

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 636 742 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.12.1998 Patentblatt 1998/49

(51) Int Cl.⁶: **D06P 1/52**, D06P 3/66,
D06P 3/82

(21) Anmeldenummer: **94111572.7**

(22) Anmeldetag: **25.07.1994**

(54) Verfahren zum Modifizieren und Färben von modifizierten Fasermaterialien

Process for modifying and dyeing of modified fibre materials

Procédé pour modifier et teindre des matériaux fibreux modifiés

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

(30) Priorität: **31.07.1993 DE 4325783**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.1995 Patentblatt 1995/05

(73) Patentinhaber: **DyStar Textilfarben GmbH & Co.
Deutschland KG
60318 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Eltz von der, Andreas, Dr.
D-60433 Frankfurt am Main (DE)**
• **Clauss, Joachim, Dr.
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

• **Schrell, Andreas, Dr.
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 719 011 DE-A- 1 909 963
DE-A- 2 036 074 DE-B- 1 294 928
FR-A- 2 548 232 GB-A- 979 279

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 8546 Derwent
Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN
85-285681 XP002003551 & JP-A-60 194 188
(MITSUBISHI CHEM IND KK) , 2.Oktober 1985**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 636 742 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 Amino-

gruppen 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.

GB-A-979,279 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Farbechtheit von Cellulosetextilien in Gegenwart von primären und/oder sekundären Aminen und einem bifunktionellen Vernetzungsmittel. Als Beispiele für solche Vernetzungsmittel sind Dicarbonsäureester wie Dimethyloxalat, Diethyltartrat sowie Harnstoffoxalat angegeben.

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 unegal 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 Ausziehfärbungen 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 können, sowie einem bifunktionellen Vernetzungsmittel der Formel (II)



worin

Z eine Gruppe der Formel $-\text{CHO}$ oder $-\text{CH}(\text{OR}^1)_2$, 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,

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 Alkylen- oder Alkylenoxy-Gruppen 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.

Bevorzugtes bifunktionelles Vernetzungsmittel der Formel (II) ist Glyoxal. 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.

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.

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

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 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), beigelegt. 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 zweckmäßi-

gerweise mit Na_2CO_3 oder NaOH . Die 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.

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 Färbabad 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 Färbemittel, wie Tenside (Netzmittel), Thiohamstoff, Thiodiethylenglykol, Verdickungsmittel, Egalisierungsmittel, Hilfsmittel, die die Löslichkeit von Farbstoffen in den konzentrierten Klotzflotten verbessern, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und gegebenenfalls alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäuren, 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 Färbabad 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. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es jedoch, alkalifrei zu färben, so daß in der wäßrigen, alkalifreien Färbeflotte zunächst bei niedriger Temperatur, wie beispielsweise bei einer Färbtemperatur 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.

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-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 benötigen nach der Entnahme aus dem Färbegrad 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 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 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 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 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 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 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, diese zum Färben mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen ohne oder nur mit geringen Mengen an Elektrolytsalzen und alkalischen Mitteln einsetzen zu können.

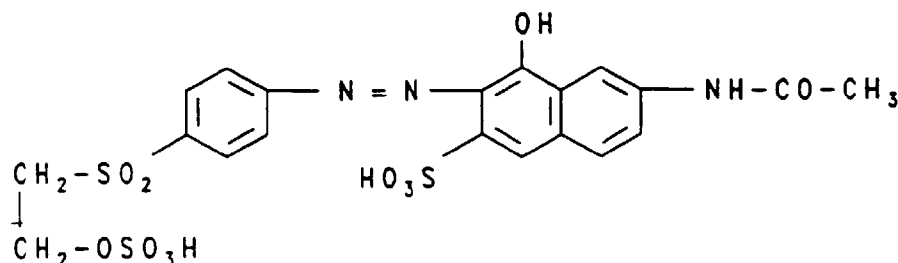
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. "MG" bedeutet mittleres Molekulargewicht.

Beispiel 1

- 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 % Flot-

tenaufnahme 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 Unegalitäten resultieren. Nach dem Tauchvorgang wird erneut auf 80 % Flottenaufnahme abgequetscht und anschließend bei 45°C getrocknet.

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



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.

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

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.

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.

