

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 665 325 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95100369.8**

22 Anmeldetag: **12.01.95**

51 Int. Cl.⁶: **D06P 1/642**, D06P 3/82,
D06P 3/66, D06P 1/62,
D06M 13/352, D06M 13/355,
D06M 13/463

30 Priorität: **26.01.94 DE 4402210**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.95 Patentblatt 95/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

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

72 Erfinder: **Schrell, Andreas, Dr.
Gersthofer Strasse 13
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**
Erfinder: **Russ, Werner Hubert, Dr.
Wingertstrasse 8a
D-65439 Flörsheim (DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung aminierter Baumwollfasern.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aminierter Baumwollfasern, indem man Rohbaumwolle oder Rohbaumwoll-Polyestergemische gleichzeitig mit dem Abkochen, Beuchen oder Trockenmercerisieren durch Zusatz von einer gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierten, gesättigten aliphatischen Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), modifiziert.

EP 0 665 325 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aminierter Baumwollfasern.

In der Europäischen Offenlegungsschrift EP 0 546 476 A1 wird ein "Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Fasermaterials und ein Verfahren zum Färben des modifizierten Fasermaterials mit anionischen Farbstoffen" beschrieben. Die Modifizierung des Fasermaterials erfolgt in der Weise, daß man eine

amino- und estergruppenhaltige aliphatische oder cyclische Verbindung auf das Material aufbringt und einer thermischen Behandlung aussetzt. Eine weitere Möglichkeit ist, das Material in einer solchen Lösung über längere Zeit bei erhöhter Temperatur zu belassen.

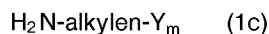
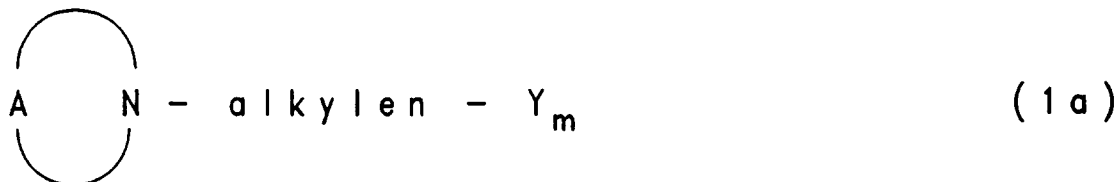
Bei dem zu modifizierenden Materialien handelt es sich jeweils um färbefertige, d.h. abgekochte und gebleichte Baumwoll- und Baumwoll-Mischgewebequalitäten.

Diese Verfahrensweise, nämlich färbefertige Materialien nachträglich zu modifizieren, um sie dann salz- und alkalifrei zu färben, stellt sich bei einer Gesamtkostenkalkulation als sehr unökonomisch und unökologisch dar.

Es bestand daher ein großer Bedarf nach einem Verfahren, das den Prozeß der Modifikation von Baumwolle in Verfahrensschritte integriert, die ohnehin mit Baumwolle durchgeführt werden müssen, um sie mit Reaktivfarbstoffen einfärben zu können, das also auch mit roher unvorbehandelter Baumwolle durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung aminierter Baumwollfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohbaumwolle oder Rohbaumwolle-Polyester-Gemische gleichzeitig mit dem Abkochen, Beuchen oder Trockenmercerisieren durch Zusatz von einer gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierten, gesättigten aliphatischen Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), modifiziert.

Zur Modifizierung der Rohbaumwollfasern haben sich Verbindungen der allgemeinen Formel (1a), (1b) oder (1c) bewährt:

