



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : **92810680.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 5/20, D06P 1/52,**
D06P 1/651, D06P 1/38

⑳ Anmeldetag : **04.09.92**

③① Priorität : **13.09.91 CH 2724/91**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
17.03.93 Patentblatt 93/11

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 (DE)

⑤④ **Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen mit UV-Licht.**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, in Gegenwart mindestens eines farblosen Binders, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und mindestens eines Photosensibilisators, sowie gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe durch Bestrahlung mit UV-Licht auf dem organischen Material fixiert; sowie ein Mittel zum Färben, wobei die Färbung durch obiges Verfahren fixiert wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen, welche polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, auf organischen Materialien durch Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart eines farblosen polymerisierbaren Binders und eines Photosensibilisators.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, in Gegenwart mindestens eines farblosen Binders, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und mindestens eines Photosensibilisators, sowie gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe durch Bestrahlung mit UV-Licht auf dem organischen Material fixiert.

10 Geeignet sind wasserlösliche und wasserunlösliche Farbstoffe, die dadurch charakterisiert sind, dass sie polymerisierbare Doppelbindungen tragen. Diese polymerisierbaren Gruppen können auch über einen Spacer wie z.B. eine $-(CH_2-CH_2-O)_n$ -Gruppe mit dem Chromophor verbunden sein.

Unter wasserlöslichen Farbstoffen sind vor allem solche zu verstehen, die Chromophore mit Sulfogruppen enthalten. Als wasserunlösliche Farbstoffe sind Dispersfarbstoffe geeignet, die eine polymerisierbare Gruppe 15 besitzen und im strahlenpolymerisierbaren Binder löslich sind.

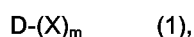
Als polymerisierbare Doppelbindungen kommen Vinyl-, Vinylchlorid-, Vinylsulfon-, Allyl-, Allylsulfon, Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamid-, Methacrylamid-, Halogenacrylamid-, Styryl-Gruppen und Derivate der Zimtsäure in Frage.

20 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 Halogenmethacryloylgruppen. Weiterhin kommen auch solche Gruppen 25 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 30 solche in Betracht, die mindestens einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl-, α -Chloracryloyl-, Vinyl- 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.

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



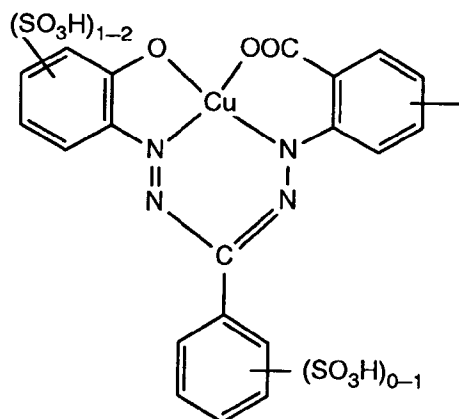
40 worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Monoazo- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbibimid-Reihe, 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, worin

45 a) D der Rest eines Formazanfarbstoffes der Formel

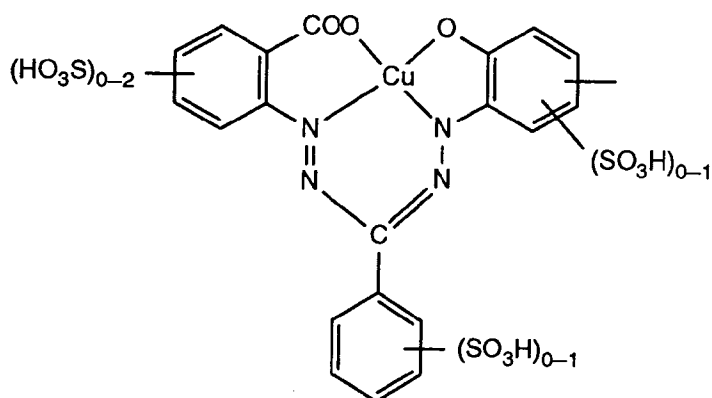
50

55



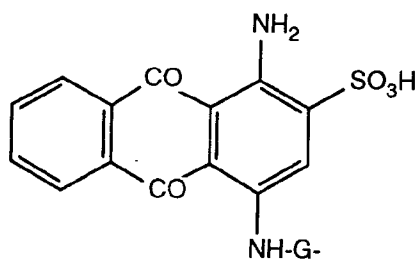
(2a)

oder



(2b),

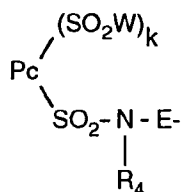
ist, worin die Benzolkerne weiterhin durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen oder Carboxy substituiert sein können,
b) D der Rest eines Anthrachinonfarbstoffes der Formel



(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.

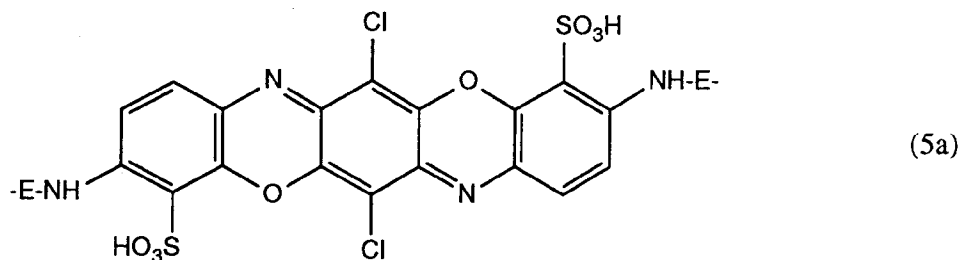
c) D der Rest eines Phthalocyaninfarbstoffes der Formel



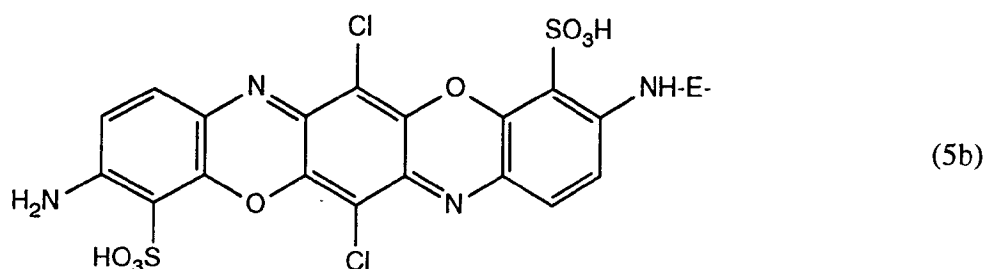
(4),

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; R_q 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

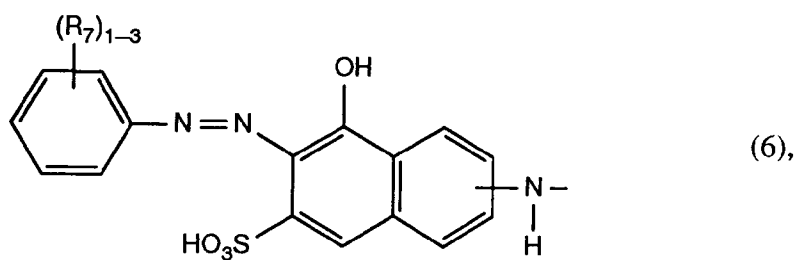


oder

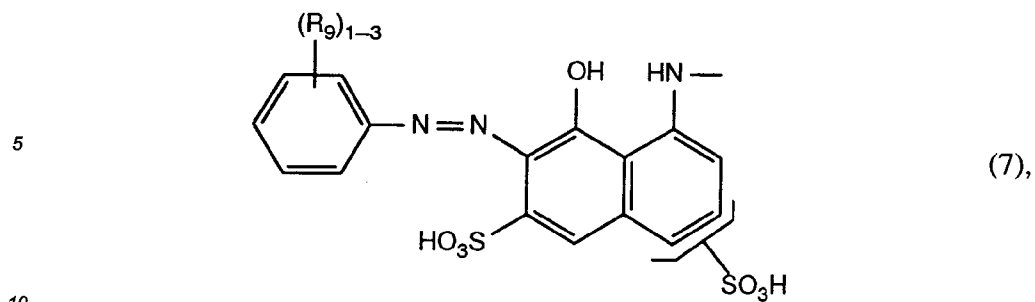


ist, worin E ein Phenylrest, der durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann; oder ein Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen ist; und die äusseren Benzolringe in den Formeln (5a) und (5b) durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acetylamino, Nitro,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