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

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.

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



15

20

25

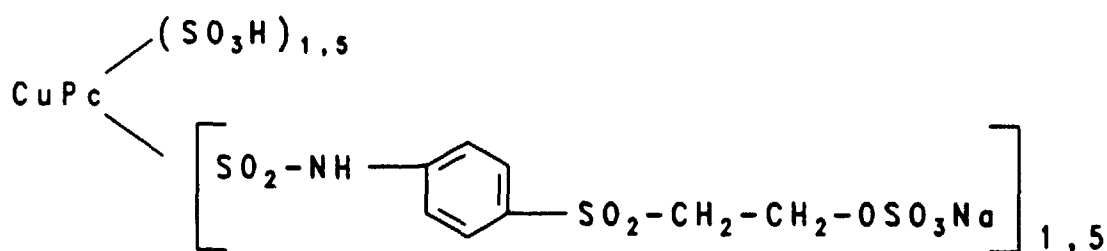
30



45

50

55



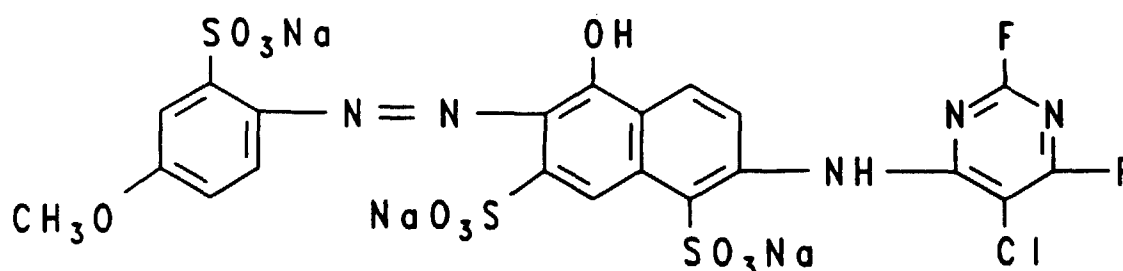
und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25°C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine 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 nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

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

Beispiel 6

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.

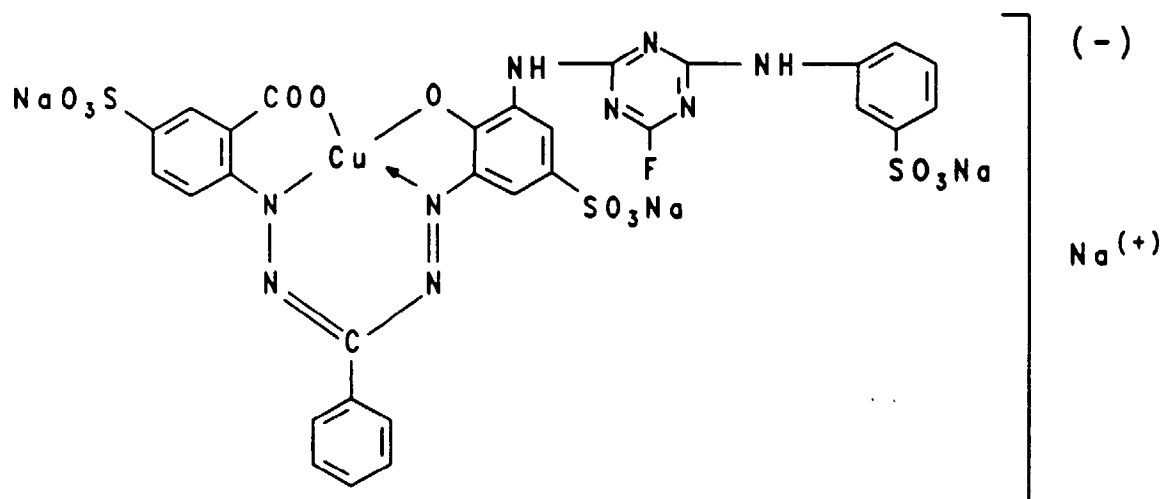
b) Ein so modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel



(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 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.

