung sind Strahlen, die aus in elektrischen Feldern beschleunigten Teilchen bestehen. Als Strahlenquellen kommen hier Thermo-, Elektronenstoss-, Niederspannungsbogen-, kaltkathoden- und Hochfrequenzquellen in Betracht.

Von besonderer Bedeutung für das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Elektronenstrahlen. Diese werden durch Beschleunigung und Bündelung von Elektronen erzeugt, die durch Glüh-, Feld- oder Photoemission sowie durch Elektronen- oder Ionenbombardement aus einer Kathode ausgelöst werden. Strahlenquellen sind Elektronenkanonen und Beschleuniger üblicher Bauart. Beispiele für Strahlenquellen sind aus der Literatur bekannt, z.B. International Journal of Electron Beam & Gamma Radiation Processing, insbesondere 1/89 Seiten 11-15; Optik, 77 (1987), Seiten 99-104.

Als Strahlenquellen für Elektronenstrahlen kommen ferner β -Strahler, wie z.B. das Strontium-90 in Betracht.

Als technisch vorteilhaft anwendbare ionisierende Strahlen seien ausserdem die γ -Strahlen genannt, die insbesondere mit Cäsium-137- oder Kobalt-60-Isotopenquellen leicht herstellbar sind.

Als für dieses Fixierungsverfahren geeignete Farbstoffe kommen solche in Betracht, die eine aktivierte ungesättigte Gruppe, insbesondere eine ungesättigte aliphatische Gruppe aufweisen, wie z.B. die Vinyl-, Halogenvinyl-, Styryl-, Acryl- oder Methacryl-Gruppe. Als solche Gruppen seien z.B. die Halogenatome enthaltenden ungesättigten Gruppen genannt, wie Halogenmaleinsäure- und Halogenpropionsäurereste, die α - oder β -Brom- oder Chloracrylgruppen, halogenierte Vinylacetylgruppen, Halogenacryloyl- oder Halogenmethacrylgruppen. Weiterhin kommen auch solche Gruppen in Betracht, die leicht, z.B. durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, in halogenhaltige ungesättigte Gruppen übergehen, z.B. die Dichlor- oder Dibrompropionylgruppe. Unter Halogenatomen sind hier Fluor-, Chlor-, Brom und Jodatome als auch Pseudohalogenatome, wie z.B. die Cyangruppe zu verstehen. Gute Resultate werden nach den erfindungsgemässen Verfahren mit Farbstoffen erzielt, welche eine α -Bromacrylgruppe enthalten. Als Farbstoffe, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, kommen vorzugsweise solche in Betracht, die mindestens einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl-, α -Chloracryloyl- oder Vinylsulfonyl-Rest enthalten; ganz besonders bevorzugt jene, die mindestens einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl- oder Vinylsulfonyl-Rest enthalten. Als Farbstoffe, die ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, kommen vorzugsweise solche in Betracht, die mindestens einen Epoxid-Rest enthalten.

Die verwendeten chromophoren Systeme können den verschiedensten Farbstoff-Klassen angehören.

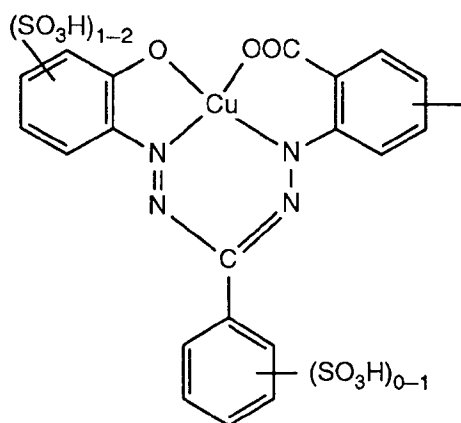
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe solche der Formel



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Monoazo- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbibimid-Reihe, X eine polymerisierbare Doppelbindung oder ein polymerisierbares Ringsystem, und m die Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, verwendet.

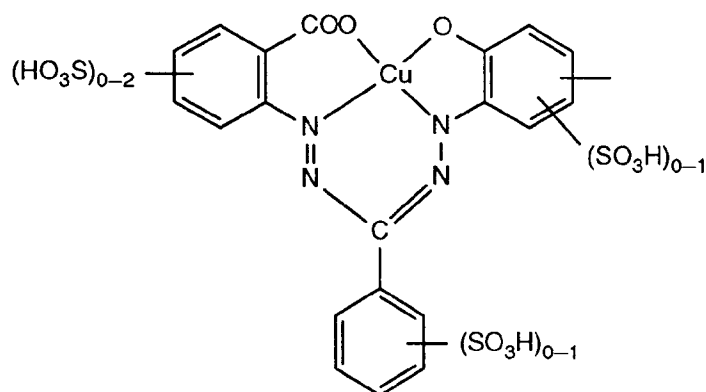
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Farbstoffe der Formel (1) verwendet; z.B. solche, worin

a) D der Rest eines Formazanfarbstoffes der Formel



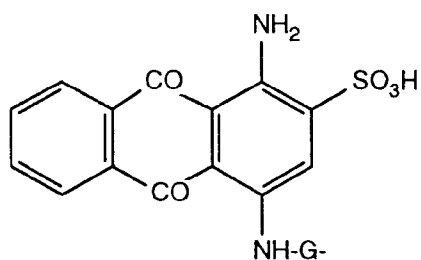
(2a)

oder



(2b),

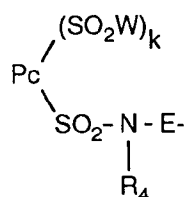
ist, worin die Benzolkerne weiterhin durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen oder Carboxy substituiert sein können,
b) D der Rest eines Anthrachinonfarbstoffes der Formel



(3)

ist, worin G ein Phenyl-, Cyclohexyl- oder C₂-C₆-Alkylrest ist; wobei der Anthrachinonkern durch eine weitere Sulfogruppe, und G als Phenylrest durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann.

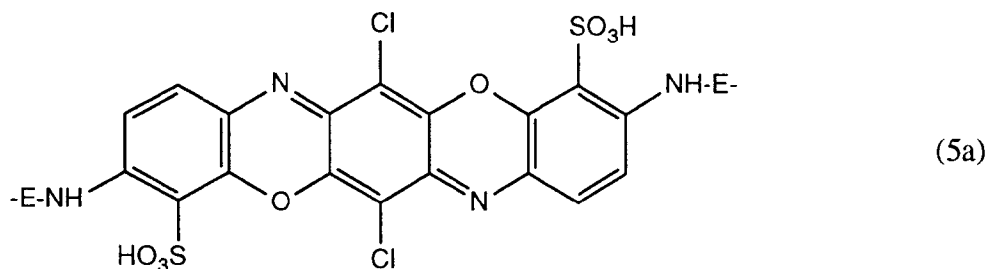
c) D der Rest eines Phthalocyaninfarbstoffes der Formel



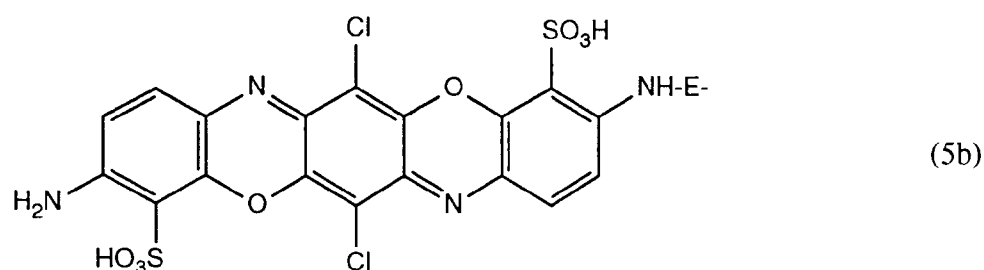
(4),

worin Pc der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins; W -OH und/oder -NR₅R₆; R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das durch Hydroxy oder Sulfo substituiert sein kann; R₄ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; E ein Phenylrest, der durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann; oder ein Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise ein Sulfophenyl- oder Äthylrest; und k = 1, 2 oder 3 ist.

