

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 636 742 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94111572.7**

61 Int. Cl.⁸: **D06P 1/52, D06P 3/66,
D06P 3/82**

22 Anmeldetag: **25.07.94**

30 Priorität: **31.07.93 DE 4325783**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.95 Patentblatt 95/05

72 Erfinder: **Eitz von der, Andreas, Dr.
Eschersheimer Landstrasse 514
D-60433 Frankfurt am Main (DE)**
Erfinder: **Clauss, Joachim, Dr.
Johannesallee 41
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**
Erfinder: **Schrell, Andreas, Dr.
Gersthofer Strasse 13
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

54 **Verfahren zum Modifizieren und Färben von modifizierten Fasermaterialien.**

57 Fasermaterialien werden durch ein mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthaltendes Polymer und ein bifunktionelles Vernetzungsmittel, vorzugsweise ein Dialdehyd, modifiziert und gegebenenfalls mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, vorzugsweise Reaktivfarbstoffen, gefärbt. Das Färbeverfahren mit erfindungsgemäß modifizierten Fasermaterialien kann salzarm oder gänzlich ohne Salz sowie alkalifrei oder unter Verwendung nur geringer Mengen Alkali durchgeführt werden.

EP 0 636 742 A2

Bei herkömmlichen Färbeverfahren für cellulosehaltige Substrate mit anionischen Farbstoffen werden Harnstoff, Elektrolytsalze und Alkali verwendet. Cellulose ist nur im Alkalischen ausreichend nukleophil, um mit Reaktivfarbstoffen zu reagieren. Harnstoff und Elektrolytsalze benötigt man für eine Substantivitätserhöhung der Farbstoffe. Bei Aminogruppen enthaltenden Fasermaterialien reicht die Nukleophilie bei neutralem pH bereits aus, um mit Reaktivfarbstoffen zu reagieren. Bei Direkt- und Säurefarbstoffen färbt man im schwach sauren pH mit Elektrolytzusatz, damit die anionischen Farbstoffe gut auf das Substrat aufziehen. Die bei den genannten Verfahren nach Ende des Färbeprozesses anfallenden Abwässer enthalten große Mengen der genannten Hilfsstoffe und sind aus ökologischer Sicht oft nicht mehr vertretbar.

Es bestand deshalb bei der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zum Färben (einschließlich Bedrucken) von textilen Fasermaterialien zu finden, das nur mit möglichst geringen Mengen an Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, oder gänzlich ohne Elektrolytsalze und gleichzeitig mit nur geringen Mengen an einem alkalisch wirkenden Agens, wie Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Wasserglas, oder gänzlich ohne solch ein alkalisch wirkendes Mittel durchgeführt werden kann. Ein Färbeverfahren, das salzarm oder gänzlich ohne Salz und gleichzeitig nur unter Verwendung von geringen Mengen eines alkalisch wirkenden Mittels oder gänzlich ohne solch ein alkalisches Hilfsmittel durchgeführt werden kann, ist deshalb insbesondere bei den Färbeverfahren unter Verwendung von faserreaktiven Farbstoffen vorteilhaft. Denn neben dem Fixiervorgang des faserreaktiven Farbstoffes in der wäßrigen, oft stark alkalischen Färbeflotte können zusätzlich noch Hydrolysereaktionen des faserreaktiven Farbstoffes ablaufen, weswegen die Fixierung auf dem Fasermaterial nicht vollständig ist. Aus diesem Grunde müssen im Anschluß an den Färbeprozess teilweise umfangreiche und zeitaufwendige Wasch- und Spülprozesse ausgeführt werden, wie das mehrfache Spülen mit kaltem und heißem Wasser und einer dazwischenliegenden Neutralisationsbehandlung zur Entfernung überschüssigen Alkalis auf dem gefärbten Material und des weiteren beispielsweise eine Kochwäsche mit einem nichtionogenen Waschmittel, um die guten Echtheiten der Färbung zu gewährleisten.

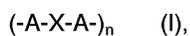
Es ist bereits bekannt (s. Text. Res. J. 17 (1947), 645; loc. cit. 23, 522 (1953) und 39, 686 (1969) und EP-A-0 546 476), daß man Cellulose mit Aminoethylschwefelsäure über die Stufe des Ethylenimins modifizieren und anschließend mit Direktfarbstoffen färben kann. Weiterführende Arbeiten zeigten später (s. Melliand Textilber. 6, 641 (1964)), daß solcherart modifizierte Fasern auch mit Monochlortriazinfarbstoffen gefärbt werden können. Die in diesen bekannten Verfahren für die Behandlung der Baumwolle eingesetzten alkalischen Wirksubstanzlösungen waren jedoch in allen Fällen 25%ig an Natriumhydroxid, und die Flottenaufnahme des imprägnierten Gewebes lag bei mehr als 100 Gew.-%. Nach einer längeren Vortrocknung erfolgte die Fixierung über mehrere Minuten bei Temperaturen oberhalb 100 °C. Diese Verfahrensweise zur Modifizierung von Baumwolle ist äußerst unwirtschaftlich; darüberhinaus ist es nicht möglich, das so behandelte textile Gewebe egal zu färben und einheitliche Warenbilder zu erzeugen.

Aus DE-A-3 831 139 und DE-A-3 709 766 ist bekannt, daß man durch eine Vorbehandlung von Textilien mit alkylierten Polyethylenimininen zu unegaligen Färbungen mit einem Denim-Effekt kommt. Die Toxizität der hierbei verwendeten Alkylierungsmittel steht außer Frage und ein restloses, rückstandsfreies Entfernen dieser Mittel ist unbedingt erforderlich.