Beispiel 7

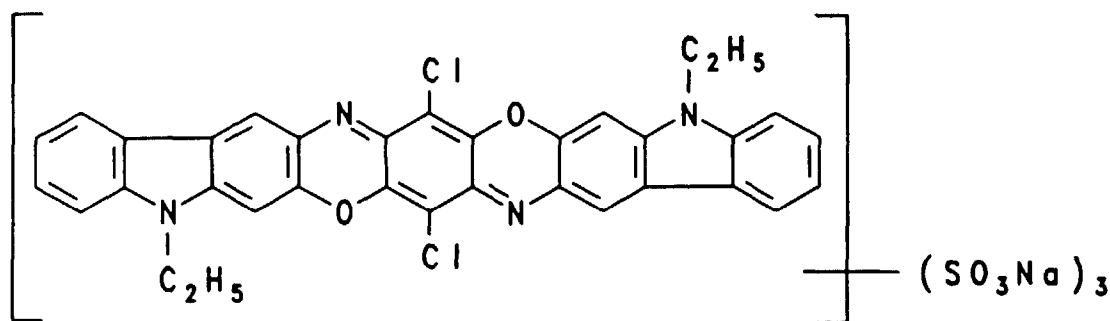
Ein gemäß den Angaben des Beispiels 4a) modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel



(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.

Beispiel 8

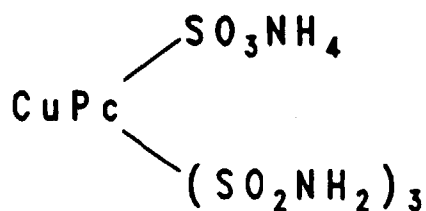
10 Teile eines gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifizierten Baumwollgewebes wird in 200 Teile einer wäßrigen Lösung von 0,2 Teilen des Farbstoffes der Formel



(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 farbstärke blaue Färbung erhalten, die sehr gute Gebrauchsechtheiten, wie insbesondere eine gute Waschechtheit, aufweist.

Beispiel 9

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



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.

Beispiel 10

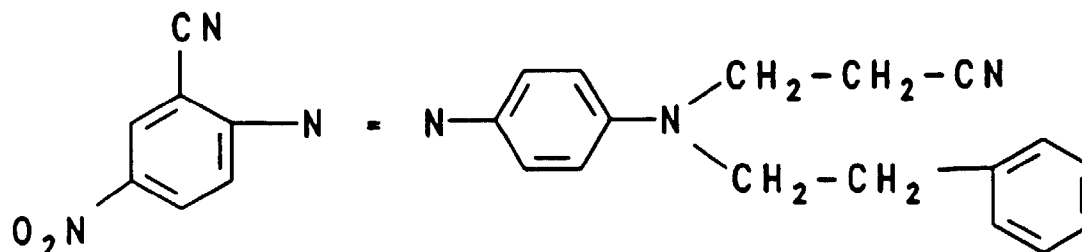
a) 100 Teile eines Baumwolltrikots werden in einer Jet-Apparatur unter kontinuierlicher Warenführung mit 1500 Teilen einer wäßrigen Flotte von 75 Teilen Polyethylenimin (MG: 1000) und 45 Teilen Glyoxal behandelt, indem man die Flotte bei dieser Temperatur auf das Material während 30 Minuten einwirken 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.

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.

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.

b) Die modifizierte Ware kann in nassem Zustand einem einbadigen Färbeprozess in einer Jet-Färbeapparatur 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



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

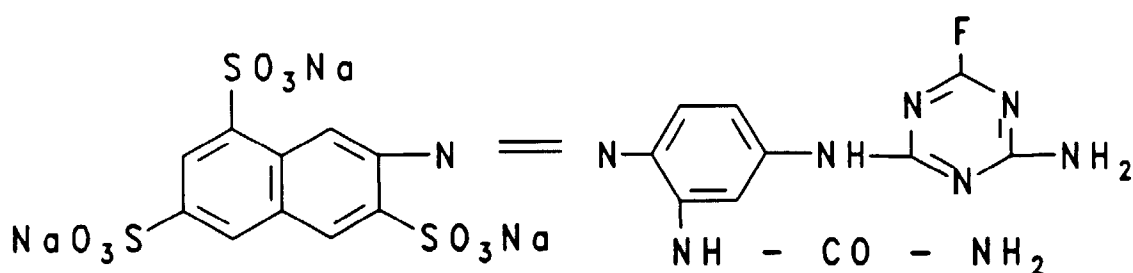
Wasser und Trocknen.