d) D der Rest eines Dioxazinfarbstoffes der Formel

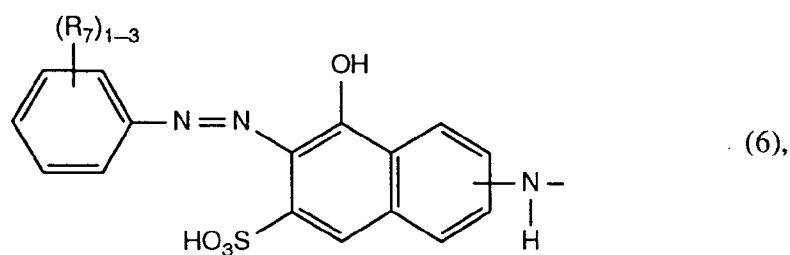


oder

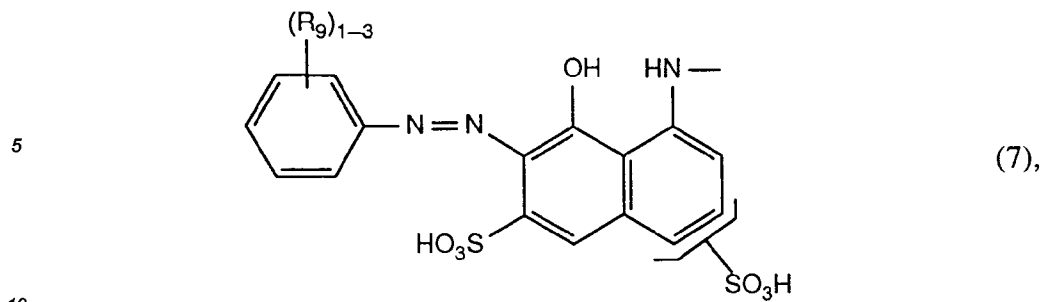


ist, worin E ein Phenylrest, der durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann; oder ein Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen ist; und die äusseren Benzolringe in den Formeln (5a) und (5b) durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acetylamino, Nitro, Halogen, Carboxy oder Sulfo weitersubstituiert sein können.

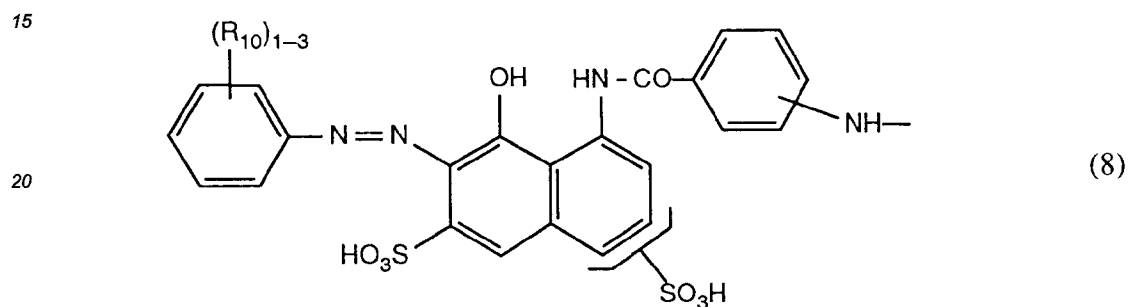
Ebenfalls besonders bevorzugt werden Farbstoffe der Formel (1) verwendet, worin D der Rest eines Azofarbstoffes, insbesondere ein Rest der Formeln 6 bis 17 ist:



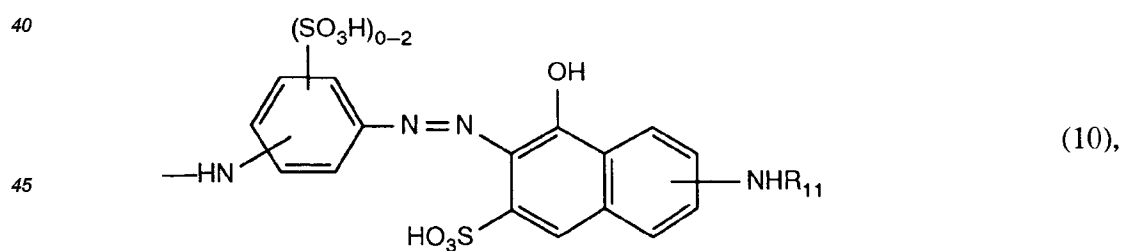
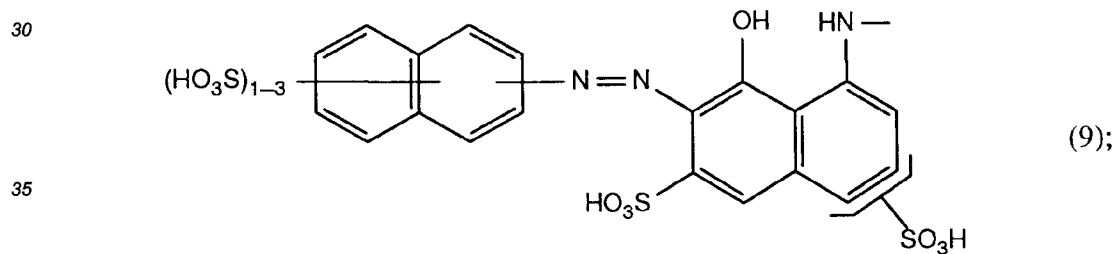
worin (R₇)₁₋₃ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



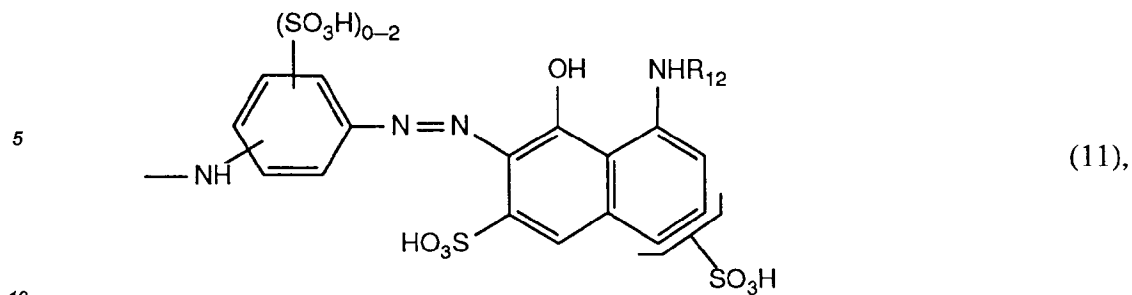
worin $(R_9)_{1-3}$ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



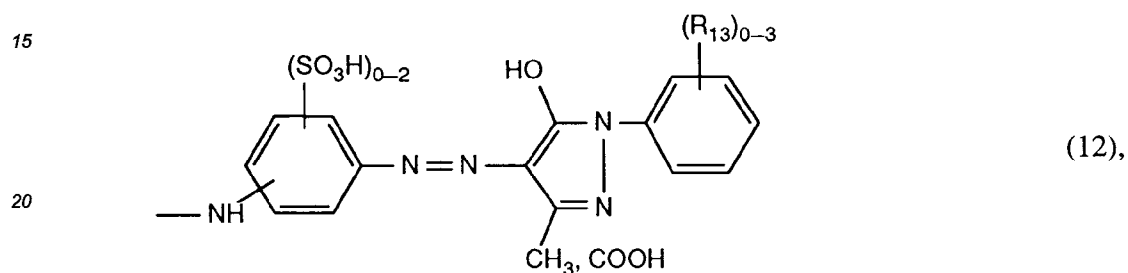
worin $(R_{10})_{1-3}$ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