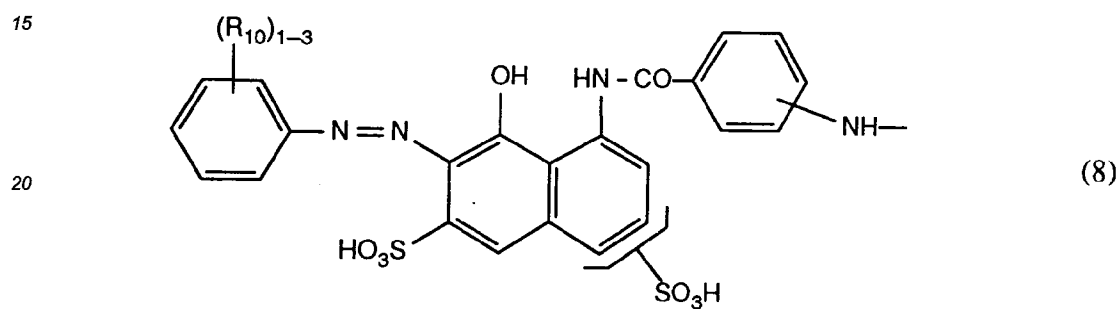
Ebenfalls besonders bevorzugt werden Farbstoffe der Formel (1) verwendet, worin D der Rest eines Azofarbstoffes, insbesondere ein Rest der Formeln 6 bis 17 ist:



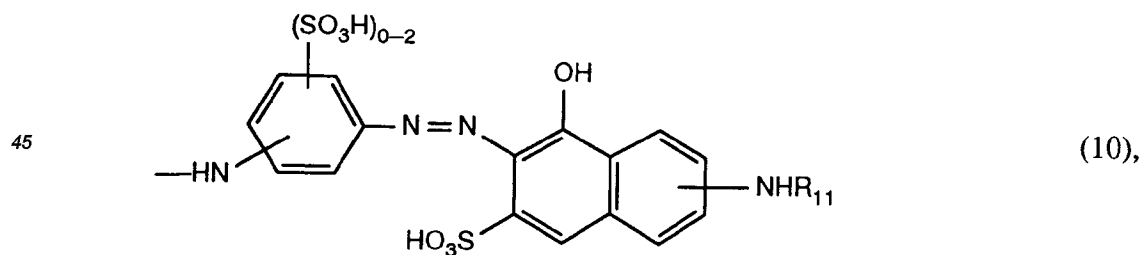
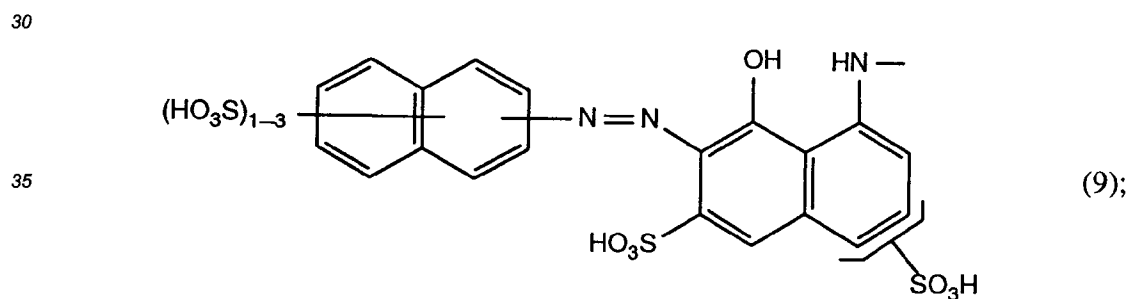
worin (R₇)₁₋₃ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



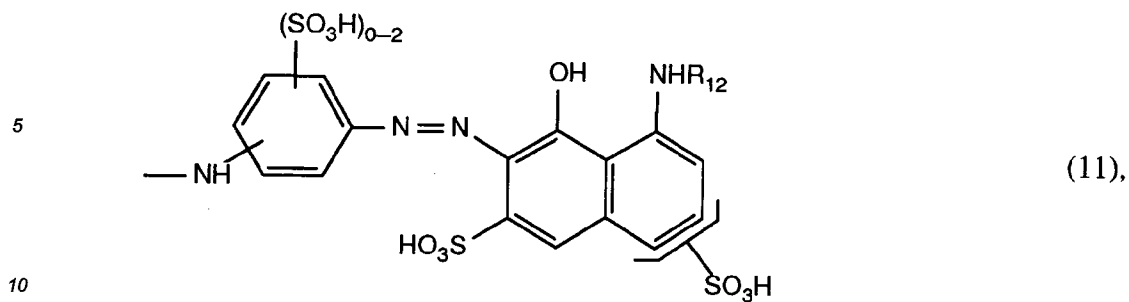
worin $(R_9)_{1-3}$ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



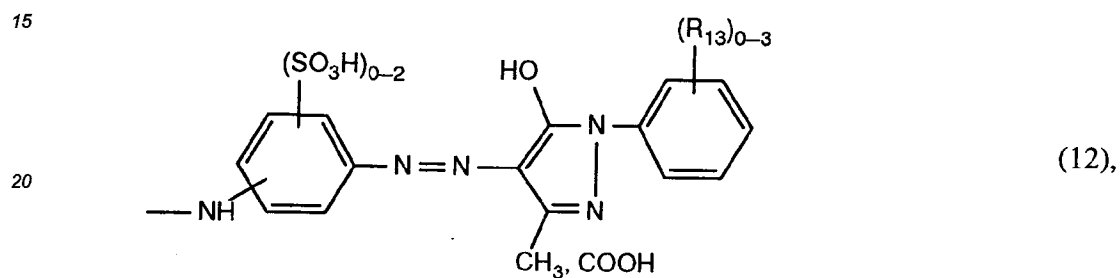
worin $(R_{10})_{1-3}$ für 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;



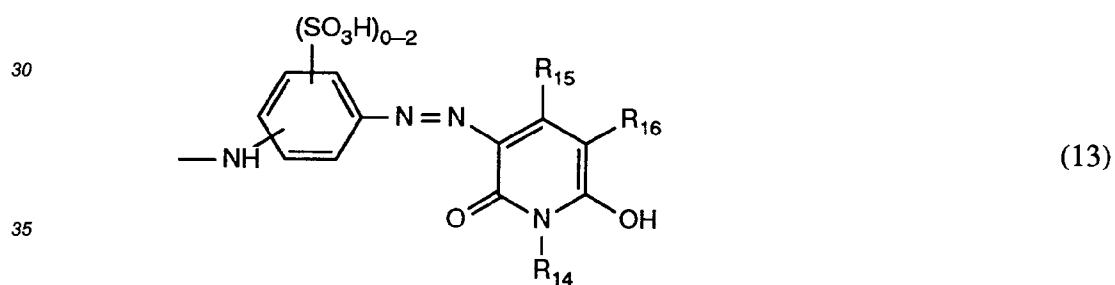
worin R_{11} C_{2-4} -Alkanoyl oder Benzoyl ist;