CH-A-747 954 und CH-A-574 536 beschreiben Umsetzungsprodukte von Polyethylenimin mit Dicyandiamid oder Cyanamid und deren Fixierung. In DE-A-2 214 966 wird auch mit Polyimininen und Polyaminen vorbehandelt, aber direkt danach mit faserreaktiven Farbstoffen gefärbt. Hierbei kommt es im Falle von Ausziehfarbungen zu unerwünschten Ausflockungen, da die Polyamine und Polyimine sich von der Faser wieder ablösen lassen und mit den Farbstoffen dann reagieren und ausflocken.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr gefunden, daß man in überraschender Weise mit anionischen Textilfarbstoffen, insbesondere solchen mit faserreaktiven Gruppen, ohne oder nur mit geringfügiger Anwendung von alkalisch wirkenden Mitteln und Elektrolytsalzen egale und farbstarke Färbungen mit guten Gebrauchsechtheiten erhält, wenn man als Textilmaterial ein Fasermaterial verwendet, das durch eine polymere Verbindung vorbehandelt und modifiziert wird, die mindestens eine sekundäre oder primäre Aminogruppe enthält, und durch eine geeignete bifunktionelle Verbindung auf der Faser vernetzt und dadurch wasserunlöslich wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Modifizieren von Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial mit einem mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthaltenden Polymer der Formel (I)



worin

A eine chemische Bindung oder eine Methylengruppe,

X eine Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-)_m$, $-\text{CH}_2-\text{NR}^1$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, worin m eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, und R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, und
n eine Zahl von 2 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 500, ist,
wobei gleiche oder verschiedene der als X bezeichneten Gruppen in beliebiger Reihenfolge verknüpft sein
5 können,
sowie einem bifunktionellen Vernetzungsmittel der Formel (II)

Z-Q-Z (II),

10 worin

Z eine Gruppe der Formel $-\text{CHO}$, $-\text{CH}(\text{OR}^1)_2$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{COCl}$ oder $-\text{SO}_3\text{Cl}$, worin R^1 jeweils gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet und

Q eine Phenylengruppe oder eine Gruppe der Formel $(-\text{CH}_2-)_a$, worin a eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2, ist,

15 in Kontakt bringt.

Die Anzahl der primären oder sekundären Aminogruppen im Polymer der Formel (I) beträgt vorzugsweise 10 bis 500.

Der Abstand der Aminogruppen im Polymer kann durch dazwischenliegende Alkyl- oder Alkylenoxygruppen in einem weiten Bereich variiert werden. Bevorzugte Polymere der Formel (I) sind Polyethylenimine mit einer Molmasse von 500 bis 2000 und Polypropylenimine mit einer Molmasse von 500 bis 1000.
20

Bevorzugte bifunktionelle Vernetzungsmittel der Formel (II) sind Glyoxal, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäurediethylester, Malonsäurediethylester und Bernsteinsäurediethylester. Dialdehyde können auch als Acetale oder Halbacetale vorliegen.

Unter Fasermaterialien werden natürliche und synthetische Fasermaterialien verstanden, die Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthalten, wie Seide, Wolle und andere Tierhaare sowie synthetische Polyamidfasermaterialien und Polyurethanfasermaterialien, beispielsweise Polyamid-4, Polyamid-6 und Polyamid-11, und insbesondere Fasermaterialien, die den Grundkörper der α, β -Glucose enthalten, wie Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, Hanf, Jute und Leinen, und deren regenerierte Abkömmlinge, wie Viskoseseide und Zellwolle, oder Mischungen aus solchen Fasermaterialien.
25

Die erfindungsgemäße Modifizierung des Fasermaterials geschieht in der Weise, daß man

a) eine Mischung eines Polymers der Formel (I) und einer Verbindung der Formel (II) in wäßriger oder wäßrig-alkalischer Lösung mit dem Fasermaterial in Kontakt bringt oder

b) zuerst ein Polymer der Formel (I) mit dem Fasermaterial in Kontakt bringt und anschließend mit oder ohne Zwischentrocknung eine Verbindung der Formel (II) auf das Fasermaterial aufbringt.
30

Die Erfindung betrifft desweiteren ein Verfahren zum Färben des erfindungsgemäß modifizierten Fasermaterials.
35

Unter dem Begriff "Färben" werden sowohl Färbeverfahren als auch Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterialien verstanden. Die erfindungsgemäße Modifizierung und Färbung des Fasermaterials geschieht in der Weise, daß man

40 a) eine Mischung eines Polymers der Formel (I) und einer Verbindung der Formel (II) in wäßriger oder wäßrig-alkalischer Lösung mit dem Fasermaterial vor dem Färben in Kontakt bringt oder

b) zuerst ein Polymer der Formel (I) mit dem Fasermaterial in Kontakt bringt und anschließend mit oder ohne Zwischentrocknung eine Verbindung der Formel (II) auf das Fasermaterial aufbringt, wobei gegebenenfalls der Farbstoff zusammen mit der Verbindung der Formel (II) oder in einem anschließenden separaten Schritt aufgebracht wird. Das Aufbringen der Behandlungsmittel und des Farbstoffs auf
45 das Fasermaterial erfolgt durch ein Ausziehverfahren oder Klotzverfahren, durch Versprühung oder mit Hilfe eines Ink-Jet-Verfahrens.

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) sowie der Farbstoff sind in Wasser gelöst, gegebenenfalls ist der wäßrigen Lösung eine geringe Menge Alkali, Elektrolyt oder anderer üblicher Zusatzstoffe, wie z. B. Netzmittel (Tenside), beigefügt. Die Konzentration der Polymere der Formel (I) in der wäßrigen Behandlungslösung beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, und die der Verbindungen der Formel (II) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%. Um eine zu schnelle Reaktion der Verbindungen der Formeln (I) und (II) miteinander zu verhindern, kann die Lösung gekühlt und/oder alkalisch gestellt werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise mit Na_2CO_3 oder NaOH . Die
50 Konzentration der Lauge in der Behandlungslösung liegt im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, und hängt von der zu erzielenden Stabilität der Lösung ab. Je geringer der Gehalt der Lösung an Verbindungen der Formel (I) und (II) ist, desto stabiler sind die Mischungen auch ohne Zusätze.
55

Die Behandlungslösung sowie die Farbstofflösung werden zweckmäßigerweise bei Temperaturen zwischen 10 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 50 °C, mit dem Fasermaterial in Kontakt gebracht.

Das Fasermaterial, das sowohl erfindungsgemäß modifiziert wird als auch in der modifizierten Form in das Färbeverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware (Gewebe), und ebenso im Gemisch mit anderen Fasermaterialien, wie beispielsweise in Form von Baumwolle/Polyester-Fasermaterialien und in Form von Mischgeweben mit anderen Fasermaterialien, vorliegen.