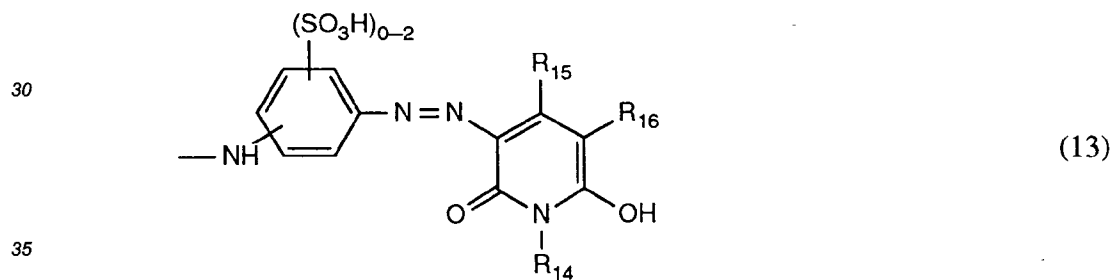
worin R_{11} C_{2-4} -Alkanoyl oder Benzoyl ist;



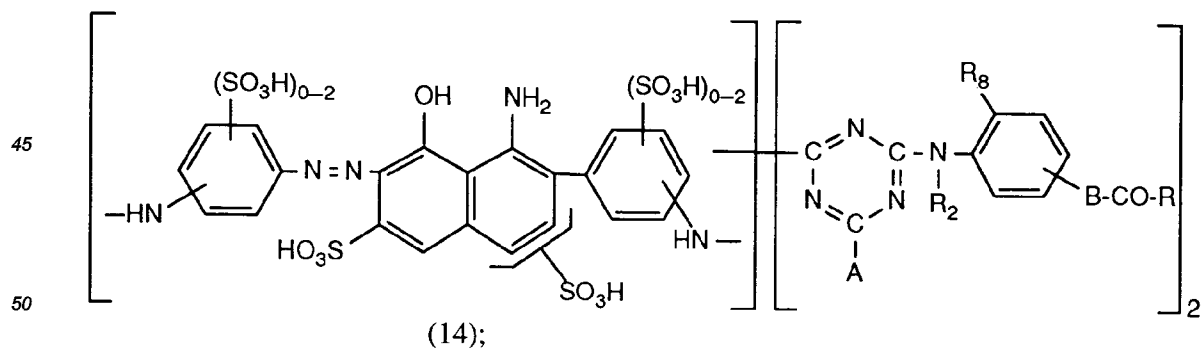
worin R_{12} C_{2-4} -Alkanoyl oder Benzoyl ist;

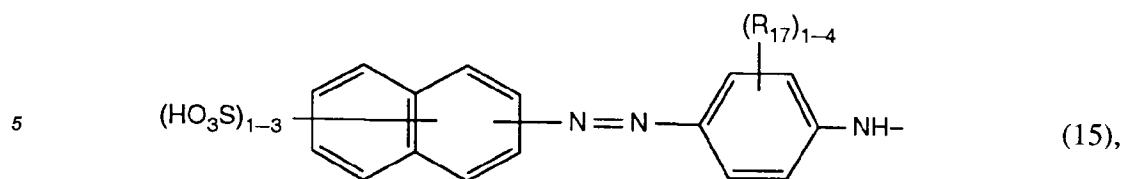


worin $(R_{13})_{0-3}$ für 0 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;

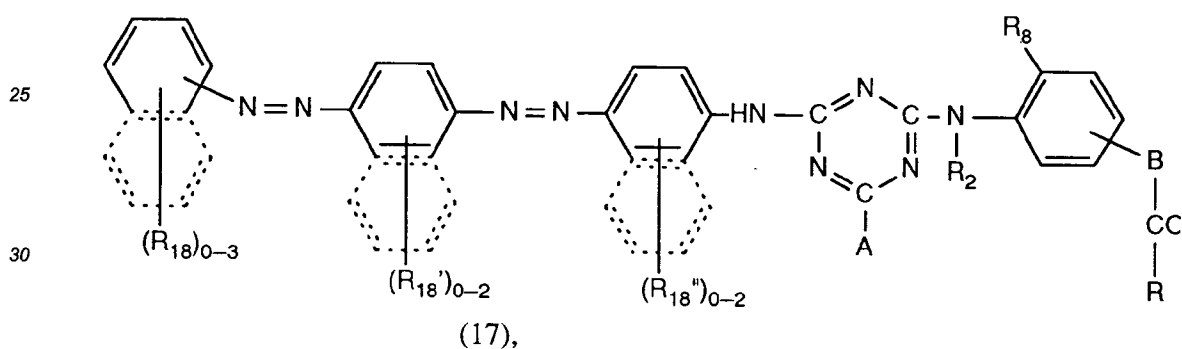
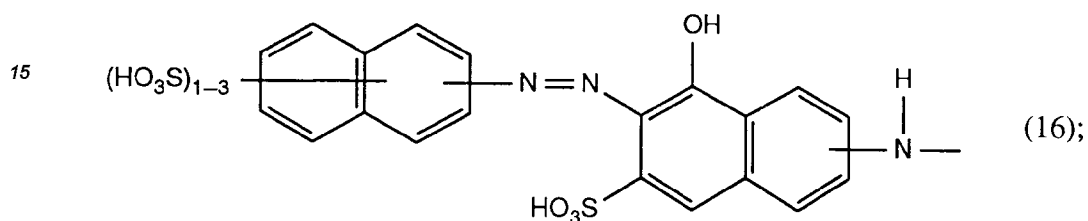


worin R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl, und R_{16} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist;



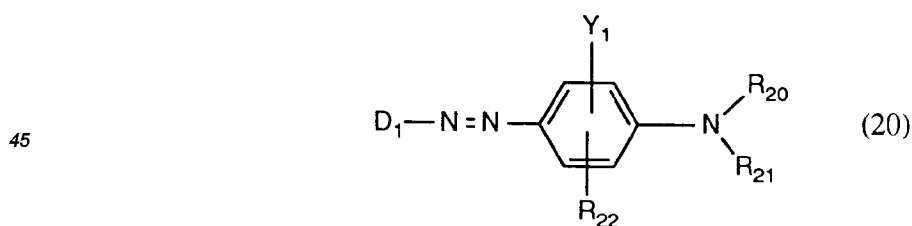


10 worin (R₁₇)₁₋₄ für 1 bis 4 Substituenten aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Amino, Acetylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo, unabhängig voneinander, steht;



³⁵ worin (R₁₈)₀₋₃, (R_{18'})₀₋₂ und (R_{18''})₀₋₂ unabhängig voneinander 0 bis 3 bzw. 0 bis 2 Substituenten aus der Gruppe C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy und Sulfo stehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe solche der Formel



50 worin D₁ den Rest einer von wasserlöslichmachenden Substituenten freien, carbocyclischen oder heterocyclischen Diazokomponente;

Y₁ Chlor, Methyl, Methoxy, Methoxyethyl, Methoxyethoxy oder Wasserstoff;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl oder den Rest $-B_1-X_1$;

R₂₂ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom oder den Rest X₁;

X₁ einen Rest mit einer polymerisierbaren Doppelbindung:

B₁ einen gegebenenfalls substituierten Rest der Formel $-(CH_2)_m-(C_6H_4)_n(CH_2)_o-$;

worin m eine ganze Zahl von 1 bis 6

n 0 oder 1 und

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;

bedeuten und mindestens einer der Reste R_{20} , R_{21} oder R_{22} die Bedeutung X_1 hat bzw. durch einen Rest X_1 substituiert ist;

5 verwendet.