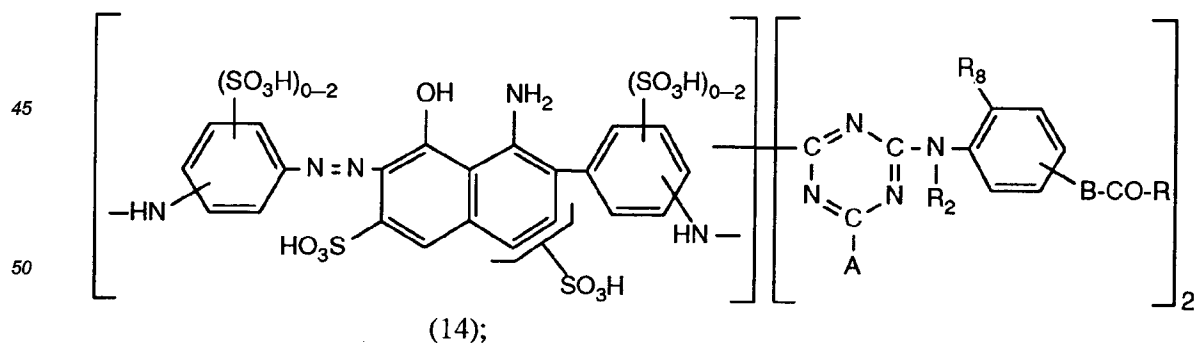
worin R_{12} C_{2-4} -Alkanoyl oder Benzoyl ist;

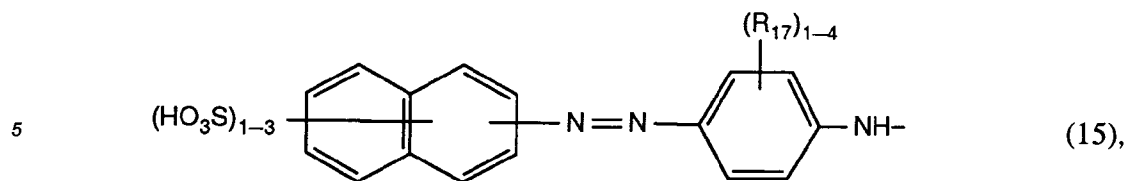


25 worin $(R_{13})_{0-3}$ für 0 bis 3 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht;

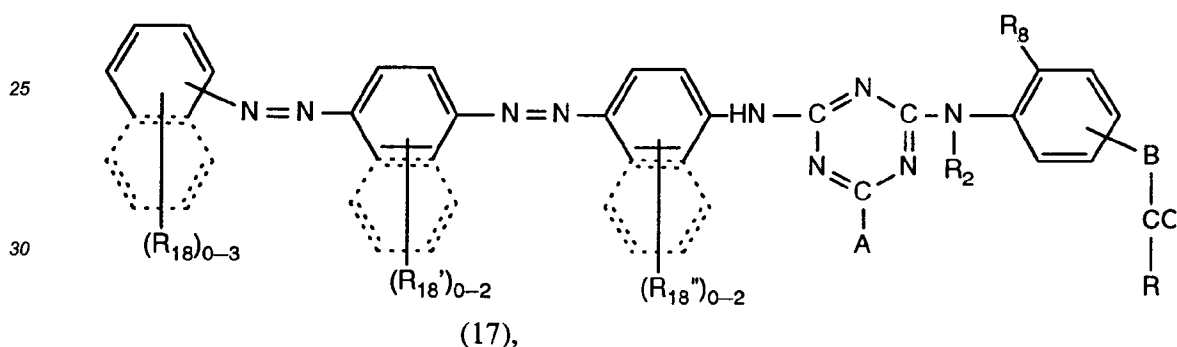
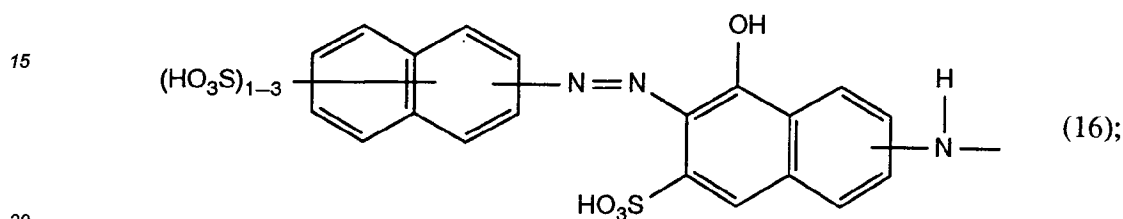


40 worin R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl, und R_{16} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist;



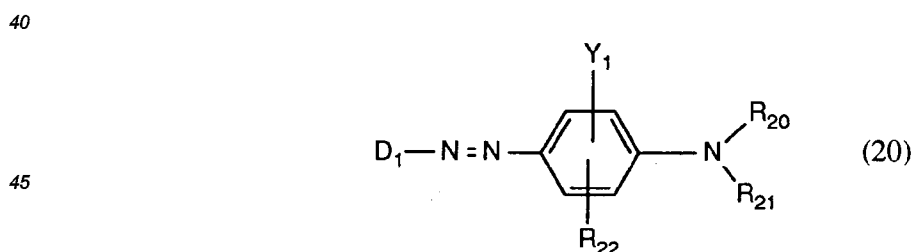


10 worin $(R_{17})_{1-4}$ für 1 bis 4 Substituenten aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Amino, Acetylamin, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo, unabhängig voneinander, steht;



35 worin $(R_{18})_{0-3}$, $(R_{18}')_{0-2}$ und $(R_{18}'')_{0-2}$ unabhängig voneinander 0 bis 3 bzw. 0 bis 2 Substituenten aus der Gruppe C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy und Sulfo stehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserunlösliche oder wenig wasserlösliche Farbstoffe Azofarbstoffe der Formel



50 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;

55 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;
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.

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

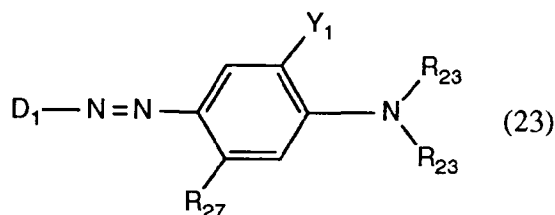
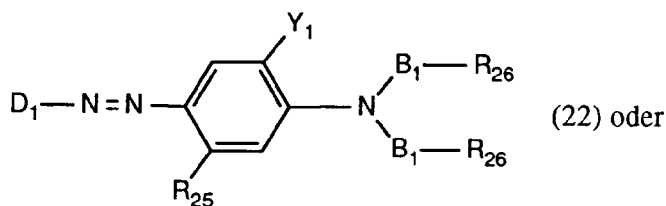
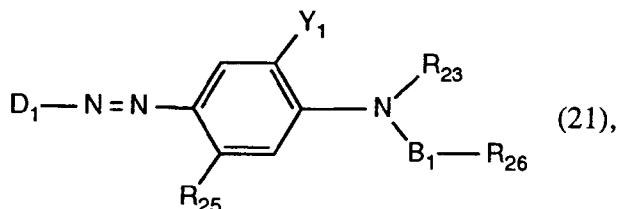
Die Alkylreste können substituiert sein, z.B. durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Cyano oder Phenyl. Als weitere Substituenten sind geeignet Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, oder -CO-U oder -O-CO-U, worin U Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist.

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.

Für den Rest X_1 kommen beispielsweise von der Acryl-, Methacryl- oder Zimtsäure abgeleitete Reste in Frage. Besonders hervorzuheben sind die Reste der Formeln $-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-NH-CO-CBr=CH_2$, $-NH-CO-CH=CH-C_6H_5$, $-O-CO-CH=CH_2$, $-O-CO-C(CH_3)=CH_2$, $-O-CO-CBr=CH_2$, $-O-CO-CH=CH-C_6H_5$, $-CH=CH_2$, $-CH=CH-C_6H_5$ oder $-C(CH_3)=CH_2$.

Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formeln:

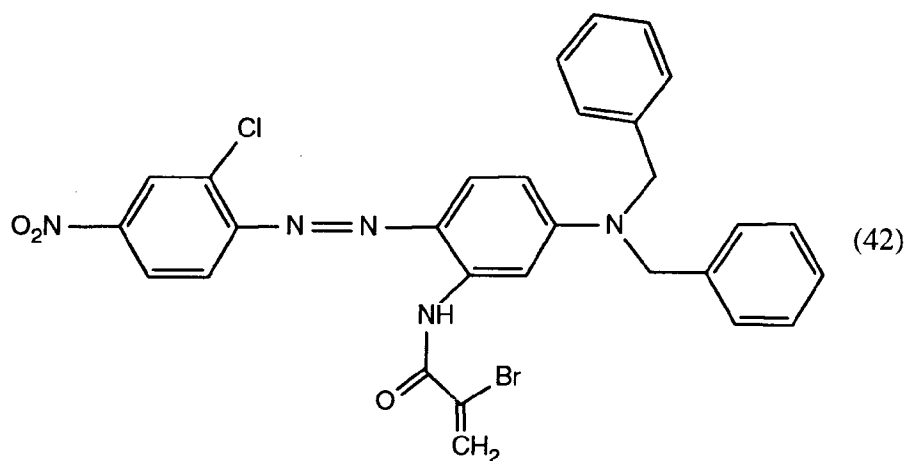
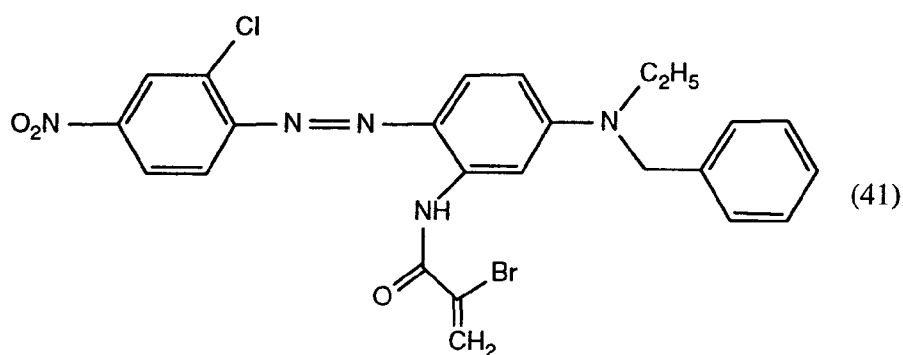
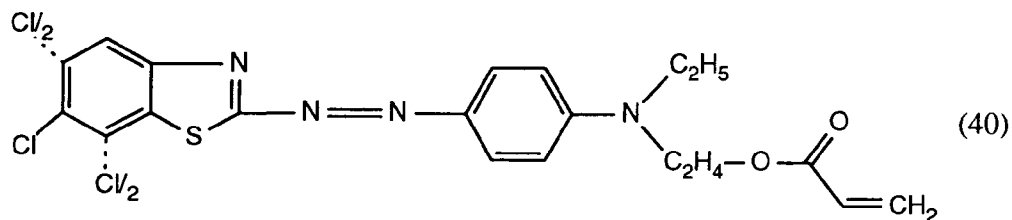


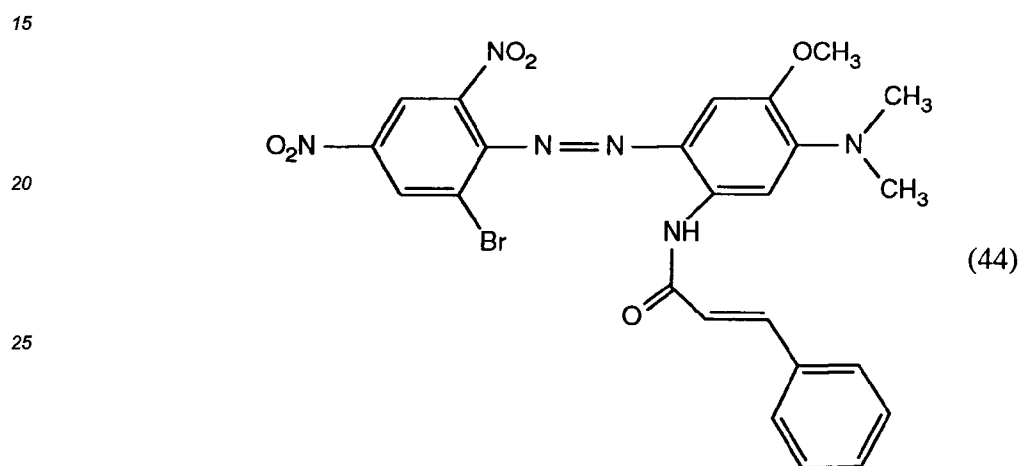
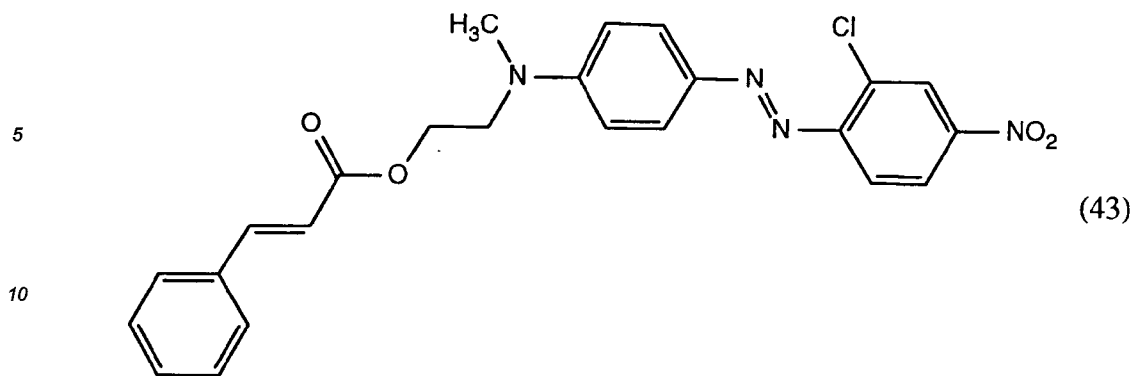
worin R_{23} C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder Phenyl;

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 $-O-CO-CH=CH-C_6H_5$;

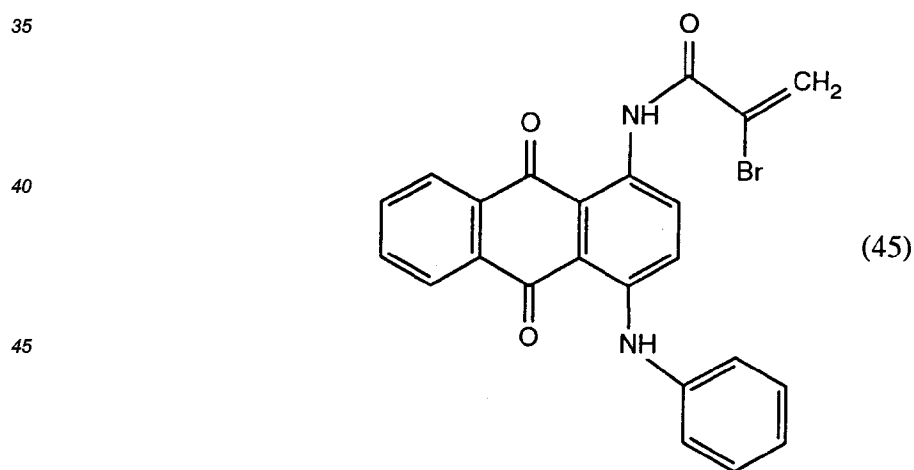
R_{26} -NH-CO-CH=CH₂, -NH-CO-C(CH₃)=CH₂, -NH-CO-CBr=CH₂, -NH-CO-CH=CH-C₆H₅, -O-CO-CH=CH₂, -O-CO-C(CH₃)=CH₂, -O-CO-CBr=CH₂ oder -O-CO-CH=CH-C₆H₅; und
 R_{27} -NH-CO-CH=CH₂, -NH-CO-C(CH₃)=CH₂, -NH-CO-CBr=CH₂ oder -NH-CO-CH=CH-C₆H₅ bedeuten und worin B₁, D₁ und Y₁ die Bedeutungen wie unter Formel (20) angegeben haben.