Geschieht die Imprägnierung des Fasermaterials mit einer alkalisch wäßrigen Lösung durch Einbringen des Fasermaterials in diese Lösung oder durch Foulardieren (Klotzen), so wird das imprägnierte Material anschließend von überschüssiger Flotte abgequetscht, so daß die Aufnahme an dieser wäßrigen, alkalischen Lösung zwischen 50 und 120 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 100 Gew.-%, bezogen auf das Fasermaterial, beträgt. In der Regel erfolgt das Imprägnieren (durch Klotzen, Pflatschen oder Behandlung in der Lösung selbst) bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15 und 30 °C. Beim Aufsprühen der Lösung auf das Fasermaterial, das in der Regel bei einer Temperatur zwischen 10 und 40 °C erfolgt, wird eine Flüssigkeitsaufnahme von bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-% gewählt.

Nach Imprägnieren des Fasermaterials auf einem der oben angegebenen verschiedenen Wege kann das imprägnierte Material getrocknet werden, wobei man für die Trocknung eine Temperatur zwischen 20 und 100 °C, bevorzugt zwischen 30 und 50 °C, wählt. In der Regel erfolgt die Trocknung durch Behandlung mittels Heißluft während 0,5 bis 3 Minuten. Das Fasermaterial kann aber auch direkt nach der Reaktion mit den Verbindungen der Formeln (I) und (II) feucht weiterverarbeitet werden.

Die übliche Nachbehandlung des modifizierten Fasermaterials erfolgt durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser und gegebenenfalls durch Behandeln in einem eine geringe Menge eines Tensids enthaltendem wäßrigen Bad zur Entfernung nur oberflächlich anhaftender Verbindungen aus dem Fasermaterial und eventuell anschließendem Trocknen. In den Färbeprozess soll möglichst ein neutral reagierendes Fasermaterial eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Färben solchermaßen modifizierter Fasermaterialien erfolgt analog den bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen Textilfarbstoffen, wie anionischen Farbstoffen, insbesondere faserreaktiven Farbstoffen, und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen, jedoch mit der erfindungsgemäßen Ausnahme, daß für die Färbebäder, Klotzflotten und Druckpasten der erfindungsgemäßen Färbeverfahren ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natronlauge und Wasserglas, zum wesentlichen Teil oder gar gänzlich ausgeschlossen werden kann und des weiteren der übliche Zusatz an Elektrolytsalzen, die insbesondere die Migration des Farbstoffes auf der Faser erhöhen sollen, nicht oder nur in geringem Maße, beispielsweise bis zu höchstens 10 g pro Liter Färbebad oder Färbeflotte, erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren erfolgt demgemäß innerhalb eines pH-Bereiches zwischen 4 und 8, vorzugsweise zwischen 4,5 und 7.

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

In dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren kann auf die Verwendung der üblichen, oftmals notwendigen Färbehilfsmittel, wie Tenside (Netzmittel), Thioharnstoff, Thiodiethylenglykol, Verdickungsmittel, Egalisierungsmittel, Hilfsmittel, die die Löslichkeit von Farbstoffen in den konzentrierten Klotzflotten verbessern, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und gegebenenfalls alkylsubstituierten Naphtalinsulfonsäuren, und insbesondere Harnstoff, ganz oder zu einem erheblichen Anteil verzichtet werden. In der Regel kann das erfindungsgemäße, modifizierte Fasermaterial lediglich unter Verwendung einer rein wäßrigen Farbstofflösung, in der zusätzlich nur äußerst geringe Mengen an Elektrolytsalzen (wie Natriumchlorid und Natriumsulfat), die als Stellmittel in den Farbstoffpulvern enthalten sind, gelöst sind, gefärbt werden.

Die vorliegende Erfindung kann auch vorteilhaft für einbadige Färbeverfahren zum Färben von Mischungen aus Cellulose- und Polyesterfasern Verwendung finden, wenn zusätzlich ein Dispersionsfarbstoff, der zum Färben von Polyesterfasermaterialien geeignet ist, mit einem Reaktivfarbstoff in das gemeinsame

Färbebad eingesetzt wird. Da viele Dispersionsfarbstoffe insbesondere bei Anwendung höherer Temperaturen alkaliempfindlich sind, können sie beim einbadigen Färben von Cellulose-/Polyester-Mischfasermaterialien nicht verwendet werden, da die Anwendung der hohen Temperaturen im alkalihaltigen Bad bei der Färbung der Polyesterfaser durch den Dispersionsfarbstoff zur Schädigung des Dispersionsfarbstoffes führt.

5 Die vorliegende Erfindung ermöglicht es jedoch, alkalifrei zu färben, so daß in der wäßrigen, alkalifreien Färbeflotte zunächst bei niedriger Temperatur, wie beispielsweise bei einer Färbetemperatur zwischen 30 und 80 °C, der Reaktivfarbstoff auf dem modifizierten Fasermaterial fixiert werden kann und anschließend die Polyesterfaser mit dem Dispersionsfarbstoff in üblicher Weise bei Temperaturen oberhalb 100 °C, wie beispielsweise zwischen 110 und 140 °C, gefärbt wird.