D_1 bedeutet vorzugsweise den Rest einer homo- oder heterocyclischen Diazokomponente, z.B. aus der Reihe Thienyl, Phenylazothienyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Pyrazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Imidazolyl, oder Phenyl. Jedes dieser Systeme kann weitere Substituenten tragen wie Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit je 1 bis 4 kohlenstoffatomen, Phenyl, elektronegative Gruppen wie Halogen, besonders Chlor oder Brom, Trifluormethyl, Cyano, Nitro, Acyl, wie z.B. Acetyl oder Benzoyl, Carboalkoxy, besonders Carbomethoxy oder Carboethoxy, Alkylsulfon mit 1 bis 4 kohlenstoffatomen, Phenylsulfon, Phenoxysulfon, Sulfonamido oder Arylazo, insbesondere Phenylazo. Je 2 benachbarte Substituenten der genannten Ringsysteme können auch zusammen weitere ankondensierte Ringe bilden, z.B. Phenylringe oder cyclische Imide.

15 Besonders bevorzugt bedeutet D_1 einen Benzthiazolyl-, Benzisothiazolyl- oder Phenylrest, welcher unsubstituiert oder ein- oder zweimal durch einen der obengenannten Reste substituiert ist.

Die Alkylreste können substituiert sein, z.B. durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Cyano oder Phenyl. Als weitere Substituenten sind geeignet Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, oder -CO-U oder -O-CO-U, worin U Alkyl mit 1 bis 6 kohlenstoffatomen oder Phenyl ist.

20 Als Alkenylreste kommen solche Reste in Betracht, welche sich von den oben aufgeführten Alkylresten durch Ersatz mindestens einer Einfachbindung durch eine Doppelbindung ableiten. Geeignete Reste sind z.B. Ethenyl oder Propenyl.

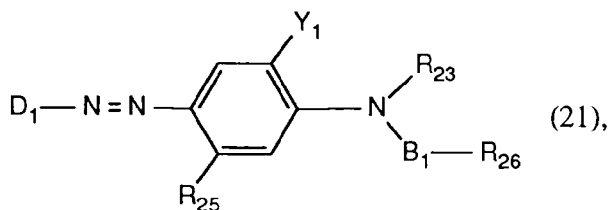
Unter Phenylresten sind unsubstituierte oder substituierte Phenylreste zu verstehen. Als Substituenten kommen z.B. C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Brom, Chlor, Nitro oder C_1 - C_4 -Alkylcarbonylamino in Betracht.

25 Für den Rest X_1 kommen beispielsweise von der Acryl-, Methacryl- oder Zimtsäure abgeleitete Reste in Frage. Besonders hervorzuheben sind die Reste der Formeln -NH-CO-CH=CH₂, -NH-CO-C(CH₃)=CH₂, -NH-CO-CBr=CH₂, -NH-CO-CH=CH-C₆H₅, -O-CO-CH=CH₂, -O-CO-C(CH₃)=CH₂, -O-CO-CBr=CH₂, -O-CO-CH=CH-C₆H₅, -CH=CH₂, -CH=CH-C₆H₅ oder -C(CH₃)=CH₂.

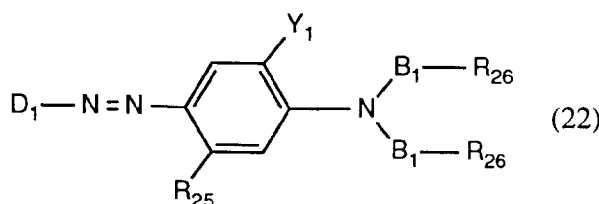
Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formeln:

30

35



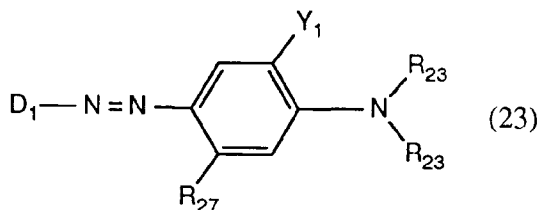
40



45

oder

50



55

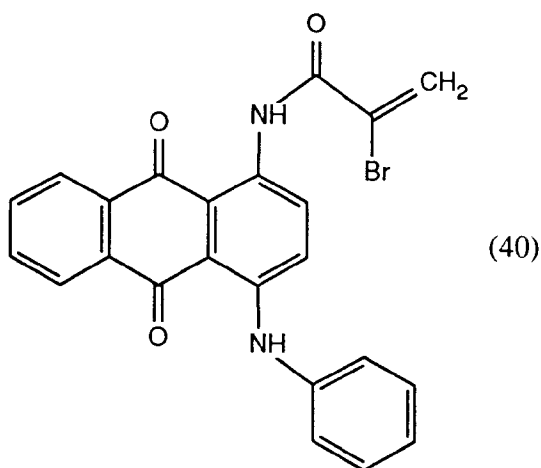
worin R_{23} C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder Phenyl;

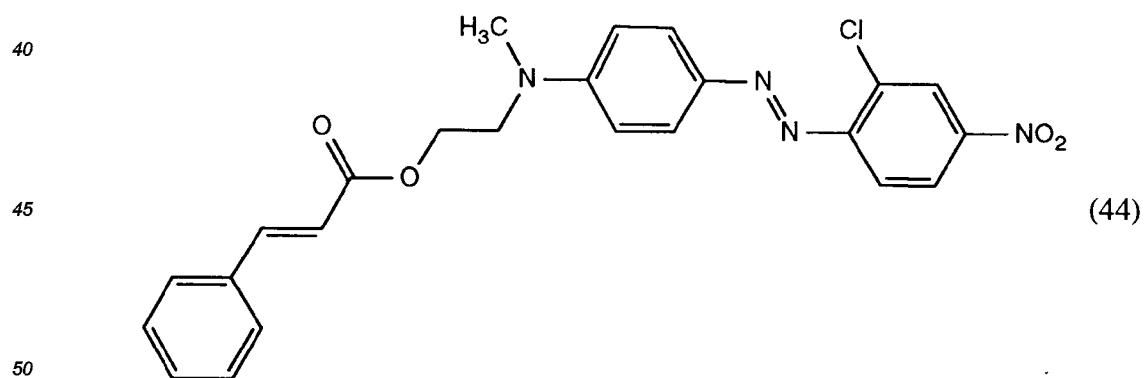
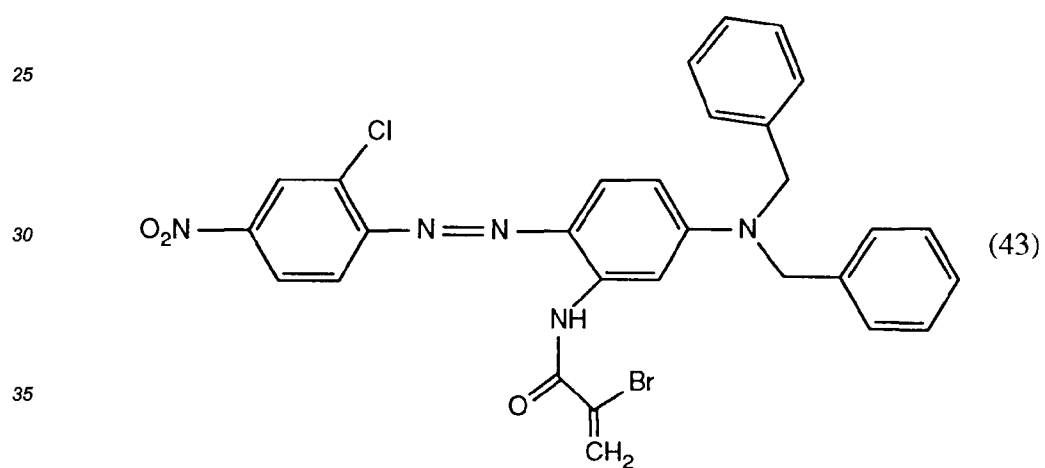
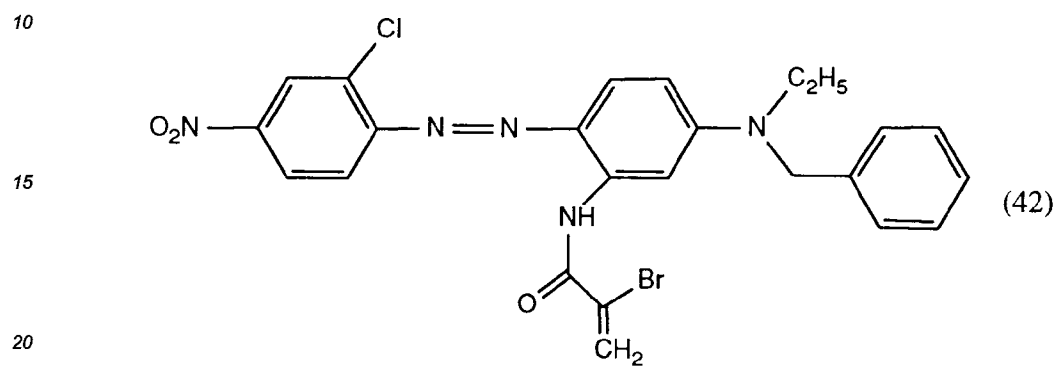
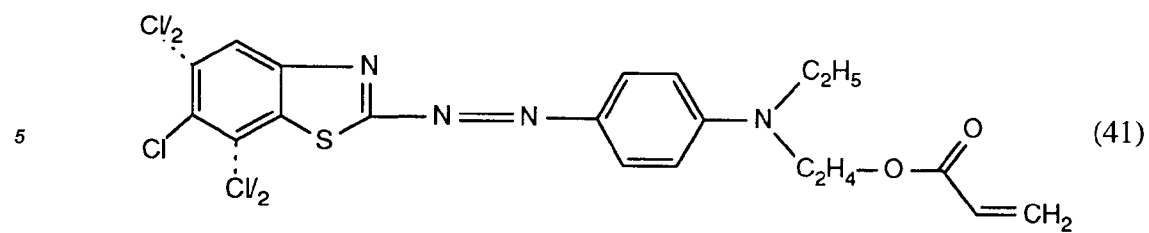
R₂₅ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom, -NH-CO-CH=CH₂, -NH-CO-C(CH₃)=CH₂, -NH-CO-CBr=CH₂, -NH-CO-CH=CH-C₆H₅, -O-CO-CH=CH₂, -O-CO-C(CH₃)=CH₂, -O-CO-CBr=CH₂, oder -O-CO-CH=CH-C₆H₅;