Beispiele für obige Farbstoffe sind Farbstoffe der Formeln:





30 Weitere bevorzugte Farbstoffe sind wenig wasserlösliche oder wasserunlösliche Farbstoffe der Anthra-
chinonreihe, wie z.B.



50 Die genannten Farbstoffe sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Bei-
spielsweise 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.

55 Bei den zuzusetzenden Bindern handelt es sich um polymerisierbare farblose beziehungsweise nahezu
farblose (d.h. evt. leicht gelbliche) monomere, oligomere oder polymere Verbindungen oder um Gemische der-
selben; z.B. N-C₁₋₄-Alkylolacrylamid, N-Butoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, N-C₁₋₄-Alkylol-

methacrylamid, N-Butoxymethylmethacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, N,N-Di-(C₁₋₄-Alkohol)-acrylamid, N,N-Di-(Butoxymethyl)-acrylamid, N,N-Di-(Isobutoxymethyl)-acrylamid, N,N-Di-(C₁₋₄-Methylol)-methacrylamid, N,N-Di-(Butoxymethyl)-methacrylamid, N,N-Di-(Isobutoxymethyl)-methacrylamid.

5 Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren als farblose Verbindungen monomere, oligomere oder polymere organische Verbindungen oder deren Mischungen verwendet.

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

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

10 Die farblosen organischen Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, sind frei von farbgebenden Resten. Es handelt sich um monomere, oligomere oder polymere organische Verbindungen oder eine Mischung derselben, die polymerisiert bzw. vernetzt werden können.

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

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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 40 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, 45 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:

50 Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, 55 Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiol-diacylat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-

modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, 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.

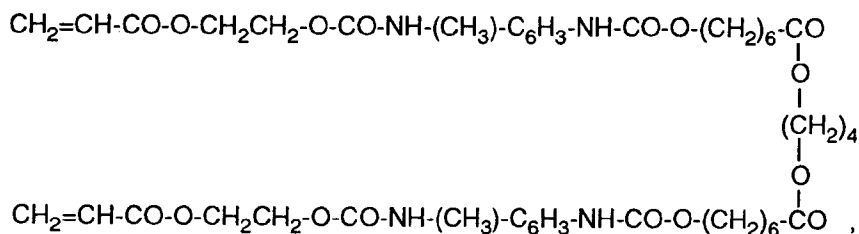
Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β-Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β-Hydroxyethoxy)ethyl-acrylamid.

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.

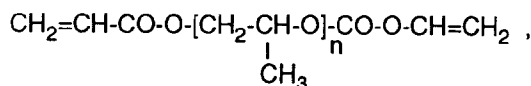
Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte 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. $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Urethanacrylate, wie z.B.



Polyetheracrylate, wie z.B.



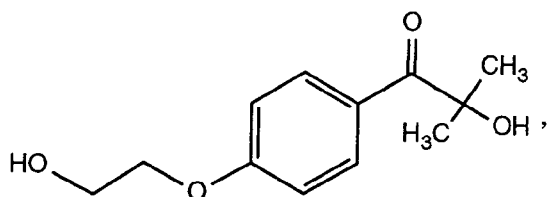
und Silikonacrylate in Betracht, wie z.B. aus Textilpraxis International (1987) Seiten 848-852 bekannt.

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.

In dem erfindungsgemässen Verfahren werden als farblose Verbindung insbesondere N-Vinylpyrrolidin, Acrylsäure, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Butandiolmonoacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Ethylenglykolacrylat, Butandiolacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Ethylenglykolacrylat, Bisacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, Butandioldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Bromacrylamid, Methylenbisdi(bromacrylamid), Methylen-bisdiacrylamid, N-Alkoxyacrylamid, 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, Ditrimehtylolpropan-tetraacrylat, Tris-(2-Hydroxyethyl)-isocyanurat-triacrylat, Isodecylacrylat, Dipentaerythritol-pentaacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-triacrylat, Isobornylacrylat, ethoxyliertes Tetrabromobisphenol-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, propoxyliertes Glyceryltriacrylat verwendet.

Bei Verwendung ultravioletter Strahlung ist das Vorliegen eines Photosensibilisators erforderlich. Der Photosensibilisator absorbiert die Strahlung, um freie Radikale, die die Polymerisation einleiten, zu erzeugen. Beispiele für erfindungsgemäss verwendete Photosensibilisatoren beziehungsweise Photoinitiatoren sind Carbonylverbindungen wie 2,3-Hexandion. Diacetylacetophenon, Benzoin und Benzoinether wie Dimethyl-, Ethyl- und Butylderivate, z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon und 2,2-Dimethoxyacetophenon, Benzophenon bzw. ein Benzophenon-Salz und Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton oder ein Keton der Formel



Benzophenon in Kombination mit einem Katalysator wie Triäthylamin, N,N'-Dibenzylamin und Dimethylaminoethanol und Benzophenon plus Michlers Keton; stickstoffhaltige Verbindungen wie Diazomethan, Azo-bis-isobutyronitril, Hydrazin, Phenylhydrazin sowie Trimethylbenzylammoniumchlorid; und schwefelhaltige Verbindungen wie Benzolsulfonat, Diphenyl-disulfid sowie Tetramethylthiuramdisulfid. Derartige Photosensibilisatoren werden für sich allein oder in Kombination miteinander verwendet.

Der Anteil an Photosensibilisatoren in den aufgetragenen Färbekomponenten direkt vor der Bestrahlung beträgt 0,01 - 20 %, vorzugsweise 0,1 - 5 %.

Sowohl wasserlösliche wie auch wasserunlösliche Photosensibilisatoren sind geeignet. Ausserdem sind copolymerisierbare Photoinitiatoren wie sie z.B. in "Polymers Paint Colour Journal, 180, S 42f (1990)" erwähnt werden von besonderem Vorteil.

Die Druckpasten beziehungsweise Färbeflotten können neben Farbstoff und strahlenpolymerisierbaren Binder noch die üblichen Zusätze wie Verdicker, Färbemittel, Füllstoffe, Dispergatoren, Gleitmittel, Antioxydationsmittel und Polymerisationsinhibitoren enthalten. Letztere sind gewöhnlich auch den strahlenpolymerisierbaren Bindern als Stabilisatoren zugesetzt.

Ausserdem können neben dem Photosensibilisator noch Polymerisations-Coinitiatoren wie Peroxide oder aliphatische Azoverbindungen zugesetzt werden, welche durch die bei der Bestrahlung auftretende Wärme aktiviert werden und die Polymerisation starten.

Für die Polymerisation beziehungsweise Copolymerisation können die gebräuchlichen Katalysatoren, welche freie Radikale bilden, verwendet werden. Genannt seien Hydrazinderivate, wie Hydrazinhydrochlorid, organometallische Verbindungen, wie Bleitetraethyl, und insbesondere aliphatische Azoverbindungen, wie α,α' -Azoisobutyronitril und organische Peroxide, Chloracetylperoxid, Trichloracetylperoxid, Benzoylperoxid, Chlorbenzoylperoxid, Benzoylacetylperoxid, Propionylperoxid, Fluorchlorpropionylperoxid, Laurylperoxid, Cumenhydroperoxid, Cyclohexanonhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid und p-Methanhydroperoxid, und ebenfalls anorganische Peroxidverbindungen, wie Natriumperoxid, Alkalipercarbonate, Alkalipersulfate oder Alkaliperborate, und insbesondere Wasserstoffperoxid, welcher vorteilhaft das teure Benzoylperoxid ersetzen kann. Die zuzugebende Menge an Katalysatoren richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Verlauf der Reaktion oder nach den gewünschten Eigenschaften des Polymeren. Vorteilhaft werden etwa 0,05 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge an Binder beziehungsweise Binder-Mischung, zugegeben.