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

- 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 und R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -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, sowie einem bifunktionellen Vernetzungsmittel der Formel (II)



worin

Z eine Gruppe der Formel $-\text{CHO}$ oder $-\text{CH}(\text{OR}^1)_2$, 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 ist,

in Kontakt bringt.

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

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 einer Molmasse von 500 bis 1000 ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das bifunktionelle Vernetzungsmittel der Formel (II) Glyoxal ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration 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.

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

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.

9. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbung unter Anwendung elektrotyrmer 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.

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.

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.

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.

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.

17. Verwendung von Verbindungen der Formeln (I) und (II) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Modifizierung eines Fasermaterials.

Claims

1. A process for modifying fiber materials, which comprises contacting the fiber material with a polymer which contains at least one primary or secondary amino group and has the formula (I)



where

A is a chemical bond or a methylene group,

X is a group of the formula $(-CH_2-)_m$, $-CH_2-NR^1-CH_2-$ or $-CH_2-O-CH_2-$ where m is from 1 to 6 and R¹ is hydrogen or C₁-C₄-alkyl, and

n is from 2 to 1000,

and identical or different groups X can be joined together in any desired order, and with a bifunctional crosslinking agent of the formula (II)



where

Z is a group of the formula $-CHO$ or $-CH(OR^1)_2$ where R¹ is in each case identically or differently hydrogen or C₁-C₄-alkyl, and

Q is a phenylene group or a group of the formula $(-CH_2-)_a$ where a is from 0 to 4.

2. The process of claim 1, wherein the number of primary or secondary amino groups in the polymer of the formula (I) is from 10 to 500.

3. The process of claim 1 or 2, wherein

m is from 1 to 4,

n is from 10 to 500 and
a is from 0 to 2.

4. The process of at least one of claims 1 to 3, wherein the polymer of the formula (I) is a polyethyleneimine having a molecular weight from 500 to 2000 or a polypropyleneimine having a molecular weight from 500 to 1000.
5. The process of at least one of claims 1 to 4, wherein the bifunctional crosslinking agent of the formula (II) is glyoxal.
6. The process of at least one of claims 1 to 5, wherein the concentration of the polymers of the formula (I) in aqueous solution is from 1 to 30% by weight, preferably from 2 to 20% by weight, and that of the compounds of the formula (II) is from 0.5 to 20% by weight, preferably from 1 to 10% by weight.
7. The process of at least one of claims 1 to 6, wherein the fiber materials are polyester fibers, synthetic polyamide fibers and polyurethane fibers, cellulose fibers, regenerated cellulose or a mixture thereof, preferably cotton.
8. The process of at least one of claims 1 to 7, wherein
 - a) the fiber material is contacted with a mixture of a polymer of the formula (I) and of a compound of the formula (II) in aqueous or aqueously alkaline solution, or
 - b) the fiber material is contacted first with a polymer of the formula (I) and then with or without intermediary drying with a compound of the formula (II).
9. A process for dyeing fiber materials with watersoluble, anionic dyes, which comprises carrying out the dyeing using low-electrolyte or completely electrolyte-free and/or low-alkali or completely alkali-free dye solutions (dyeing liquors, print pastes) and using a fiber material modified as claimed in at least one of claims 1 to 8.
10. The process of claim 9, wherein the dye is applied to the fiber material together with the compound of the formula (II) or in a subsequent separate step.
11. The process of at least one of claims 8 to 10, wherein the aqueous or aqueously alkaline solution contains from 0 to 20% by weight, preferably from 0 to 5% by weight, of NaOH or Na₂CO₃.
12. The process of at least one of claims 1 to 11, wherein the application of the treatment agent and/or of the dye to the fiber material is effected by an exhaust method or padding process, by spraying, or by means of an inkjet process.
13. The process of at least one of claims 9 to 12, wherein the water-soluble, anionic dye is a reactive dye.
14. The process of at least one of claims 9 to 13, wherein a fiber mixture of cellulose and polyester fibers is initially modified and dyed or printed with a reactive dye and then dyed with a disperse dye.
15. A fiber material modified by a process as claimed in at least one of claims 1 to 8.
16. A fiber material dyed by a process as claimed in at least one of claims 9 to 14.
17. The use of compounds of the formulae (I) and (II) as set forth in at least one of claims 1 to 5 for modifying a fiber material.