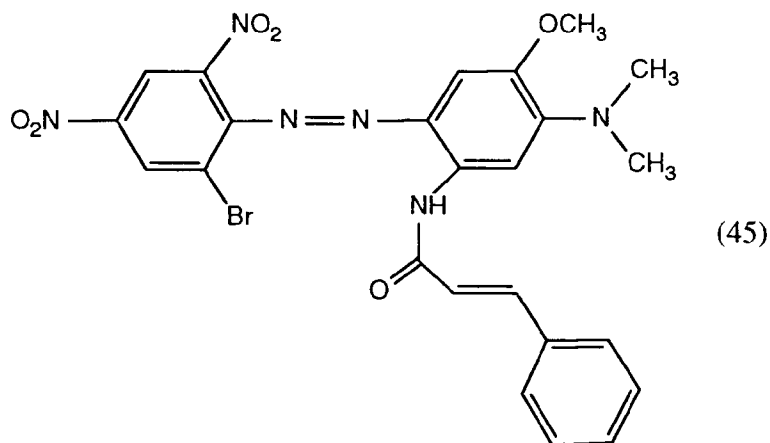
5 $\text{R}_{26}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CBr}=\text{CH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CBr}=\text{CH}_2$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$; und

R_{27} -NH-CO-CH=CH₂, -NH-CO-C(CH₃)=CH₂, -NH-CO-CBr=CH₂ oder -NH-CO-CH=CH-C₆H₅ bedeuten und worin B₁, D₁ und Y₁ die Bedeutungen wie unter Formel (20) angegeben haben.

Beispiele für obige Farbstoffe sind Farbstoffe der Formeln:







Die genannten Farbstoffe sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise wird eine Lösung der zu acylierenden Substanz in wasserfreiem Aceton mit etwa einem Molequivalent eines Acrylsäurechlorids versetzt. Bei Raumtemperatur wird dann etwa 1 Molequivalent Pyridin zugegeben und das Produkt durch Zugabe von Wasser abgeschieden.

In dem erfindungsgemässen Verfahren werden als farblose organische Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, solche verwendet, die frei sind von farbgebenden Resten. Es handelt sich um monomere, oligomere oder polymere organische Verbindungen oder eine Mischung derselben, die bei Einwirkung ionisierender Strahlung polymerisiert bzw. vernetzt werden können.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren als farblose Verbindungen Acrylate, Diacrylate, Acrylsäure oder Acrylamide verwendet.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemässen Verfahren Mischungen monomerer und oligomerer farbloser organischer Verbindungen verwendet.

Als monomere farblose Verbindung kommt eine solche mit einem Molekulargewicht bis ca. 1000 in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe enthält.

Bi-, tri- und polyfunktionelle Monomere sind ebenfalls geeignet.

Die monomere farblose Verbindung kann sowohl selbst direkt als auch als Mischung mit anderen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren eingesetzt werden.

Als oligomere farblose Verbindung kommt eine solche mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 10000 in Betracht, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthält. Die oligomere farblose Verbindung kann, sofern flüssig, selbst direkt oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder als Gemisch mit anderen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren eingesetzt werden.

Als polymere farblose Verbindung kommt eine solche mit einem Molekulargewicht >10000 in Betracht, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthält.

Die polymere farblose Verbindung kann, sofern flüssig, selbst direkt oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder als Gemisch mit anderen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren eingesetzt werden.

Als farblose Verbindungen kommen ethylenisch ungesättigte monomere, oligomere und polymere Verbindungen in Frage.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z.B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)-Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere oder Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol,

Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2- 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verestert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythritmodifiziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200- 1500, oder Gemische davon.

Als farblose Verbindungen sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di-(β -aminopropoxy) ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen.

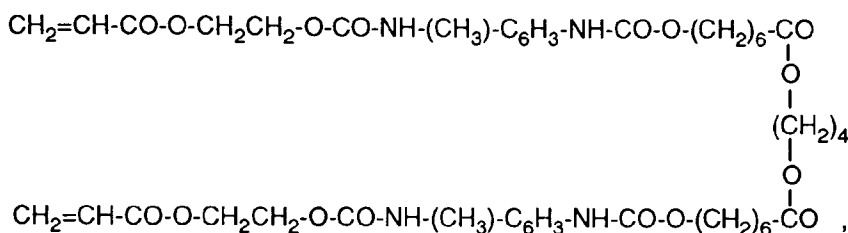
Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

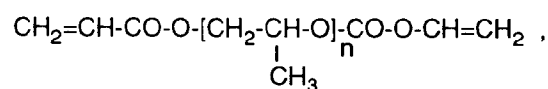
Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Polyvinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die farblosen Verbindungen können allein oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Als oligomere oder polymere farblose Verbindungen kommen bevorzugt z.B. verschiedene Polyesteracrylate, wie z.B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, Epoxyacrylate, wie z.B. $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Urethanacrylate, wie z.B.



Polyetheracrylate, sind z. B.