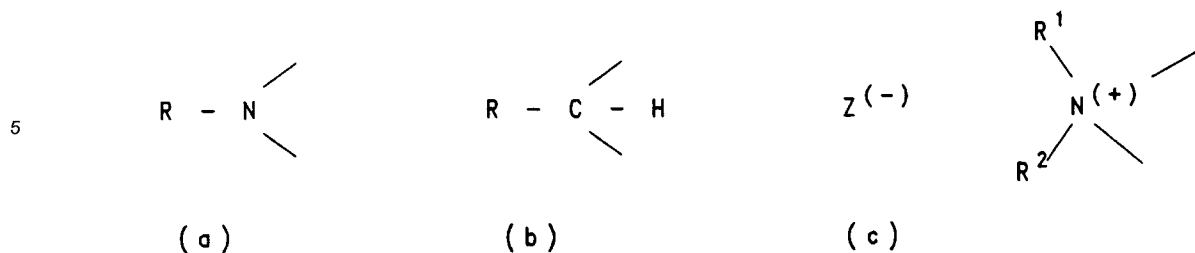


in welchen bedeuten:

Y ist eine Estergruppe;

A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylengruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes, worin

A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



10

ist, in welchen

R ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln -O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,

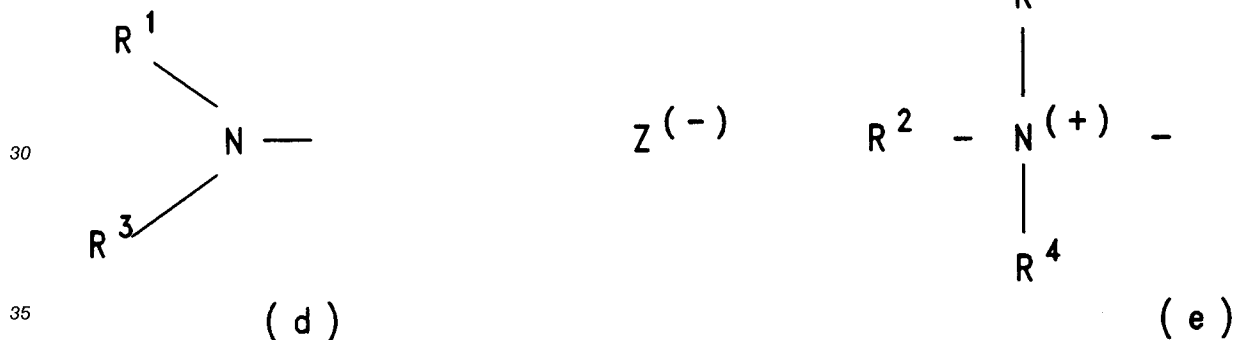
R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,

R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet;

B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- oder Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)

25



35

in welchen

R¹, R² und Z⁽⁻⁾ eine der obengenannten Bedeutungen besitzen,

R³ Methyl oder Ethyl ist und

R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

p ist die Zahl 1 oder 2

alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln -O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist;

alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln -O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen;

m ist die Zahl 1 oder 2;

n ist eine Zahl von 1 bis 4;

55 die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylrestes gebunden sein.

In vielen Fällen als günstig erwiesen haben sich Verbindungen, in denen die Estergruppen der aminogruppenhaltigen Verbindungen eine Sulfato- oder Phosphatogruppe ist oder eine C₁-C₄-Alkanoyloxygruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, C₁-C₄-

Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Nitro substituierte Phensulfonyloxygruppe ist.

Vorteilhaft verwenden lassen sich auch z.B. die Verbindungen N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-[β -(β -Sulfatoethoxy)-ethyl]piperazin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-propan oder 1,3-Disulfato-2-amino-propan, ein Derivat dieser Verbindungen mit einer anderen vorstehend genannten Estergruppe statt der Sulfatogruppe, insbesondere N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat.

Darüberhinaus sind für die Modifizierung von Rohbaumwollartikeln auch solche Aminoverbindungen geeignet, die als reaktiven Rest an der Aminkomponente eine α -Chlor- β -hydroxy-Substitution aufweisen. Weiterhin können auch solche Verbindungen eingesetzt werden, die mit Hydroxylgruppen, beispielsweise von Cellulose, oder Amino- und Thiolgruppen, beispielsweise von Wolle und Seide, reagieren können und eine kovalente chemische Bindung einzugehen vermögen.