10 Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können außer der Klasse der faserreaktiven Farbstoffe der Klasse der Azo-Entwicklungsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Küpenfarbstoffe und der Säurefarbstoffe angehören, die beispielsweise Azofarbstoffe, Kupferkomplex-, Kobaltkomplex- und Chromkomplex-
15 Azofarbstoffe, Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-, Kupferformazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Triphendioxazin-, Phenazin- und Stilbenfarbstoffe sein können. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben, beispielsweise in EP-A-0 513 656, und dem Fachmann allseits geläufig.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen Färbungen der modifizierten Cellulosefasermaterialien
20 benötigen nach der Entnahme aus dem Färbebad bzw. nach Beendigung der Fixierung des Farbstoffes auf dem Substrat keine weitere Nachbehandlung, insbesondere keinen aufwendigen Nachbehandlungsprozeß unter Einbeziehung einer Wäsche. In der Regel genügt ein übliches ein- oder mehrmaliges Spülen des gefärbten Substrates mit warmem oder heißem und gegebenenfalls kaltem Wasser, das gegebenenfalls ein nichtionogenes Netzmittel oder ein faserreaktives Nachbehandlungsmittel enthalten kann, wie beispielsweise
25 Kondensationsprodukte aus einem Mol Cyanurchlorid und zwei Mol 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin und 4,8-Disulfo-2-amino-naphthalin oder aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-Sulfo-anilin und 4,8-Disulfo-2-aminonaphthalin. Die Verwendung eines faserreaktiven Nachbehandlungsmittels empfiehlt sich dann, wenn das erfindungsgemäß modifizierte Fasermaterial nur in leichten Farbtiefen gefärbt wurde oder ein Farbstoff eingesetzt wurde, der
30 keine zufriedenstellende Faserreaktivität besitzt. In diesen Fällen sind noch ausreichend färbeaktive Stellen auf der modifizierten Faser vorhanden, die beispielsweise mit anderen Farbstoffen in mit diesen Farbstoffen verunreinigten Spülbädern zu reagieren vermögen. Durch diese Nachbehandlung werden die noch aktiven Stellen der erfindungsgemäß modifizierten Faser deaktiviert, und man erhält auch bei einem in einem technischen Prozeß verwendeten, mit Farbstoffen verunreinigten Spülwasser die ursprünglich gewünschte
35 klare Färbung. Darüberhinaus ist eine Kochendbehandlung des gefärbten Substrates mit einer Waschlösung zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften nicht erforderlich.

In Fällen, wo es durch Überangebot an Farbstoff, wie z. B. beim Drucken, zum Anbluten weißer, nichtgefärbter Ware kommen kann, gibt man nach dem Fixieren Diethanolamin oder Ammoniak in die Waschlösung. Dies verbessert die Wascheigenschaften (Anbluten) der Ware, da es durch diese Zusätze zu
40 deutlich geringeren Anschmutzeffekten kommt.

Gegenüber den bekannten Verfahren der Modifizierung von Baumwolle kann man auf den Einsatz von Alkali verzichten; desgleichen lassen sich die Fixierzeiten drastisch verkürzen. Desweiteren gestattet das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben von erfindungsgemäß modifizierten Fasermaterialien insbesondere im Ausziehverfahren das einmalige Färben von Polyester/Baumwoll-Mischgeweben mit Reaktiv- und
45 Dispersionsfarbstoffen, ohne daß eine Schädigung des Dispersionsfarbstoffes auftreten kann, eben weil Alkali in diesem einbadigen Färbeprozess nicht vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten vorteilhaft, da sich die Imprägnierung und das Färben in einfacher Weise durchführen lassen und die Polymere der Formel (I), sofern sie nicht mit der Verbindung der Formel (II) in derselben Lösung vorliegen, aus der
50 wäßrigen Lösung aufkonzentriert und regeneriert werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifiziertes Fasermaterial sowie ein erfindungsgemäß modifiziertes und gefärbtes Fasermaterial.

Desweiteren betrifft die Erfindung die Verwendung solcher oben näher definierten aminogruppenhaltigen Polymere und Vernetzungsmittel zur Modifizierung von Fasermaterialien, insbesondere mit dem Ziel,
55 diese zum Färben mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen ohne oder nur mit geringen Mengen an Elektrolytsalzen und alkalischen Mitteln einsetzen zu können.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtstei-

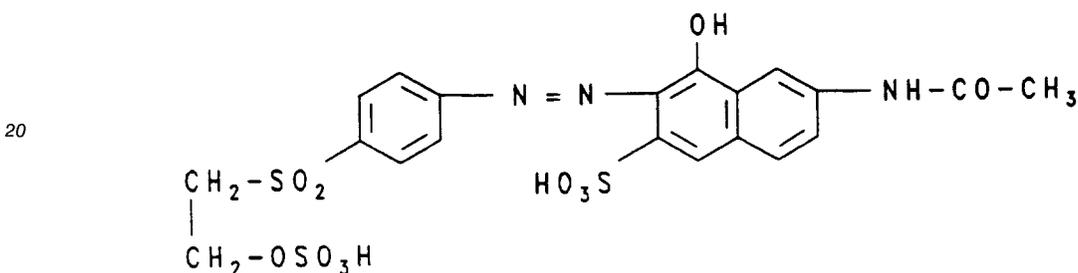
le beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. "MG" bedeutet mittleres Molekulargewicht.

Beispiel 1

5 a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer Lösung von 10 % Polyethylenimin (MG: 1000) in Wasser durch 5 minütiges Eintauchen imprägniert. Anschließend wird das Gewebe auf 80 % Flottenaufnahme abgequetscht und in eine Lösung von 2 % Glyoxal in Wasser 5 Minuten getaucht. Bei den Tauchverfahren ist jeweils auf eine gute Flottendurchmischung zu achten, da sonst Uegalitäten resultieren. Nach dem Tauchvorgang wird erneut auf 80 % Flottenaufnahme abgequetscht und anschließend bei 45 °C getrocknet.

10 b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Auszieh färbeverfahren gefärbt: 100 Teile des modifizierten Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 2 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des aus der EP-A-0 061 151 bekannten Farbstoffes der Formel

15



25

in Form des Alkalimetallsalzes (d. h. 1 Teil dieses Farbstoffes und 1 Teil des Elektrolyts) gelöst enthält, das Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das gefärbte Gewebe mit kaltem und mit heißem Wasser gespült, wobei das heiße Wasser ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, gegebenenfalls wird nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

30

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten besitzt.

35 Beispiel 2

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer Lösung von 5 % Polyethylenimin (MG: 2000) in einem Foulard mit 80 % Flottenaufnahme geklotzt. Anschließend wird das Gewebe mit einer Lösung von 2 % Glyoxal in Wasser überklotzt. Das so erhaltene Gewebe wird bei 30 °C im Umluftschrank getrocknet.

40

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 bis 25 °C liegen gelassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

45

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

50

Beispiel 3

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit der Mischung einer Lösung von 3 % Polyethylenimin (MG: 1000) und 1 % Glyoxal in Wasser in einem Foulard mit 80 % Flottenaufnahme geklotzt. Das so erhaltene Gewebe wird bei 60 °C getrocknet.