Zur Unterdrückung der Sauerstoffinhibierung kann auch der Zusatz von sogenannten "Anti Blocking Agents", das sind i.a. Amine insbesondere Acrylamine, von Vorteil sein.

Bei dem zu verwendenden UV-Licht handelt es sich um Strahlung, deren Emission zwischen 200 und 450 nm insbesondere zwischen 210 und 350 nm liegt. Die Strahlung wird vorzugsweise künstlich mit Quecksilber-Dampf-, Xenon- oder Wolfram-Lampen, Leuchtstoffröhren oder Kohlelichtbogenlampen erzeugt.

Von ganz besonderem Vorteil sind Quecksilber-Hochdrucklampen. Es sind aber auch Kapillar-Quecksilber-Hochdrucklampen, Quecksilber-Niederdrucklampen oder Quecksilber-Mitteldrucklampen geeignet. Letztere können auch gepulst betrieben werden, um die Strahlung in Peaks zu konzentrieren. Auch bei Xenonlam-

pen ist gepulster Betrieb möglich, wenn man einen höheren Anteil an längerwelligem UV-Licht benötigt.

Die genaue Bestrahlungszeit der Färbungen beziehungsweise Drucke wird sich nach der Leuchtstärke der UV-Quelle, dem Abstand von der Lichtquelle, Art und Menge an Photosensibilisator sowie der Durchlässigkeit der Formulierung und des textilen Substrats für UV-Licht richten.

5 Übliche Bestrahlungszeiten betragen 2 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 2 Minuten. Die Fixierung kann durch Unterbrechung der Lichteinstrahlung beendet werden, so dass sie auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

Die Bestrahlung kann unter Schutzgas durchgeführt werden, um eine Inhibierung durch Sauerstoff zu verhindern, jedoch ist diese Vorsichtsmassnahme i.a. nicht notwendig. Die Sauerstoff-Inhibierung kann auch wirksam durch Zusatz von sogenannten "Anti Blocking Agents", das sind Amine und speziell vor allem auch Amionacrylate, unterdrückt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist auf die verschiedensten Fasern anwendbar, 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-, 15 Polyamid-, Polypropylen- oder Polyurethanfasern 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 Celluloseetriacetat, wie Arnel®, Trilan®, Courpleta® oder Tricel®.

Die genannten Fasern können in Formen vorliegen, wie sie insbesondere in der Textilindustrie verwendet werden, z.B. als Fäden oder Garne, bzw. als Gewebe, Gewirke oder vliesartige Stoffe, wie Filze.

Als Fasermaterial werden in den erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt Wolle, Seide, Haare, Alginatfasern, Polyvinyl-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen- oder Polyurethanfasern oder cellulosehaltige Fasern verwendet.

Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern sowie Polyester-Cellulose-Mischgewebe verwendet.

25 Die Behandlung des zu färbenden Materials mit einem definitionsgemässen Farbstoff kann auf die übliche Weise geschehen, z.B. wenn es sich um ein Textilgewebe handelt, durch Tränken mit einer Farbstofflösung in einem Ausziehbad beziehungsweise durch Aufsprühen oder durch Foulardieren einer Klotzlösung, oder durch Bedrucken z.B. auf einer Rakeldruckmaschine oder mittels der Ink-jet-Drucktechnik.

Im allgemeinen werden der farblose Binder, der Photosensibilisator und die übrigen Zusätze zusammen mit dem Farbstoff auf das zu färbende Material aufgebracht. Es ist jedoch auch möglich den farblosen Binder und/oder den Photosensibilisator sowie gegebenenfalls die Polymerisations-Coinitiatoren separat z.B. in Form einer Vor- beziehungsweise Nachbehandlung zu applizieren. So ist es vor allem bei Färbungen, die im Ausziehverfahren oder durch Foulardieren hergestellt werden, von besonderem Vorteil, wenn das Gewebe oder Gewirk zuerst mit dem Photosensibilisator imprägniert und anschliessend mit der Färbeflotte, die ebenfalls Photosensibilisator enthält, gefärbt wird.

Vorteilhaft sind auch Emulsionsdruckverfahren, bei welchen das Gemisch der strahlenpolymerisierbaren Binder die hydrophobe Komponente ersetzt, so dass weder Lackbenzin noch Verdicker benötigt werden.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Durchführung kontinuierlicher Färb- und Fixierprozesse, jedoch kann das Verfahren oder Teilschritte desselben auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

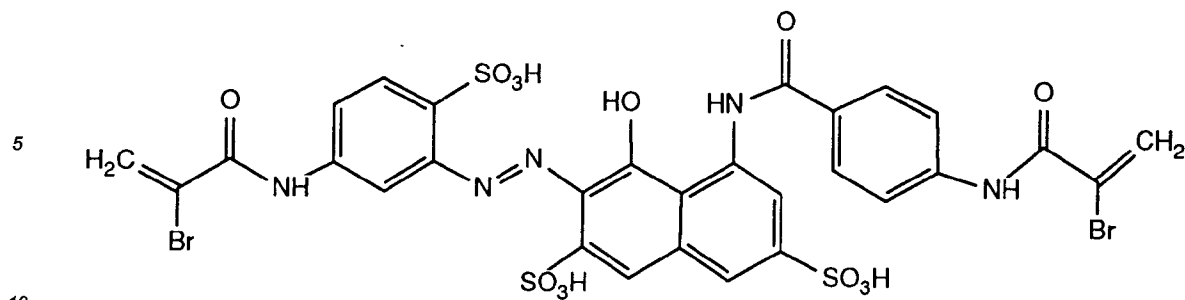
40 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mittel enthaltend einen Farbstoff, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthält, mindestens einen farblosen Binder, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und mindestens einen Photosensibilisator. Bevorzugte Mittel enthalten diejenigen bevorzugten Einzelkomponenten wie sie bei der Beschreibung der Farbstoffe, farblosen Binder und Photosensibilisatoren erläutert sind. Diese Mittel können weitere Zusätze wie sie zum Färben bzw. Drucken üblich sind enthalten. Insbesondere sind unter diesen Mitteln Druckpasten zu verstehen, bevorzugt solche, die sich für den Emulsionsdruck eignen.

45 In den Anwendungsbeispielen wird die Bestrahlung mit zwei 50 Watt Quecksilberhochdrucklampen bei Transportgeschwindigkeiten von 10 - 20 m/min. durchgeführt. Die Muster werden auf beiden Seiten und bei hohen Dosen in mehreren Durchläufen bestrahlt. Nach der Bestrahlung werden die Färbungen beziehungsweise Drucke wie für Reaktivfarbstoffe üblich ausgewaschen.

Die Fixiergrade werden farbmetrisch über die relative Farbstärke bestimmt. Zur Fixiergradbestimmung wird das gefärbte/ bedruckte, getrocknete aber nicht bestrahlte und nicht ausgewaschene Muster als Referenz mit der Farbstärke 100% eingesetzt. Dagegen wird dann die relative Farbstärke des zweiten Musters, das bestrahlt und anschliessend kalt und heiss ausgewaschen und wieder getrocknet wurde, bestimmt.