5

und Silikonacrylate in Betracht, wie z.B. aus Textilpraxis International (1987) Seiten 848-852 bekannt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen solche mit dem Acrylrest als polymerisierbare Gruppe verwendet, wobei oligomere Polyether-, Polyurethan- und Polyesteracrylate besonders bevorzugt werden.

10

In den erfindungsgemässen Verfahren werden als farblose monomere Verbindung insbesondere N-Vinylpyrrolidin, Acrylsäure, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Butandiolmonoacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Bromacrylamid, Methylenbisdi-
 15 (bromacrylamid), Methylen-bisdiacrylamid, N-Alkoxyacrylamide, Tetraethylenglykol-diacrylat, Sojabohnenöl-acrylat, Polybutadien-acrylat, Diethylenglykol-dimethacrylat, 1,6-Hexandiol-dimethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacrylat, Stearylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat, Laurylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-diacrylat, Ditrithylolpropan-tetraacrylat, Tris-(2-Hydroxyethyl)-isocyanurat-triacrylat, Isodecyl Acrylat, Dipentaerythritol-pentaacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-triacrylat,
 20 Isobornylacrylat, ethoxyliertes Tetrabromobisphenol-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, propoxyliertes Glyceryltriacyrat verwendet.

25

Besonders bevorzugt zur Herstellung von Farbstofflösungen wenig oder nicht wasserlöslicher Farbstoffe sind Oligoethylenglykoldiacrylate (MG ~ 500), N-Vinylpyrrolidon, 2-Ethyl-(2-hydroxymethyl)- 1,3-propandiol-triacrylat, alkoxyliertes Oligoether-polyol-tetraacrylat, Oligoethertriacyrat, N-Butoxyacrylamid, N-iso-Butoxyacrylamid, deren Mischungen untereinander, sowie deren Mischungen mit Methylenbisacrylamid, Oligo-/polyurethanacrylat, Oligo-/polyesteracrylat oder Oligo-/polyetheracrylat.

30

Besonders bevorzugt zur Herstellung von Emulsionen mit Wasser, in welche wenig oder nicht wasserlöslicher Farbstoffe eingebracht werden können, sind alkoxyliertes Oligoether-polyol-tetraacrylat, 2-Ethyl-(2-hydroxymethyl)- 1,3-propandioltriacyrat, Oligo-/polyurethanacrylat, Oligo-/polyesteracrylat, Oligo-/polyetheracrylat, deren Mischungen untereinander, sowie deren Mischungen mit Methylenbisacrylamid, Oligoethylenglykoldiacrylate (MG ~ 500), N-Vinylpyrrolidon, Oligoethertriacyrat, N-Butoxyacrylamid oder N-iso-Butoxyacrylamid

35

Das erfindungsgemässe Verfahren ist auf die verschiedensten organischen Materialien anwendbar, wie z.B. textiles Material, Papier, Holz, Leder und Kunststoffe. Bevorzugt sind Fasermaterialien, wie z.B. Fasern tierischer Herkunft wie Wollen, Seiden, Haare (z.B. als Filz) oder halbsynthetische Chemiefasern, wie Eiweisskunstfasern oder Alginatfasern, vollsynthetische Fasern, wie Polyvinyl-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Polyamid- oder Polyurethanfasern, Polypropylen und vor allem cellulosehaltige Materialien, wie Bastfasern, z.B. Leinen, Hanf, Jute, Ramie und insbesondere Baumwolle, sowie Cellulosekunstfasern, wie Viscose- oder Modalfasern, kupfer-, Nitrat- oder verseifte Acetatfaser oder Fasern aus Celluloseacetat, wie Acetatfaser, oder Fasern aus Cellulosetriacetat, wie Arnel®, Trilan®, Courpleta® oder Tricel®. Auch ist das Verfahren anwendbar für Mischungen aus den genannten Fasern. Ganz besonders bevorzugt ist die Anwendung des Verfahrens für cellulosische Fasern, wie Baumwolle oder Zellwolle, und deren Mischungen mit Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyamid- oder Polypropylen-Fasern.

40

Die genannten Fasern können in den verschiedensten Verarbeitungszuständen vorliegen, wie sie insbesondere in der Textilindustrie verwendet werden, z.B. als Fäden, Garne, Gewebe, Gewirke oder Vliese, wie z.B. Filze.

45

Das Aufbringen von Farbstoff und farbloser Verbindung kann zusammen als homogene Lösung, Suspension, Emulsion oder Schaum nach den üblichen Verfahren erfolgen. Farbstoff und farblose Verbindung oder Teile der farblosen Verbindung können jedoch auch getrennt aufgebracht werden. So kann beispielsweise eine wässrige Lösung des Farbstoffes zuerst auffoulardiert werden und - nach Trocknung der Färbung - die farblose Verbindung z.B. aufgesprüht werden.

50

Die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt in der Weise, dass z.B. die gefärbte und mit einer Lösung einer farblosen Verbindung behandelte Textilware in trockenem Zustand durch den aufgefächerten Strahl eines Elektronenbeschleunigers bei Raumtemperatur hindurchgeführt wird. Dies geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dass eine bestimmte Bestrahlungsdosis erreicht wird. Die normalerweise anzuwendenden Bestrahlungsdosen liegen zwischen 0,1 und 15 Mrad, wobei die Bestrahlungsdosis vorteilhaft zwischen 0,1 und 4 Mrad liegt. Bei einer Dosis von weniger als 0,1 Mrad ist im allgemeinen der Fixiergrad zu gering, bei einer Dosis von mehr als 15 Mrad tritt häufig Schädigung des Fasermaterials und des Farbstoffes ein. Die

55

Farbstoffkonzentrationen der verwendeten Farbstofflösungen oder Druckpasten können wie bei konventionellen Färbe- bzw. Druckverfahren gewählt werden, z.B. 0,001 bis 10 Gewichtsprozent bezogen auf das eingesetzte Fasermaterial. Nach der Einwirkung der ionisierenden Strahlung braucht das behandelte Material nur noch gewaschen und getrocknet zu werden. Die erreichbaren Fixiergrade sind hoch, z.B. mehr als 75 %. Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen mit allgemein guten Eigenschaften, z.B. guten Wasch- und Lichtechtheiten.

Bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens muss selbstverständlich auf die jeweiligen technischen Voraussetzungen Rücksicht genommen werden. So richtet sich die spezielle Ausführungsform vor allem nach der Art der zu verwendenden ionisierenden Strahlen und ihrer Erzeugungsweise. Soll zum Beispiel eine mit Farbstofflösung und der Lösung der farblosen Verbindung getränkte Garnrolle mit γ -Strahlen bestrahlt werden, so wird diese in eine Zelle eingeschlossen der Strahlung ausgesetzt. Werden bei geringer Strahlenintensität höhere Bestrahlungsdosen gewünscht, so kann das zu bestrahlende Material in mehreren Durchgängen der Strahlung ausgesetzt werden.

Um einer oxydativen Zerstörung des Farbstoffes vorzubeugen, ist es vorteilhaft, die Bestrahlung in der Atmosphäre eines inerten Schutzgases, z.B. unter Stickstoff vorzunehmen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Fixierung des Fasermaterials mit entsprechenden Farbstoffen als auch das Färben oder Bedrucken kontinuierlich erfolgt.

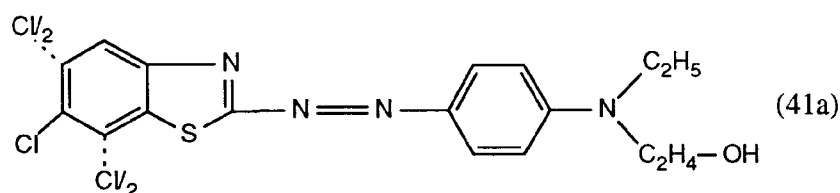
In den folgenden Ausführungsbeispielen sind die Bestrahlungsdosen in üblicher Weise in Mrad (Megarad) ausgedrückt, wobei 1 rad einer Absorption von 10^{-2} J/kg (Joule/kg) entspricht.