Das Modifizieren während des Beuchens oder des Abkochens von Rohbaumwollartikeln kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Als Beuch- oder Abkochflüssigkeit verwendet man in diskontinuierlicher Arbeitsweise Natronlauge mit etwa 5 bis 30 g/l NaOH. Man arbeitet vorzugsweise in geschlossenen Kesseln bei Temperaturen zwischen 80 °C und 120 °C, vorzugsweise 90 und 102 °C. Das Vorbehandlungsagens kann linear, degressiv oder direkt zugegeben werden. Die Konzentrationen betragen zwischen 10 und 100 g/l, vorzugsweise 15 bis 30 g/l.

Das erfindungsgemäße Modifizieren in diskontinuierlicher Form kann sich direkt einem Bleichprozeß mit Wasserstoffperoxid anschließen, indem man die zur Vorbehandlung notwendigen Menge Alkali der Bleichlösung zusetzt, dabei überschüssiges Bleichmittel zerstört und dann das Modifizierungsagens addiert. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Bleichlösung kein Peroxidstabilisator zugesetzt wird.

Bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung schwanken die Mengen an NaOH zwischen 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Ware, je nach Art der Energiezufuhr und Art des Flottenauftrages. Als Anlageeinrichtungen dienen der Stiefel, Rollenbetten, Breit- und Blitzdämpfer, Rollendämpfer, HT-Dämpfer, Conveyor, Umdock-Anlagen und Unterflottenverweilanlagen. Gerechnet auf das Warengewicht, werden zwischen 2 und 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 und 8 Gew.-%, Modifizierungsagens eingesetzt.

Auch hier kann sich das erfindungsgemäße Modifizieren direkt einem kontinuierlichen Bleichprozeß anschließen, indem man auf das vorgebleichte, noch stark feuchte Material eine gegenüber einer üblichen Flotte zwei bis dreifach aufgestärkte, alkalische Wirksubstanzlösung aufquetscht und die Ware anschließend einem Dämpfprozeß unterwirft. Der Lösung für die Vorbleiche sollte kein Stabilisator zugesetzt sein, um zu gewährleisten, daß nach dem Aufquetschen der stark alkalischen Modifizierungsflotte das Wasserstoffperoxid schnell zerstört wird und so keine Faserschädigungen auftreten.

Das textile Fasermaterial, das in das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware (Gewebe) vorliegen.

Ein wesentlicher und überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Faserschädigung, die im Verlauf von Abkoch- oder Beuchprozessen immer auftritt, bei einer Vorbehandlung mit besagten Modifizierungsagenzien deutlich vermindert ist.

Zum Modifizieren eignen sich ebenfalls Mercerisierungsprozesse. Die bevorzugte Ausführungsform ist ein Trockenmercerisieren, indem man auf das Gewebe eine Natronlauge von 22 bis 32 ° Be, vorzugsweise 24 ° Be, die im Liter zwischen 30 und 120 g Modifizierungsagens enthält, aufquetscht. Anschließend wird die Ware auf einem Spannrahmen mit Heißluft von 120 °C übertrocknet. Nach einem Auswaschprozeß wird ein Material erhalten, das einen erhöhten Glanz zeigt und erfindungsgemäß salz- und alkalifrei gefärbt werden kann.

Einer andere Ausführungsform stellt die Imprägnierung mit heißer, modifizierungsagenshaltiger Flotte dar. Im Anschluß an die Heißimprägnierung durchläuft die Ware ein Walzenmercerisierabteil. Abweichend von gängigen Techniken sollte die Temperatur während der Quellung und in der anschließenden Stabilisierungszone für eine längere Zeit zwischen 80 und 95 °C gehalten werden.

Das erfindungsgemäße Färben der aminierten Baumwollfasern erfolgt analog bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen textilen Farbstoffen und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen. Der besondere Vorteil hierbei ist, daß für die Färbebäder, Klotzverfahren, Druckpasten und Ink-Jet-Formulierungen ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, nicht nötig ist und des weiteren auch auf übliche Zusätze an Elektrolytsalzen verzichtet werden kann.