Revendications

1. Procédé pour la modification de matériaux fibreux, caractérisé en ce que l'on met en contact le matériau fibreux avec un polymère, contenant au moins un groupement amino primaire ou secondaire, de formule (I)



dans laquelle

A est une liaison chimique ou un groupement méthylène,

X est un groupement de formule $(-CH_2-)_m$, $-CH_2-NR^1-CH_2-$ ou $-CH_2-O-CH_2-$, où m est un nombre de 1 à 6 et R¹ est l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄, et

n est un nombre de 2 à 1000,

dans lequel des groupements X identiques ou différents peuvent être liés dans un ordre quelconque, ainsi qu'un agent de réticulation bifonctionnel de formule (II)



dans laquelle

Z est un groupement de formule $-CHO$ ou $-CH(OR^1)_2$, où R¹ est chaque fois identique ou différent et représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄, et

Q est un groupement phénylène ou un groupement de formule $(-CH_2-)_a$, a représentant un nombre de 0 à 4.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre de groupements amino primaires ou secondaires dans le polymère de formule (I) est de 10 à 500.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que

m est un nombre de 1 à 4,

n est un nombre de 10 à 500, et

a est un nombre de 0 à 2.

4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère de formule (I) est un polyéthylèneimine d'une masse molaire de 500 à 2000 ou un polypropylèneimine d'une masse molaire de 500 à 1000.

5. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de réticulation bifonctionnel de formule (II) est le glyoxal.

6. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration des polymères de formule (I) dans la solution aqueuse est de 1 à 30% en poids, de préférence de 2 à 20% en poids, et celle des composés de formule (II) est de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids.

7. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les matériaux fibreux sont des fibres de polyester, des fibres synthétiques de polyamide et de polyuréthane, des fibres de cellulose, de la cellulose régénérée ou un mélange des matériaux fibreux cités, de préférence du coton.

8. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que

a) l'on met en contact un mélange d'un polymère de formule (I) et d'un composé de formule (II) en solution aqueuse ou alcalino-aqueuse avec le matériau fibreux, ou

b) l'on met d'abord en contact un polymère de formule (I) avec le matériau fibreux et on applique ensuite sur le matériau fibreux, avec ou sans séchage intermédiaire, un composé de formule (II).

9. Procédé pour la coloration de matériaux fibreux au moyen de colorants anioniques hydrosolubles, caractérisé en ce que l'on effectue la coloration en utilisant des solutions de colorants (bains de teinture, pâtes d'impression) pauvres en électrolyte ou totalement exemptes d'électrolyte et/ou pauvres en alcali ou totalement exemptes d'alcali, et en utilisant un matériau fibreux qui a été modifié selon au moins l'une des revendications 1 à 8.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le colorant est appliqué sur le matériau fibreux en même temps que le composé de formule (II) ou dans une étape ultérieure distincte.

11. Procédé selon au moins l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la solution aqueuse ou alcalino-aqueuse contient de 0 à 20% en poids, de préférence de 0 à 5% en poids, de NaOH ou Na₂CO₃.

12. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'application de l'agent de traitement et/ou du colorant sur le matériau fibreux s'effectue par un procédé d'extraction ou de foulardage, par pulvérisation ou au moyen d'un procédé à jet d'encre.

13. Procédé selon au moins l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le colorant anionique hydrosoluble est un colorant réactif.

14. Procédé selon au moins l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que l'on modifie d'abord un mélange de fibres de cellulose et de polyester et on le colore ou imprime au moyen d'un colorant réactif, et en ce qu'on le colore ensuite au moyen d'un colorant en dispersion.

15. Matériau fibreux modifié selon au moins l'une des revendications 1 à 8.

16. Matériau fibreux coloré selon au moins l'une des revendications 9 à 14.

17. Utilisation de composés de formule (I) et (II) selon au moins l'une des revendications 1 à 5 pour la modification d'un matériau fibreux.