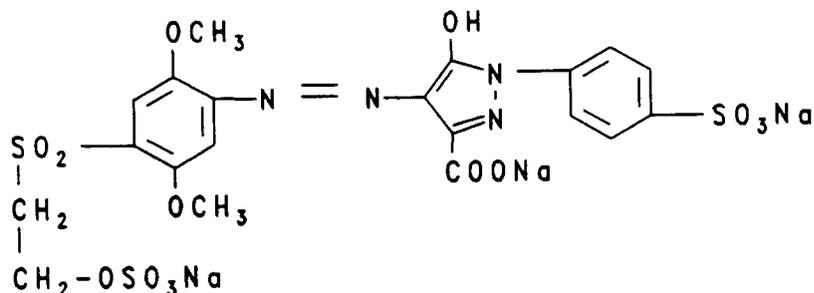
55

b) Das so modifizierte Gewebe wird gemäß einem üblichen Klotzverfahren, beispielsweise analog der Verfahrensweise des Beispiels 2, gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Färbeflotte, die in 1000 Vol.-Teilen 28 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des aus der belgischen Patentschrift Nr. 715 420 bekannten Farbstoffes der Formel

5

10

15



und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das geklotzte Gewebe wird sodann auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während acht Stunden bei 30 bis 40 °C liegen gelassen und anschließend mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

20

25

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung mit den üblichen guten Echtheiten erhalten.

Beispiel 4

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit der Mischung einer Lösung von 10 % Polyethylenimin (MG: 500), in die zuvor 4 % Na₂CO₃ zugegeben wurde, und 4 % Glyoxal in Wasser in einem Foulard mit 80 % Flottenaufnahme geklotzt. Das so erhaltene Gewebe wird bei 50 °C im Umluftschrank getrocknet.

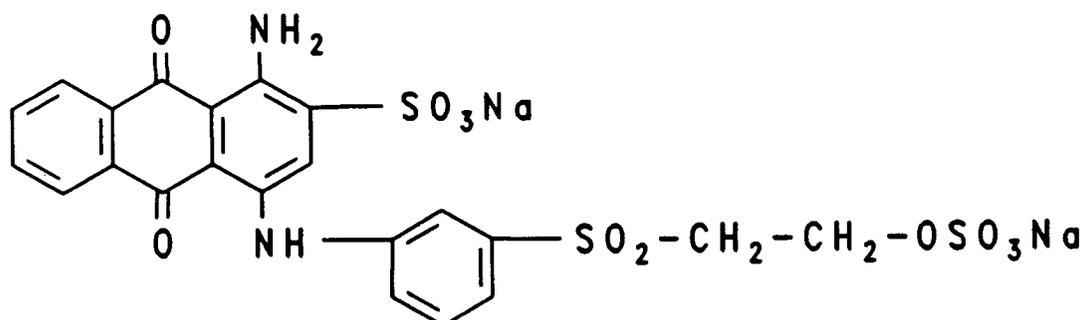
30

b) Das so modifizierte, getrocknete Material wird in einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt. Hierzu gibt man 10 Teile dieses Materials in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung, die 0,2 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers des aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 24 12 964 bekannten Farbstoffes der Formel

35

40

45



gelöst enthält. Die Färbung erfolgt während 60 Minuten bei 60 °C. Das gefärbte Gewebe wird anschließend mit kaltem und mit warmem Wasser von 30 bis 35 °C, das gegebenenfalls ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, gespült, danach gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

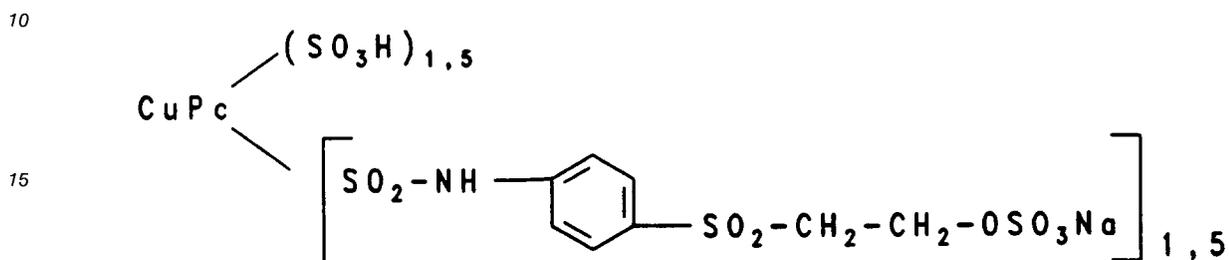
50

Beispiel 5

Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer Mischung, bestehend aus einer Lösung von 5 % Polyethylenimin (MG: 2000), in die zuvor 4 % Na₂CO₃ hinzugegeben wurde, und 4

% Glyoxal in Wasser, mit einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker, der nach einem nicht-thermischen Verfahren arbeitet (z. B. Piezzo), bedruckt. Der Druck kann flächig über das ganze Gewebe oder auch nur in Mustern geschehen. Im Falle eines Musterdruckes entstehen nach der Färbung bunte Muster auf weißem Grund. Das so erhaltene Gewebe wird bei 50 °C im Umluftschrank getrocknet.

5 Ein gemäß den obigen Angaben modifiziertes Baumwollgewebe wird gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Volumenteilen 20 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers des bspw. aus der deutschen Patentschrift Nr. 1 179 317 bekannten Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel



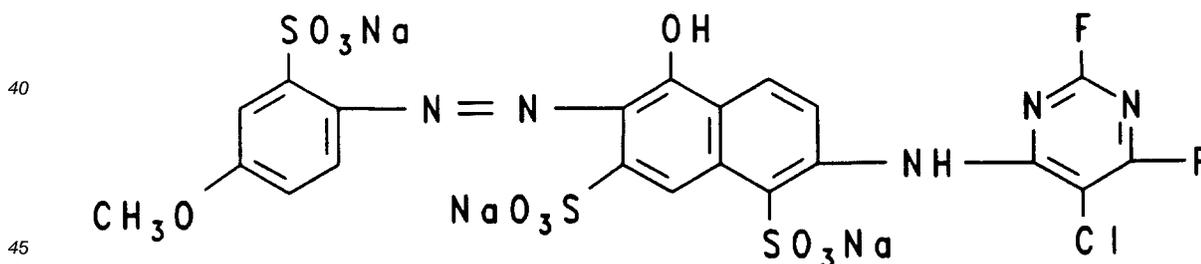
20 und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 bis 25 °C liegen gelassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls
25 nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte türkisfarbene Färbung erhalten, die gute Allgemeinheit, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheit, besitzt.