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 und kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach Klotz-Kaltverweilverfahren oder nach

einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren.

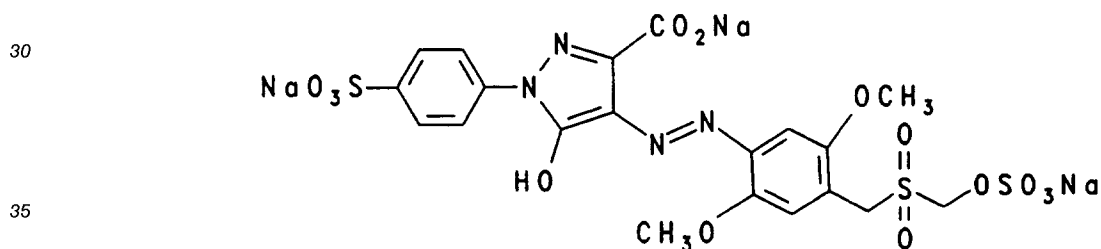
Zu den erfindungsgemäß nutzbaren Färbeverfahren zählen auch die Drucktechniken, einschließlich des Ink-Jet-Printings und des Transferdruckes.

Die Farbstoffe, die zum Färben der aminierten Baumwollfaser genutzt werden, sind im allgemeinen anionischer Natur. Besonders geeignet sind die faserreaktiven Textilfarbstoffe, die mit Hydroxylgruppen, beispielsweise von Cellulose, oder Amino- und Thiolgruppen, beispielsweise von Wolle und Seide, von synthetischen Polymeren, wie Polyamiden, oder auch modifizierten Polymeren, eben den aminierten Cellulosen, reagieren können und eine kovalente Bindung einzugehen vermögen. Als faserreaktive Komponente an den Textilfarbstoffen seien besonders der Sulfatoethylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chlortriazinyl-, Fluortriazinyl-, Trichlorpyrimidyl-, Difluorchlorpyrimidyl-, Dichlorchinoxalanyl-, Chlorpropylamidyl-, α -Bromacrylamidyl sowie Kombinationen dieser "Ankersysteme" genannt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wenn nicht anders angegeben, sind die in den Beispielen angeführten Teile Gewichtsteile.

15 Beispiel 1

Baumwollkörper (vorentschlichtet, rohweiß, Gewicht 200 g/kg) wird mit einer wäßrigen Flotte, die 60 Teile Sulfatoethylpiperazin, 100 Teile Natriumhydroxid, 5 Teile ®Hostapal FA (Handelsname eines nichtionischen Netz- und Waschmittels) und 6 Teile ®Ladit RBO in 1000 Teilen Wasser enthält, imprägniert. Die Flottenaufnahme bei dieser Behandlung beträgt ca. 150 %. Das Gewebe wird anschließend aufgedockt und 60 Minuten bei 95 bis 103 °C belassen. Der Temperaturbehandlung schließt sich ein dreimaliger Waschvorgang, wobei die Waschlösung gegebenenfalls ein handelsübliches Tensid enthalten kann, bei Kochtemperatur an, um die auf dem Gewebe befindlichen wasserlöslichen Verunreinigungen zu entfernen. Nach Spülen mit warmem und kaltem Wasser wird das Baumwollmaterial getrocknet. Man erhält so ein textiles Gewebe mit einem Entschlichtungsgrad von 9 (Bewertung nach Tegewa) und einer Saughöhe von 6,5 cm nach 300 Minuten, das direkt in einem Färbeprozess nach dem Klotz-Verfahren weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des Farbstoffs der Formel,



bekannt aus der Europäischen Patentanmeldung 158 233, Bsp. 1, 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 gewickelt, während 4 Stunden bei 40 bis 50 °C liegen gelassen und danach mit kaltem und heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel 2