Beispiel 1:

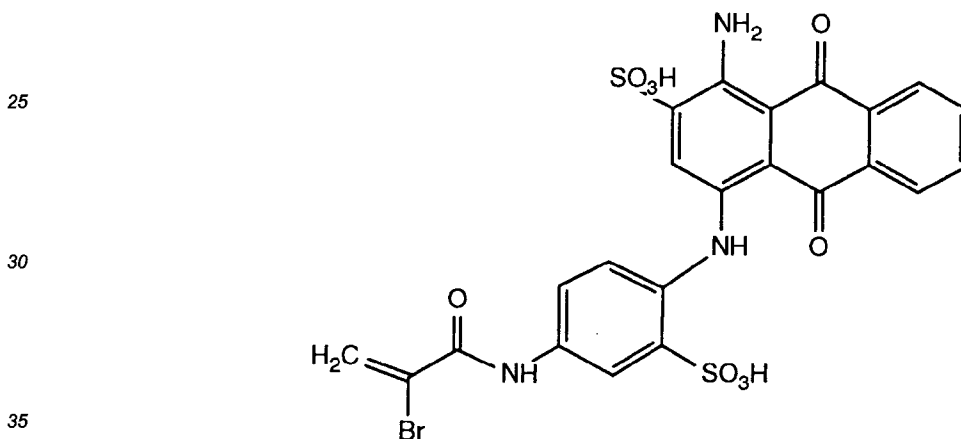
Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des Farbstoffs der Formel



15 50 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 50 g/kg Trimethylolpropantriacyrat, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 60%. Man erhält eine brillante rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 2:

20 Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des Farbstoffs der Formel



40 95 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 5 g/kg Trimethylolpropantriacyrat, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 77%. Man erhält eine blaue Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 3:

45 Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs, 100 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 50%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 4:

55 Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs, 200 g/kg einer 50%igen wässrigen N-Methylolacrylamidlösung, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht

einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 64%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 5:

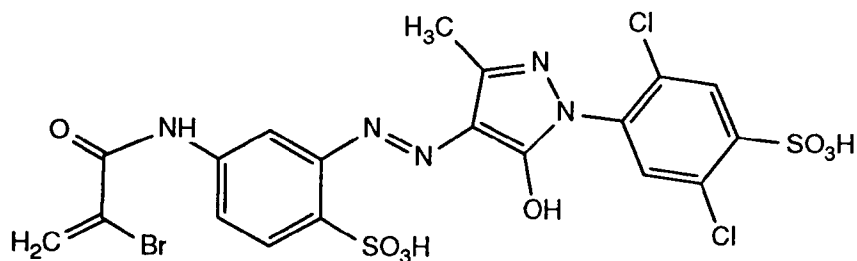
Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 50 g/kg eines Polyether-Triacrylats, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 52%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 6:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 50 g/kg Methylenbisacrylamid, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 67%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 7:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des Farbstoffs der Formel



95 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 5 g/kg Trimethylolpropantriacrylat, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-Hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 59%. Man erhält eine gelbe Färbung von hoher Echtheit.

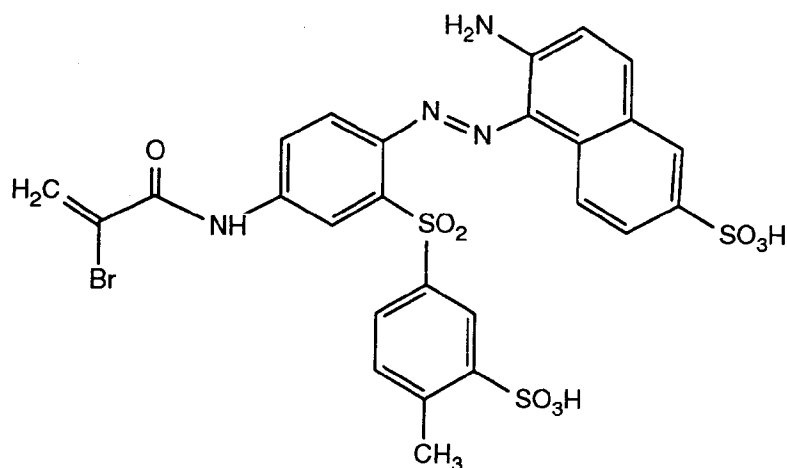
Beispiel 8:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des Farbstoffs der Formel

5

10

15



20

95 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 5 g/kg Trimethylolpropantriacyrat, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/kg Benzophenon und 2.5 g/kg Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² pro Gewebeseite bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 57%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

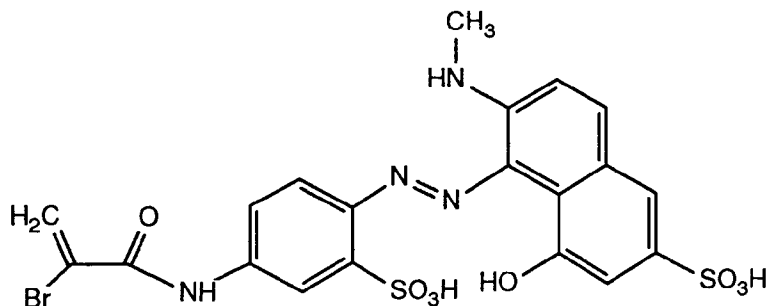
25

Beispiel 9:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Druckpaste, die 30 g/kg des Farbstoffs der Formel

30

35

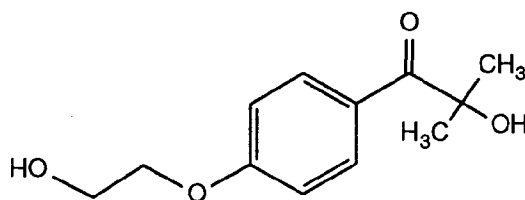


40

95 g/kg eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 5 g/kg Trimethylolpropantriacyrat, 100 g/l Harnstoff, 30 g/kg Natriumalginat und als Photoinitiator eine Mischung von 2.5 g/l 4-(Trimethylammonium-methyl)-benzophenon Chlorid und 2.5 g/kg des Ketons der Formel

45

50



enthält, bedruckt. Der Druck wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² bestrahlt. Der Fixiergrad beträgt 74%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

55

Beispiel 10:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einer Lösung, die 30 g/l des in Beispiel 9 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 100 g/l Harnstoff und als Photoinitiator 5.0 g/l der in Beispiel 9 beschriebenen Mischung enthält, foulardiert (Flottenaufnahme 67%). Die Färbung wird getrocknet

und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 872 J/cm² bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 11:

Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit einem 1:1 Gemisch von Benzophenon und Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton imprägniert (Auftrag ca. 0.75%) und anschliessend mit einer Lösung, die 30 g/l des in Beispiel 9 beschriebenen Farbstoffs, 50 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, 100 g/l Harnstoff und als Photoinitiator 2.5 g/l Benzophenon und 2.5 g/l Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton enthält, foulardiert (Flotenaufnahme 66%). Die Färbung wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 109 J/cm² bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 12:

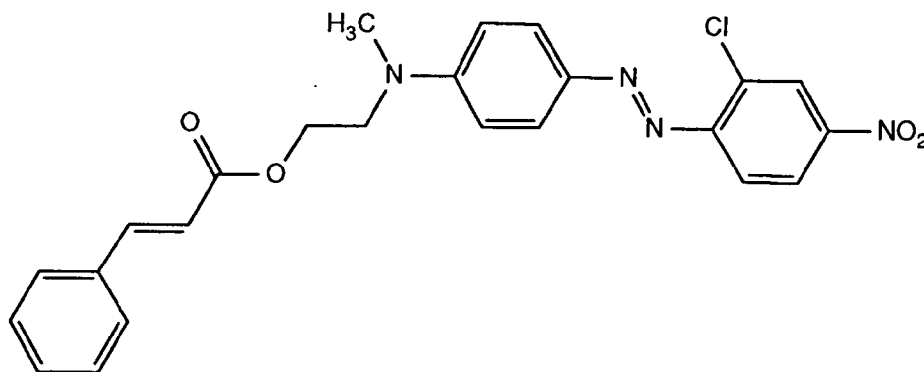
Eine wässrige Lösung von 10 g/l des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs und 41 g/l eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, mit 1.8 g/l Benzophenon und 1.8 g/l Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton als Photoinitiator wird auf ein Baumwollsatin-Gewebe gesprüht (Auftrag 33%). Das Gewebe wird getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 218 J/cm² bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 13:

Aus einem Teil Wasser und 4 Teilen Lackbenzin wird unter Zusatz eines der im Emulsionsdruck üblichen Emulgatoren eine Emulsion hergestellt. In diese werden 3% des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs, 12 % eines Oligoethylenglykoldiacrylats der Molmasse 508, sowie als Photoinitiator 0.25% Benzophenon und 0.25% Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton eingerührt. Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit dieser Emulsion bedruckt (Auftrag 66%), getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² bestrahlt. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Beispiel 14:

Aus einem Teil Wasser und 5 Teilen eines alkoxylierten Polyethertetraacrylats wird unter Zusatz eines der im Emulsionsdruck üblichen Emulgatoren eine Emulsion hergestellt. In diese werden 0.5% des Farbstoffs der Formel

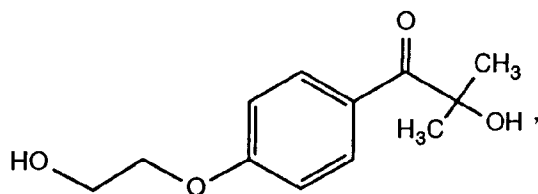


sowie als Photoinitiator 0.25% Benzophenon und 0.25% Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton eingerührt. Ein Baumwollsatin-Gewebe wird mit dieser Emulsion bedruckt (Auftrag 66%), getrocknet und dann unter einer Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht einer Energie von 436 J/cm² bestrahlt. Der Fixiergrad wird durch Ablösen des Farbstoffs mit Ethanol von einer bestrahlten nicht ausgewaschenen und einer unbestrahlten Probe bestimmt. Die Proben werden einmal bei 40°C und anschliessend 30 Minuten bei Siedetemperatur behandelt. Die beiden Extrakte werden vereinigt und die Fixiergrade über die Extinktion (bei $\lambda_{\max}$) ermittelt. Der Fixiergrad beträgt 83%. Man erhält eine rote Färbung von hoher Echtheit.

Patentansprüche

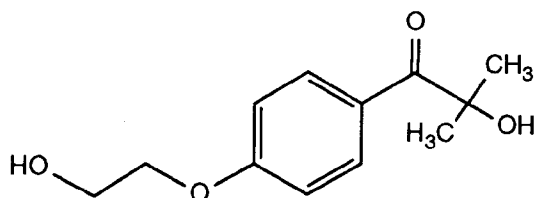
1. Verfahren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischem Material, insbesondere Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, welche mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthalten, in Gegenwart mindestens eines farblosen Binders, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und mindestens eines Photosensibilisators, sowie gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe durch Bestrahlung mit UV-Licht auf dem organischen Material fixiert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, 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 Perylentetracarbibimid-Reihe, X eine polymerisierbare Doppelbindung oder ein polymerisierbares Ringsystem, und m die Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, verwendet.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe verwendet, welche als polymerisierbare Doppelbindung oder als polymerisierbares Ringsystem einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl-, α -Chloracryloyl-, Vinylsulfonyl-, Vinyl- oder Epoxidyl-Rest enthalten.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe verwendet, welche als polymerisierbare Doppelbindung oder als polymerisierbares Ringsystem einen Acryloyl-, α -Bromacryloyl- oder Vinylsulfonyl-Rest enthalten.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen solche mit dem Acrylrest als polymerisierbare Gruppe verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose Verbindungen Acrylate, Diacrylate, Acrylsäure oder Acrylamide verwendet.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen monomerer und oligomerer farbloser organischer Verbindungen verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man oligomere Polyether-, Polyurethan- oder Polyesteracrylate verwendet.
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, Butandiolacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Bisacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, Butandiolacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Bromacrylamid, Methylenbisdi(bromacrylamid), Methylen-bisdiacrylamid, N-Alkoxyacrylamid, 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, Isodecyacrylat, Dipentaerythritol-pentaacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropan-triacrylat, Isobornylacrylat, ethoxyliertes Tetrabromobisphenol-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, propoxyliertes Glyceryltriacrylat verwendet.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Photosensibilisatoren Carbonylverbindungen wie 2,3-Hexandion, Diacetylacetophenon, Benzoin und Benzoinether wie Dimethyl-, Ethyl- und Butyl-derivate, z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon und 2,2-Dimethoxyacetophenon, Benzophenon bzw. ein Benzophenon-Salz und Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton oder ein Keton der Formel



Benzophenon in Kombination mit einem Katalysator wie Triäthylamin, N,N'-Dibenzylamin und Dimethylaminoethanol und Benzophenon plus Michlers Keton; stickstoffhaltige Verbindungen wie Diazomethan, Azo-bis-isobutyronitril, Hydrazin, Phenylhydrazin sowie Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder schwefelhaltige Verbindungen wie Benzolsulfonat, Diphenyl-disulfid sowie Tetramethylthiuramdisulfid oder copolymerisierbare Photosensibilisatoren verwendet.

11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe solche verwendet, welche als polymerisierbare Doppelbindung oder als polymerisierbares Ringsystem einen α -Bromacryloyl- oder Zimtsäure-Rest enthalten, als Binder Oligoethylenglykoldiacrylate, N-Methylolacrylamid, Trimethylolpropantriacyrat, Polyethertriacyrat, Methylenbisacrylamid oder ein alkoxyliertes Polyethertetraacrylat und als Photosensibilisator eine Mischung aus Benzophenon bzw. einem Benzophenon-Salz und Phenyl-(1-hydroxycyclohexyl)-keton oder einem Keton der Formel



verwendet.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial Wolle, Seide, Haare, Alginatfasern, Polyvinyl-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen- oder Polyurethanfasern oder cellulosehaltige Fasern verwendet.
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Fasermaterials mit dem Farbstoff, dem farblosen Binder und dem Photosensibilisator durch Tränken, Aufsprühen, Foulardieren oder Bedrucken, einschliesslich des Ink-jet-Druckes, erfolgt.
14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Fasermaterials mit dem Photosensibilisator vor der Färbung erfolgt.
15. Mittel zur Färbung, welche durch UV-Licht fixierbar ist, enthaltend einen Farbstoff, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung oder mindestens ein polymerisierbares Ringsystem enthält, mindestens einen farblosen Binder, welcher mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, und mindestens einen Photosensibilisator.
16. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 gefärbte oder bedruckte, fixierte Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0680

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y A	EP-A-0 144 093 (CIBA) * das ganze Dokument *	1 2-4, 12, 13, 15, 16	D06P5/20 D06P1/52 D06P1/651 D06P1/38
Y	--- JOURNAL OF POLYMER SCIENCE : PART A : POLYMER CHEMISTRY Bd. 29, Nr. 9, September 1991, Seiten 1319 - 1327 FOUASSIER ET AL. 'Water-soluble photoinitiators : Primary processes in hydroxy alkyl phenyl ketones'	1	
A	* Seite 1319 *	10-16	
Y A	--- CH-A-388 254 (BASF) * das ganze Dokument *	1 5-9, 12-16	
Y A	--- FR-A-2 382 278 (DYNACHEM CORPORATION.) * das ganze Dokument *	1 10-16	
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84 Columbus, Ohio, US; abstract no. 166157, FURUSHITA, AKIO ET AL. 'Printing of textiles'	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	* Zusammenfassung * & JP-A-50 017 593 (UNITIKA LTD.) 21. Juni 1975 -----	5, 10-16	D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17 NOVEMBER 1992	Prüfer DELZANT J-F.
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 03.82 (P0400)