Beispiel 6

30 a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird in eine Mischung einer Lösung von 5 % Polyethylenimin (MG: 1000) und 1 % Glyoxal in Wasser getaucht (z. B. in einem Jigger). Das so erhaltene Gewebe wird bei 50 °C im Umluftschrank getrocknet.

35 b) Ein so modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel



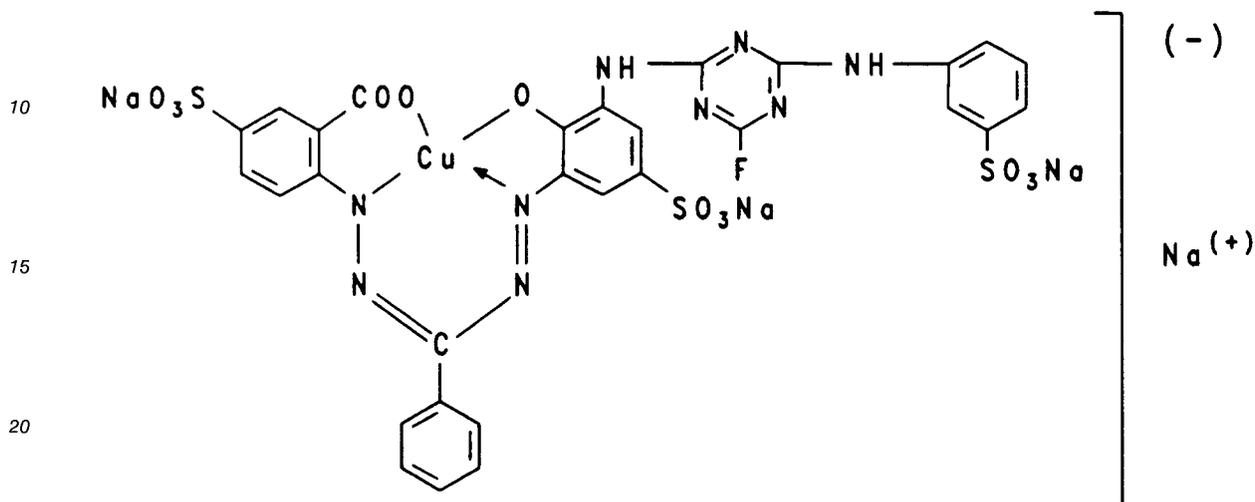
(bekannt aus Beispiel 258 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1 644 204) und 400 Teile einer etwa 4 %igen wäßrigen Natriumalginat-Verdickung enthält. Das bedruckte Baumwollgewebe wird zunächst bei
50 60 bis 80 °C getrocknet und anschließend 5 Minuten mit Heißdampf von 101 bis 103 °C gedämpft, danach durch Spülen mit kaltem und mit heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem neutralen, nichtionogenen Waschmittel enthaltenden Bad behandelt, wiederum mit kaltem und heißem Wasser gespült und getrocknet. Es wird ein gleichmäßiger, scharlachfarbener Druck erhalten, der gute Gebrauchsechtheiten aufweist.

55

Beispiel 7

Ein gemäß den Angaben des Beispiels 4a) modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel

5



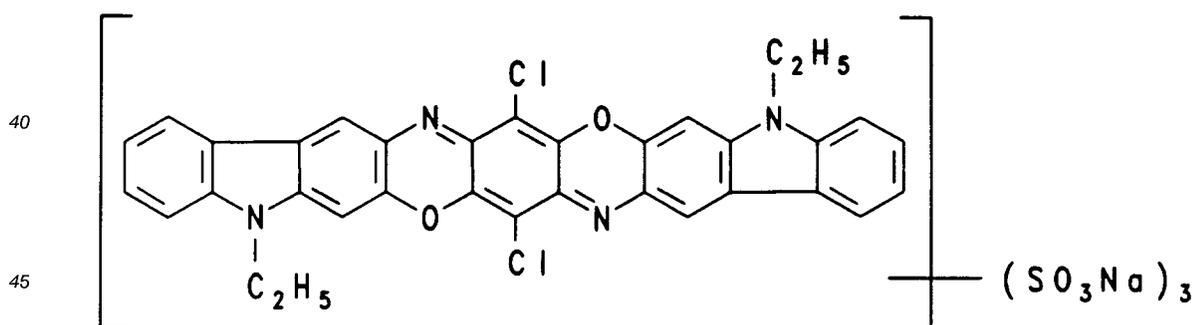
25 (bekannt aus Beispiel 3 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 557 141) und 400 Teile einer wäßrigen, 4 %igen Natriumalginat-Verdickung enthält. Das bedruckte Gewebe wird zunächst bei etwa 60 bis 80 °C getrocknet und sodann 5 Minuten mit Heißdampf von 101 bis 103 °C gedämpft. Der erhaltene Druck, der gemäß den Angaben des Beispiels 6 fertiggestellt wird, zeigt ein brillantes, blaues Druckmuster, das gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, aufweist.

30

Beispiel 8

10 Teile eines gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifizierten Baumwollgewebes wird in 200

35

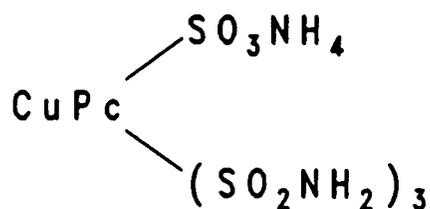


50 (bekannt aus Colour Index unter C.I. Nr. 51320) gegeben. Man färbt das Baumwollgewebe in dieser Farbstofflösung während 60 Minuten bei 60 °C. Die Nachbehandlung der erhaltenen Färbung erfolgt in üblicher Weise, wie beispielsweise analog den Angaben des Beispiels 6. Es wird eine farbstarke blaue Färbung erhalten, die sehr gute Gebrauchsechtheiten, wie insbesondere eine gute Waschechtheit, aufweist.