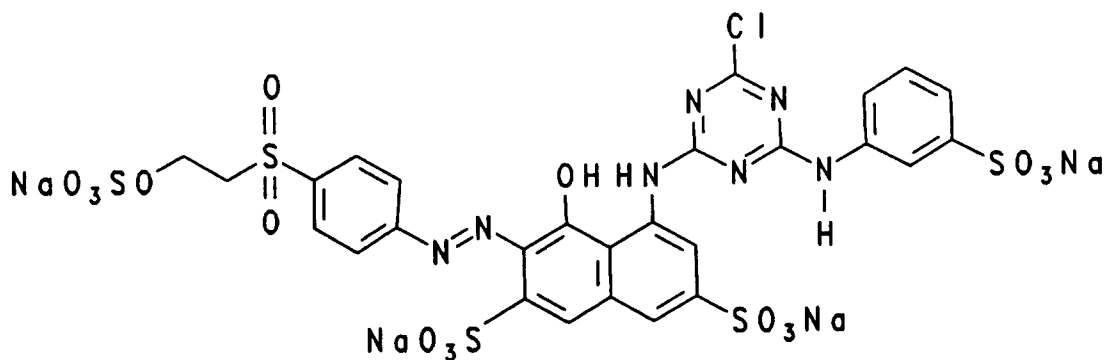
Polyester-Baumwoll-Mischgewebe, 50/50 (vorentschlichtet, rohweiß, Gewicht 200 g/kg) wird mit einer wäßrigen Flotte, die 30 Teile Sulfatoethylpiperazin, 50 Teile Natriumhydroxid und 5 Teile ®Leonil EB (Handelsname eines nichtionischen Netz- und Waschmittels) in 1000 Teilen Wasser enthält, imprägniert. Die Flottenaufnahme bei dieser Behandlung beträgt ca. 150 %. Das Gewebe wird anschließend aufgedockt und 30 Minuten bei 95 bis 103 °C belassen. Der Temperaturbehandlung schließt sich direkt ein mehrgängiger Waschvorgang, wobei die Waschlösungen gegebenenfalls handelsübliches Tensid enthalten können, bei Kochtemperatur an, um die auf dem Gewebe befindlichen wasserlöslichen Verunreinigungen zu entfernen. Nach Spülen mit warmem und kaltem Wasser wird das Baumwollmaterial getrocknet. 10 Teile dieses Polyester/Baumwoll-Mischgewebes werden nach einem üblichen Ausziehverfahren in einem Flotten-

verhältnis von 1:10 mit einer Flotte, die 0,1 Teile eines 50 gew.-%igen elektrolythaltigen C.I. Reactive Red 198