Das in den nachfolgenden Beispielen angegebene Gewebe wird einseitig bedruckt oder im pad-batch-Verfahren gefärbt und unter Schutzgasatmosphäre mit beschleunigten Elektronen (Beschleunigungsspannung ~ 165 kV) bestrahlt. Drucke werden einseitig, Färbungen in zwei Durchläufen beidseitig bestrahlt. Nach der Bestrahlung werden die Färbungen bzw. Drucke wie für Reaktivfarbstoffe üblich ausgewaschen.

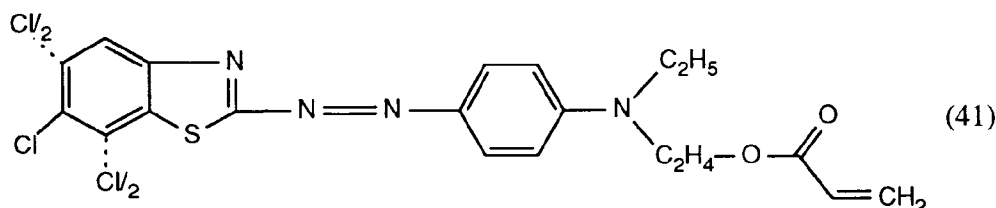
Die Fixiergrade werden durch Ablösen des Farbstoffs von einer bestrahlten nicht ausgewaschenen und einer unbestrahlten Probe bestimmt. Die Proben werden einmal mit 50 ml einer Lösung von 600 ml/l Phosphatpuffer (pH 7) und 40 ml/l Tetramethylharnstoff in entsalztem Wasser bei 40°C und anschliessend mit 50 ml dieser Lösung 30 Minuten bei 100°C behandelt. Die beiden Extrakte werden vereinigt und die Fixiergrade über die Extinktion (bei $\lambda_{\max}$) ermittelt. Bei den Beispielen 6 und 7 erfolgt die Extraktion auf gleiche Weise mit Dimethylformamid.

Beispiel A:

Das Isomerengemisch von 5,6- und 6,7-Dichlor-2-aminobenzthiazol wird auf übliche Weise diazotiert und auf N-Ethyl-N-hydroxyethylanilin gekuppelt. Man erhält den Farbstoff der Formel



4 g dieses Farbstoffs werden in 50 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Nach Zugabe von 1 g Acrylchlorid werden bei Raumtemperatur 0,8 g wasserfreies Pyridin zugetropft. Man rührt eine Stunde und gibt dann 500 ml Wasser zu der Lösung. Nach dem Abfiltrieren erhält man ein schwarzes, leicht klebriges Produkt der Formel

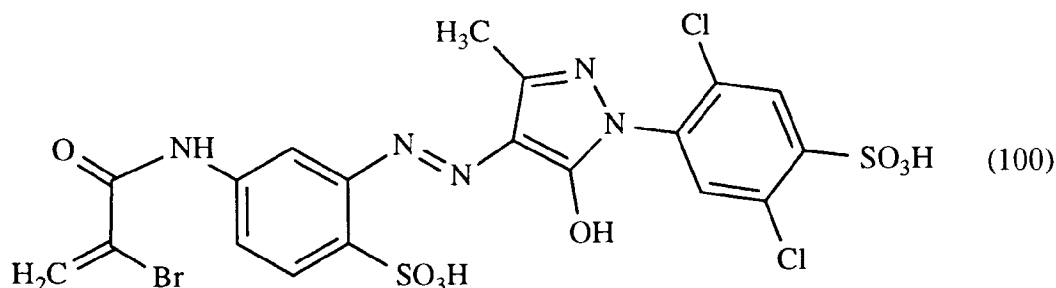


Beispiel 1:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des Farbstoffs der Formel

5

10



15

100 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats und 100 g/l Harnstoff enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 70%). Das Gewebe wird bei ca. 60-80° C getrocknet und anschließend beidseitig mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von 4 Mrad pro Seite bestrahlt. Man erhält eine gelbe Färbung von hoher Echtheit mit einem Fixiergrad von 71%.

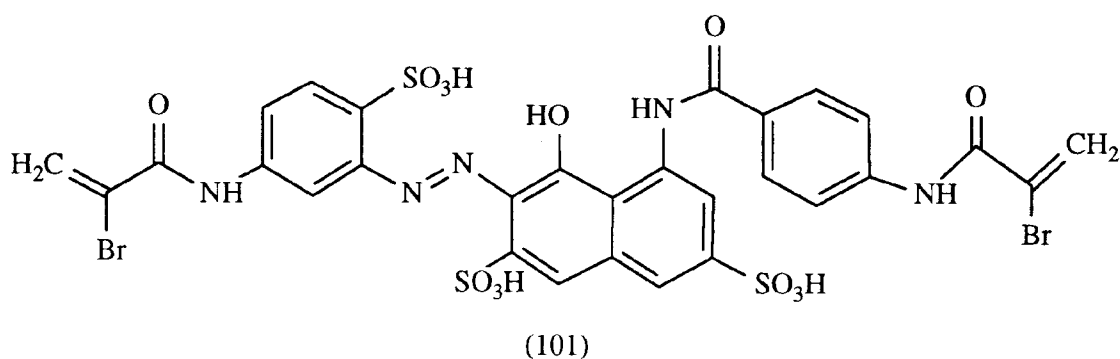
20

Beispiel 2:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des Farbstoffs der Formel

25

30



35

wie in Beispiel 1 beschrieben gefärbt, getrocknet und bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit mit einem Fixiergrad von 75%.

40

Beispiel 3:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des in Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats, 50 g/l 2-Ethyl-(2-hydroxymethyl)-1,3-propandioltriacyrlat und 100 g/l Harnstoff enthält, wie in Beispiel 1 beschrieben gefärbt, getrocknet und bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit mit einem Fixiergrad von 64%.

45

Beispiel 4:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des in Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats, 50 g/l Methylenbisacrylamid und 100 g/l Harnstoff enthält, wie in Beispiel 1 beschrieben gefärbt, getrocknet und bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit mit einem Fixiergrad von 67 %.

50

55

Beispiel 5:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des in Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats, 50 g/l eines Oligoethertriacyrlats und 100 g/l Harnstoff

enthält, wie in Beispiel 1 beschrieben gefärbt, getrocknet und bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit mit einem Fixiergrad von 63 %.

Beispiel 6:

5

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Mischung, die 30 g/l des im Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs, 75 g/l eines Oligourethandiacrylats, 50 g/l Methylenbisacrylamid und 100 g/l Harnstoff enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 70%). Das Gewebe wird getrocknet und anschliessend beidseitig mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von je 4 Mrad/Seite bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung mit einem Fixiergrad von

10

Beispiel 7:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Mischung, die 30 g/l des im Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs, 75 g/l eines Oligourethandiacrylats, 100 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats und 100 g/l Harnstoff enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 70%). Das Gewebe wird getrocknet und anschliessend beidseitig mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von je 4 Mrad/Seite bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung mit einem Fixiergrad von 77 %.