Beispiel 9

55

10 Teile eines gemäß den Angaben des Beispiels 3 a) modifizierten Baumwollgewebes werden in 200 Teile einer wäßrigen Lösung von 0,2 Teilen des bspw. aus der britischen Patentschrift Nr. 1 046 520 bekannten Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel



5

10 gegeben und während 60 Minuten bei einer Färbetemperatur von 80 °C gefärbt. Die erhaltene Färbung wird danach mit kaltem und warmen Wasser von 30 bis 35 °C, das ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, und anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine hochwertige türkisfarbene Färbung mit guten Echtheiten.

15 Beispiel 10

a) 100 Teile eines Baumwolltrikots werden in einer Jet-Apparatur unter kontinuierlicher Warenführung mit 1500 Teilen einer wässrigen Flotte von 75 Teilen Polyethylenimin (MG: 1000) und 45 Teilen Glyoxal behandelt, indem man die Flotte bei dieser Temperatur auf das Material während 30 Minuten einwirken läßt. Die Flotte wird danach aus der Apparatur abgelassen und das so modifizierte Material in dem Apparat zunächst mit kaltem, anschließend mit heißem Wasser, dem ein handelsübliches Netzmittel zugesetzt werden kann, und anschließend nochmals mit kaltem Wasser gründlich gespült.

20

b) In den Jet-Färbeapparat werden sodann 2000 Teile Wasser eingelassen und auf 60 °C erwärmt. Man dosiert während einer Zeit von 60 Minuten insgesamt 20 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des in Beispiel 5 der EP-A 0 144 766 beschriebenen Azofarbstoffes zu, führt die Färbung danach noch etwa 5 Minuten weiter und läßt sodann die farblose Restflotte aus der Apparatur ab. Das gefärbte Trikot wird durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem ein nichtionogenes Waschmittel enthaltenden Bad, durch erneutes Spülen mit heißem und kaltem Wasser und Trocknen in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine farbstarke tiefrote Färbung mit sehr guten Gebrauchsechtheiten.

30

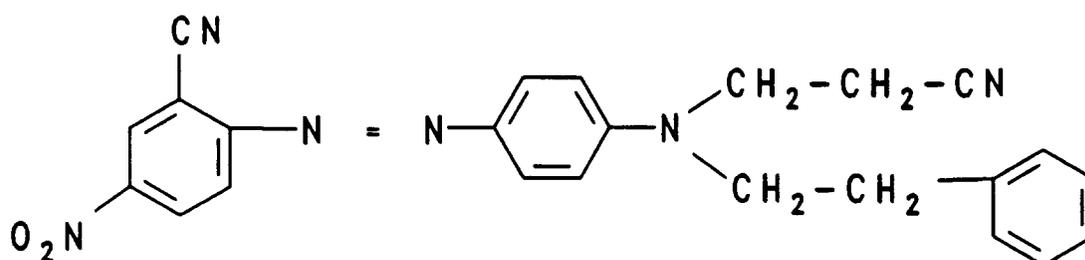
Beispiel 11

a) 10 Teile eines Polyester/Baumwoll-Mischgewebes werden nach einem üblichen Ausziehverfahren in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer wässrigen Lösung, die 50 Teile Polyethylenimin (MG: 500), mit CO₂ gesättigt und 20 Teile Glyoxal auf 1000 Teile Wasser enthält, während 15 Minuten bei 30 °C behandelt. Das modifizierte Gewebe wurde anschließend mit kaltem und heißem Wasser, dem ein handelsübliches nicht-ionogenes Tensid zugesetzt werden kann, und nochmals mit kaltem Wasser gründlich gespült.

35

b) Die modifizierte Ware kann in nassem Zustand einem einbadigen Färbeprozess in einer Jet-Färbeapparat zugeführt werden. Hierzu werden 10 Teile des modifizierten Mischgewebes in der Apparatur mit 0,1 Teilen eines 50 %igen elektrolythaltigen, im Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift 0 032 187 beschriebenen faserreaktiven Azofarbstoffes und 0,1 Teilen des aus der DE-OS 23 63 376 bekannten Dispersionfarbstoffes der Formel

45



50

55

in 200 Teilen Wasser auf 60 °C erwärmt, während 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 130 °C erhitzt. Man färbt 30 Minuten bei 130 °C, kühlt auf 60 °C ab, läßt die nunmehr

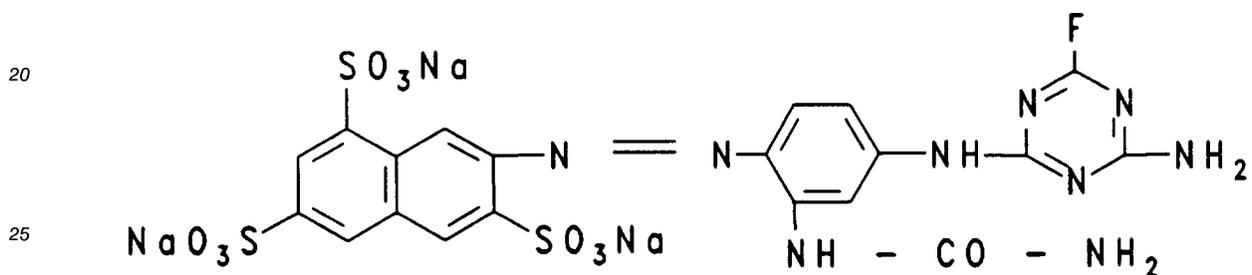
farblose Färbeflotte ab und wäscht das gefärbte Material in üblicher Weise, beispielsweise durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem nicht-ionogenes Waschmittel enthaltenden Bad, durch erneutes Spülen mit Wasser und Trocknen.

Man erhält eine farbstarke egale rote Färbung, die in ihren Echtheitseigenschaften den Echtheiten der nach den Verfahren des Standes der Technik erhältlichen Färbungen in allen Punkten gleichwertig ist.