5

10

15

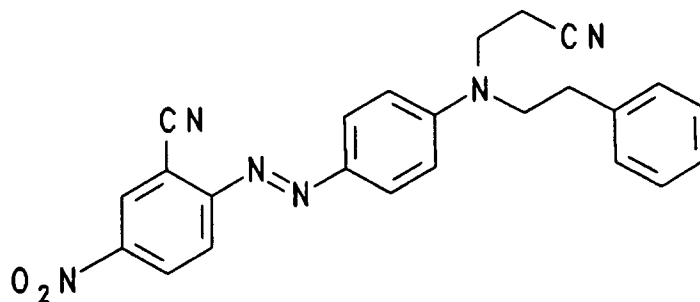


(vorwiegend natriumchloridhaltig) und 0,1 Teile eines Dispersionsfarbstoffes

20

25

30

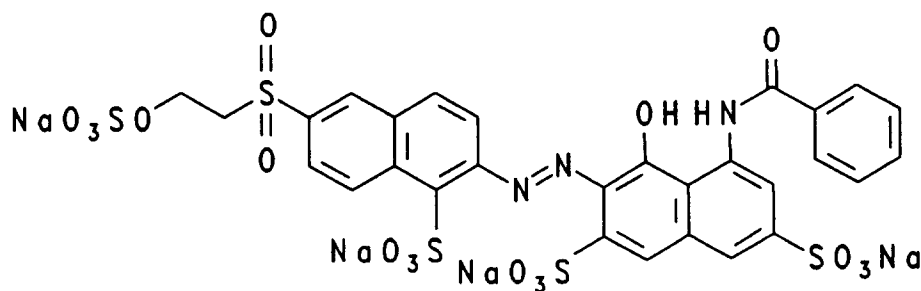


in 100 Teile Wasser gelöst oder dispergiert enthält in einer HT-Apparatur zusammengebracht. Man erwärmt auf 130 °C. Nach 30 Minuten bei dieser Temperatur läßt man abkühlen, verwirft die farblose Flotte und wäscht das Gewebe wie üblich nach. Man erhält eine farbstärke egale rote Färbung, die in ihren Echtheiten der einer nach dem Stand der Technik erzielten Färbung in allen Punkten gleichwertig ist.

Beispiel 3

In einer HT-Apparatur werden 150 Teile Baumwoll-Körper (rohweiß, Gewicht 200 g/kg) mit einer wäßrigen Flotte, die 15 Teile Natriumhydroxid und 5 Teile Leonil EB (Handelsnahme eines nichtionischen Netz- und Waschmittels) in 750 Teilen Wasser enthält, auf 120 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden dann über einen Zeitraum von 30 Minuten 30 Teile N-(2-Sulfatoethyl)piperazinsulfat, bekannt aus EP-A-0 601 351, gelöst in 30 Teilen Wasser, linear zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur noch 10 Minuten bei 120 °C belassen und anschließend die Flotte verworfen. Der Temperaturbehandlung schließt sich ein dreimaliger Waschvorgang, wobei die Waschlösung gegebenenfalls ein handelsübliches Tensid enthalten kann, bei Kochtemperatur an, um die auf dem Gewebe befindlichen wasserlöslichen Verunreinigungen zu entfernen. Nach Spülen mit warmem und kaltem Wasser wird das Baumwollmaterial getrocknet. Man erhält so ein textiles Gewebe mit einem Entschlichtungsgrad von 9 (Bewertung nach Tegewa) und einer Saughöhe von 6,5 cm nach 300 Minuten, das direkt in einem Ausziehfarbeprozess weiterverarbeitet werden kann. Die vorbehandelte, aber noch nasse Ware wird dann in einer Färbeapparatur mit 1000 Teilen Wasser versetzt. Man heizt auf 60 °C auf und dosiert insgesamt 2 Teile eines 50 gew.-%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers der Formel, bekannt aus der DE-A-1943904,

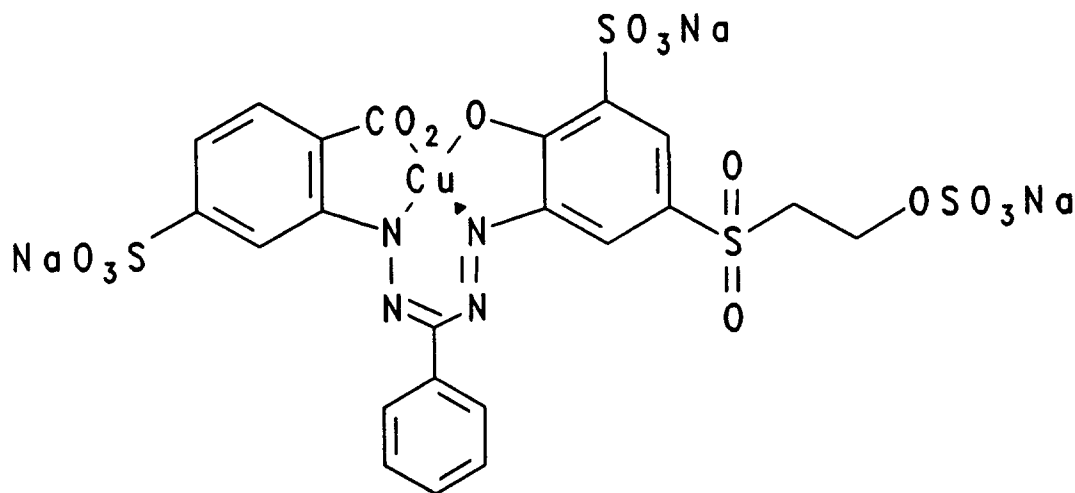
55



über eine Zeit von 30 Minuten zu. Nach einer Nachlaufzeit von 5 Minuten wird die farblose Restflotte abgelassen und das Material nach üblichen Methoden ausgewaschen und getrocknet. Man erhält eine farbstärke tiefroter Färbung mit sehr guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 4