Beispiel 8:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/l des im Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs und 100 g/l Harnstoff enthält, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 70%) und getrocknet. Dann wird mit einer Lösung in Ethanol von 10 g/kg 1,6-Hexandiol-diacrylat, 90 g/kg eines oligomeren aliphatischen Urethandiacrylats und 100 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats foulardiert (Flottenaufnahme ca. 40%). Das Gewebe wird getrocknet und anschliessend beidseitig mit beschleunigten Elektronen einer Dosis von je 4 Mrad/Seite bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung mit einem Fixiergrad von 72%.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischem Material, insbesondere Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung und/oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, ausgenommen wasserlösliche Farbstoffe mit Acrylamid- oder Methacrylamid-Gruppen, zusammen mit mindestens einer praktisch farblosen Verbindung, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält mit ionisierender Strahlung auf dem organischen Material fixiert, welches eine Restfeuchte kleiner 20 % bezogen auf das behandelte Material vor der Bestrahlung aufweist.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen monomere, oligomere oder polymere organische Verbindungen, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, oder deren Mischungen verwendet.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen Acrylate, Diacrylate oder Acrylsäure verwendet.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen monomerer und oligomerer farbloser organischer Verbindungen verwendet.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als monomere farblose Verbindungen solche mit einem Molekulargewicht bis 1000 verwendet.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als oligomere farblose Verbindungen solche mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 10000 verwendet.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen solche mit dem Acrylrest als polymerisierbare Gruppe verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man oligomere Polyether-, Polyurethan-

oder Polyesteracrylate verwendet.

- 5 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindung N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Butandiolmonoacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Ethylenglykolacrylat, Bisacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, Butandiol-diacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat, Bromacrylamid, Methylenbisdi-
10 (bromacrylamid), Methylen-bisdiacrylamid, N-Alkoxyacrylamide, Tetraethylenglykol-diacrylat, Sojabohnenöl-acrylat, Polybutadien-acrylat, Diethylenglykol-dimethacrylat, 1,6-Hexandiol-dimethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacrylat, Stearylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat, Laurylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-diacrylat, Ditrिमethylolpropan-tetraacrylat, Tris-(2-Hydroxyethyl)-isocyanurat-triacrylat, Isodecyl Acrylat, Dipentaerythritol-pentaacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-triacrylat, Isobornylacrylat, ethoxyliertes Tetrabromobisphenol-diacrylat, propoxyliertes
15 Neopentylglykol-diacrylat, propoxyliertes Glyceryl-triacrylat verwendet.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindung N-Vinylpyrrolidon, Methylenbisacrylamid oder Bisacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500 verwendet.
- 20 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe solche der Formel

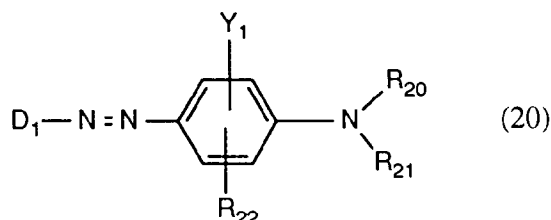
$$D-(X)_m \quad (1),$$
 worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Monoazo- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Reihe, X eine polymerisierbare Doppelbindung oder ein polymerisierbares Ringsystem, und m die Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, verwendet.
25
- 30 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe verwendet, welche als polymerisierbare Doppelbindung oder als polymerisierbares Ringsystem einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl-, α -Chloracryloyl-, Vinylsulfonyl- oder Epoxidyl-Rest enthalten.
- 35 13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe verwendet, welche als polymerisierbare Doppelbindung oder als polymerisierbares Ringsystem einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl- oder Vinylsulfonyl-Rest enthalten.
- 40 14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als ionisierende Strahlung in einem Teilchenbeschleuniger erzeugte Elektronenstrahlen, insbesondere β - oder γ -Strahlen verwendet.
15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Fasermaterials mit entsprechenden Farbstoffen durch Färben oder Bedrucken erfolgt.
- 45 16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bestrahlungsdosis von 0,1 bis 15 Mrad gewählt wird.
17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung unter Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoffgasatmosphäre durchgeführt wird.
- 50 18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Fixierung kontinuierlich erfolgt.
19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Fixierung des Fasermaterials mit entsprechenden Farbstoffen als auch das Färben oder Bedrucken kontinuierlich erfolgt.
55
20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial Wolle, Seide, Haare, Alginatfasern, Polyvinyl-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen- oder Polyurethanfasern, cellulosehaltige Fasern oder Glasfasern verwendet.

21. Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man gefärbte oder bedruckte Cellulosefasern oder cellulosehaltige Fasern verwendet.

22. Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyester-Cellulose-Mischgewebe verwendet.

23. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 gefärbte oder bedruckte, fixierte Fasermaterial.

24. Farbstoffe der Formel



worin D_1 den Rest einer von wasserlöslichmachenden Substituenten freien, carbocyclischen oder heterocyclischen Diazokomponente;

Y_1 Chlor, Methyl, Methoxy, Methoxyethyl, Methoxyethoxy oder Wasserstoff;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl oder den Rest $-B_1-X_1$;

R_{22} Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom oder den Rest X_1 ;

X_1 einen Rest mit einer polymerisierbaren Doppelbindung;

B_1 einen gegebenenfalls substituierten Rest der Formel $-(CH_2)_m-(C_6H_4)_n-(CH_2)_o-$;

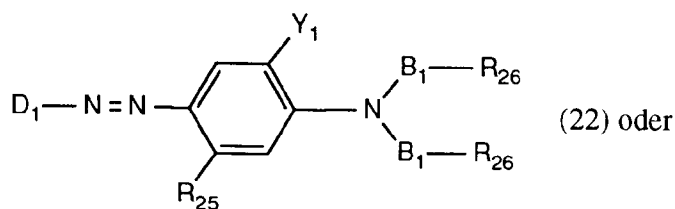
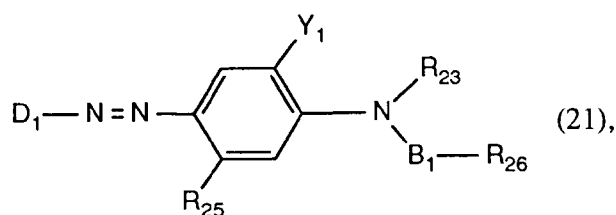
worin m eine ganze Zahl von 1 bis 6

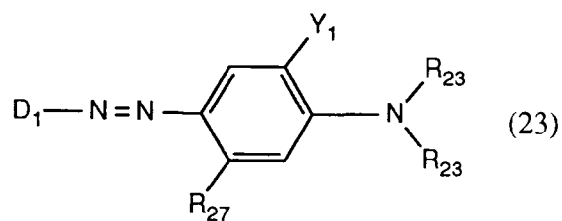
n 0 oder 1 und

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet;

bedeuten und mindestens einer der Reste R_{20} , R_{21} oder R_{22} die Bedeutung X_1 hat bzw. durch einen Rest X_1 substituiert ist.

25. Farbstoffe der Formeln





10 worin R_{23} C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder Phenyl;

R_{25} Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Brom, $-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-NH-CO-CBr=CH_2$, $-NH-CO-CH=CH-C_6H_5$, $-O-CO-CH=CH_2$, $-O-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-O-CO-CBr=CH_2$, oder $-O-CO-CH=CH-C_6H_5$;

15 R_{26} $-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-NH-CO-CBr=CH_2$, $-NH-CO-CH=CH-C_6H_5$, $-O-CO-CH=CH_2$, $-O-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-O-CO-CBr=CH_2$ oder $-O-CO-CH=CH-C_6H_5$; und

R_{27} $-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-NH-CO-CBr=CH_2$ oder $-NH-CO-CH=CH-C_6H_5$ bedeuten und worin B_1 , D_1 und Y_1 die Bedeutungen wie unter Formel (20) angegeben haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0523

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 144 093 (CIBA) * das ganze Dokument *	1-25	D06P5/20 D06P1/38 D06P1/52
Y	CH-A-527 962 (CIBA) * das ganze Dokument *	1-25	
Y	CH-A-388 254 (BASF) * das ganze Dokument *	1-25	
P, X	EP-A-0 466 648 (CIBA) * das ganze Dokument *	1-25	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17 SEPTEMBER 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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01/92 (P/040)