Beispiel 12

a) Eine Kreuzspule mit 30 Teilen gebleichtem Baumwollgarn wird in einer Garnfärbeapparatur in 450 Teilen einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen Polyethylenimin (MG: 1000) und 30 Teilen Glyoxal in 1000 Teilen Wasser unter wechselseitigem Umpumpen der Flotte durch die Kreuzspule bei einer Temperatur von 30 °C während 20 Minuten behandelt. Danach wird die Flotte abgekühlt, abgelassen und die Spule gründlich mit kaltem Wasser gespült.

b) Nach einem erneuten Spülgang mit kaltem Wasser wird das Garn auf der Kreuzspule direkt einem Färbeprozess unterworfen: Der Färbeapparat wird mit 450 Teilen einer wäßrigen Farbstofflösung mit 0,6 Teilen des aus der DE-OS 28 40 380 bekannten faserreaktiven Azofarbstoffes der Formel



beschickt und auf 60 °C erwärmt. Die Färbung erfolgt bei 60 °C während 30 Minuten durch wechselseitiges Hindurchpumpen der Flotte durch die Kreuzspule. Danach wird das Garn auf der Spule in gleicher Weise mit kaltem und heißem Wasser, dem ein nicht-ionogenes Waschmittel zugesetzt werden kann, und durch erneutes Spülen mit kaltem Wasser fertiggestellt. Man erhält eine egal gelb gefärbte Faser mit den für den Farbstoff guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 13

Ein Baumwolltrikot wird mit einer Mischung, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von 3 % Polyethylenimin (MG: 1000) und 1 % Glyoxal in Wasser, in einer Waschmaschine imprägniert. Anschließend führt man eine Haushaltswäsche mit Vollwaschmittel bei 60 °C durch, um eventuelle Vergilbung zu beseitigen. Das so erhaltene Gewirke wird bei 60 °C im Tumbler getrocknet.

Das getrocknete Gewebe wird analog einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt: 100 Teile des modifizierten Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 2 Teile des 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers

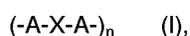
a) Direkt Blue 108 (C. I. No. 51320) oder

b) Direkt Blue 199 (GB-A-1046520)

enthält. Die resultierenden Färbungen werden abwechselnd heiß und kalt gespült und getrocknet. Sie zeigen ein gutes Echtheitsbild.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Modifizieren von Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial mit einem mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthaltenden Polymer der Formel (I)



55

worin

A eine chemische Bindung oder eine Methylengruppe,

X eine Gruppe der Formel $(-CH_2-)_m$, $-CH_2-NR^1-CH_2-$ oder $-CH_2-O-CH_2-$, worin m eine Zahl von 1

bis 6 und R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, und
n eine Zahl von 2 bis 1000 ist,
wobei gleiche oder verschiedene der als X bezeichneten Gruppen in beliebiger Reihenfolge verknüpft
sein können,
5 sowie einem bifunktionellen Vernetzungsmittel der Formel (II)

Z-Q-Z (II),

worin

10 Z eine Gruppe der Formel -CHO, -CH(OR¹)₂, -COOR¹, -COCl oder -SO₃Cl, worin R¹ jeweils
gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

Q eine Phenylengruppe oder eine Gruppe der Formel (-CH₂)_a, worin a eine Zahl von 0 bis 4 ist,
in Kontakt bringt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der primären oder sekundären
Aminogruppen im Polymer der Formel (I) 10 bis 500 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

20 m eine Zahl von 1 bis 4,
n eine Zahl von 10 bis 500 und
a eine Zahl von 0 bis 2 ist.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer
der Formel (I) ein Polyethylenimin mit einer Molmasse von 500 bis 2000 oder ein Polypropylenimin mit
25 einer Molmasse von 500 bis 1000 ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das bifunktio-
nelle Vernetzungsmittel der Formel (II) Glyoxal, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure-
diethylester, Malonsäurediethylester oder Bernsteinsäurediethylester, vorzugsweise Glyoxal, ist.

30 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentra-
tion der Polymere der Formel (I) in wäßriger Lösung 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%,
und die der Verbindungen der Formel (II) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, ist.

35 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasermate-
rialien Polyesterfasern, synthetische Polyamidfasern und Polyurethanfasern, Cellulosefasern, regenerier-
te Cellulose oder eine Mischung der genannten Fasermaterialien, vorzugsweise Baumwolle, sind.

40 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) eine Mischung eines Polymers der Formel (I) und einer Verbindung der Formel (II) in wäßriger
oder wäßrig-alkalischer Lösung mit dem Fasermaterial in Kontakt bringt oder
b) zuerst ein Polymer der Formel (I) mit dem Fasermaterial in Kontakt bringt und anschließend mit
oder ohne Zwischentrocknung eine Verbindung der Formel (II) auf das Fasermaterial aufbringt.

45 9. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Färbung unter Anwendung elektroytarter oder gänzlich elektrolytfreier
und/oder alkaliarmer oder gänzlich alkalifreier Farbstofflösungen (Färbeflotten, Druckpasten) und unter
Verwendung eines Fasermaterials durchführt, das gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8
modifiziert wurde.

50 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff zusammen mit der Verbindung
der Formel (II) oder in einem anschließenden separaten Schritt auf das Fasermaterial aufgebracht wird.

55 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige
oder wäßrig-alkalische Lösung 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, NaOH oder Na₂CO₃
enthält.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Behandlungsmittel und/oder des Farbstoffs auf das Fasermaterial durch ein Ausziehverfahren oder Klotzverfahren, durch Versprühung oder mit Hilfe eines Ink-Jet-Verfahrens erfolgt.
- 5 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche, anionische Farbstoff ein Reaktivfarbstoff ist.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fasergemisch aus Cellulose- und Polyesterfasern zunächst modifiziert und mit einem Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und anschließend mit einem Dispersionsfarbstoff färbt.
- 10 15. Ein nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 modifiziertes Fasermaterial.
16. Ein nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14 gefärbtes Fasermaterial.
- 15 17. Verwendung von Verbindungen der Formeln (I) und (II) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Modifizierung eines Fasermaterials.

20

25

30

35

40

45

50

55