Ein Baumwoll-Körper-Gewebe (rohweiß, entschlichtet, Gewicht 200 g/kg) wird mit einer 60 °C warmen Natronlauge von 30 °Be, die im Liter 60 g N-(2-Sulfatoethyl)piperazinsulfat enthält, imprägniert und unter Druck aufgerollt und dann auf eine zweite, auf 80 °C vorgeheizte Walze aufgerollt. Nach dem Umrollen, das von Walze zu Walze in dauernder direkter Berührung und bei einer Temperatur von 90 °C erfolgt und somit ein Schrumpfen verhindert, schließt sich ein Spannungsfeld an. Der Prozess des Umrollens dauert 15 Minuten, die Verweilzeit im Spannungsfeld beträgt 10 Minuten. Es folgt ein Entlaugen durch Aufspritzen von heißem Wasser und ein Waschvorgang, wobei die Waschlösung ein handelsübliches Tensid enthalten kann, bei Kochtemperatur. Nach Ansäuern und einem nochmaligen Spülen mit warmem und kaltem Wasser wird das Baumwollmaterial getrocknet. Man erhält so ein textiles Gewebe, daß unter bekannten Bedingungen anschließend abgekocht, ohne Salz und Alkali gefärbt werden kann. Dazu werden 10 Teile dieses Materials in einen Färbeapparat überführt und in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die - bezogen auf das Warengewicht der trockenen Ware - 0,1 Teile eines Reaktivfarbstoffes der Formel,

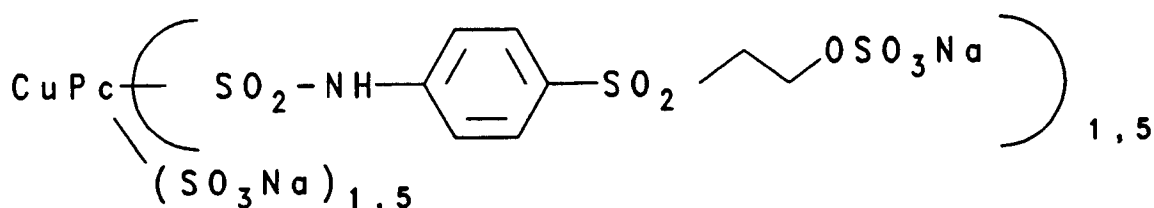


bekannt aus EP-A-0 028 788 Bsp. 2, gelöst enthält, behandelt. Man färbt die Fasermischung 30 Minuten bei 80 °C. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt durch Spülen und Seifen in der üblichen Weise. Man erhält eine tiefblaue Färbung mit den nach dem Stand der Technik üblichen sehr guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 5

In einer kontinuierlichen Arbeitsweise wird Baumwoll-Interlock ungebleicht als Schlauch bei 100 °C in ein Bad, das 1 %, bezogen auf die Flüssigkeitsmenge, einer 50 gew.-%igen Natronlauge und 1 %, bezogen

auf Flüssigkeitsmenge, einer 35 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung enthält, getaucht. Die Ware läßt man 10 min verweilen und zieht sie dann durch ein Quetschwerk, so daß ein Flottenauftrag von ca. 80 % verbleibt. Anschließend führt man das Material durch einen Netztrog mit Mehrfachquetschwerk, in dem sich eine Lösung befindet, die 210 g/l N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat und 210 ml/l einer 50 gew.-%igen Natronlauge enthält. Bei diesem Vorgang wird das Material mit einem Flottenauftrag von 110 % imprägniert. Zur weiteren Behandlung fährt der Warenstrang dann in eine J-Box und verbleibt hierin über 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 95 und 98 °C. Anschließend wäscht man gründlich aus, befreit die Ware dabei von gelösten Schmutzpartikeln und überschüssigem Alkali und stellt auf eine Restfeuchte von 100 % ein. Das noch feuchte Material kann danach direkt nach einer Ausziehmethode in einer Düsenfärbemaschine gefärbt werden. Dazu werden 1000 Teile des Materials mit 10000 Teilen Wasser versetzt. Anschließend dosiert man 20 Teile eines Farbstoffs der allgemeinen Formel



bekannt aus der DE-A-1 179 317, Beispiel 2, über eine Zeit von 10 Minuten zu. Man heizt auf 80 °C auf und beläßt das Material bei dieser Temperatur über 45 Minuten. Anschließend kühlt man auf 60 °C, läßt die Restflotte ab und behandelt das Material nach gängigen Methoden nach. Nach dem Trocknen erhält man eine farbstarke Türkisfärbung mit den üblichen Gebrauchsechtheiten.

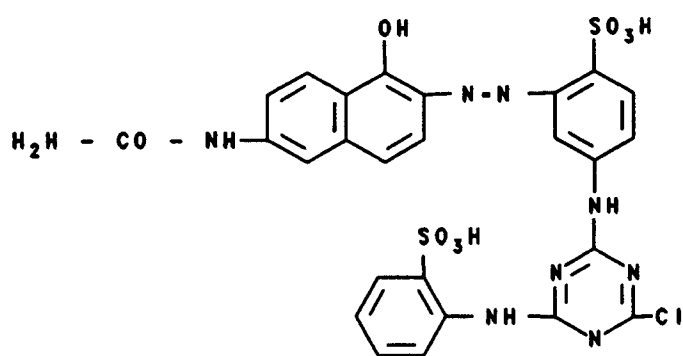
Beispiel 6

1000 Teile Baumwoll-Jersey, ungebleicht, werden in einer Düsenfärbemaschine mit 5000 Teilen Wasser, das 50 Teile einer 35 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung und 75 Teile einer 50 gew.-%igen Natronlauge enthält, versetzt. Man heizt das Gewirke mit 3 °C pro Minute auf 98 °C auf und beläßt bei dieser Temperatur für 10 min. Nach dieser Zeit werden 360 Teile einer 50 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, die Temperatur oberhalb 95 °C gehalten und damit überschüssiges Wasserstoffperoxid zerstört. Innerhalb von 10 min läßt man dann 760 Volumenteile einer Lösung zulaufen, die 180 Teile N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat gelöst enthält und stellt die Temperatur für weitere 30 Minuten auf 98 °C. Danach kühlt man auf 60 °C ab, wäscht alkalifrei und behandelt das Material mit Essigsäure nach. Das auf diese Weise vorgebleichte und modifizierte Gewirke kann im Anschluß daran direkt ohne jede Zusätze gefärbt werden. Dabei verfährt man entsprechend den Angaben des Beispiels 5.

Weitere Beispiele:

Man verfährt entsprechend den Angaben des Beispiels 1 und färbt mit den nachfolgend aufgeführten Farbstoffen. Dabei erhält man ähnlich gute Ergebnisse.

5

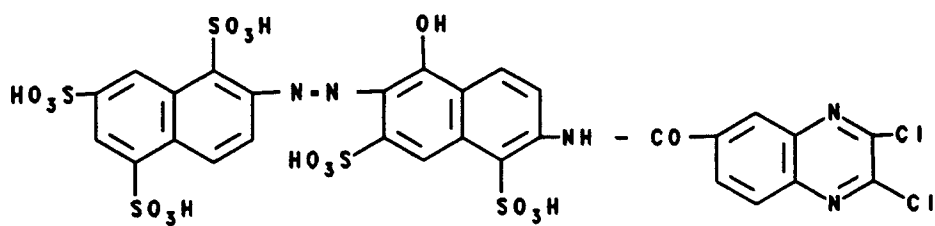


orange

10

15

20



orange

25

30

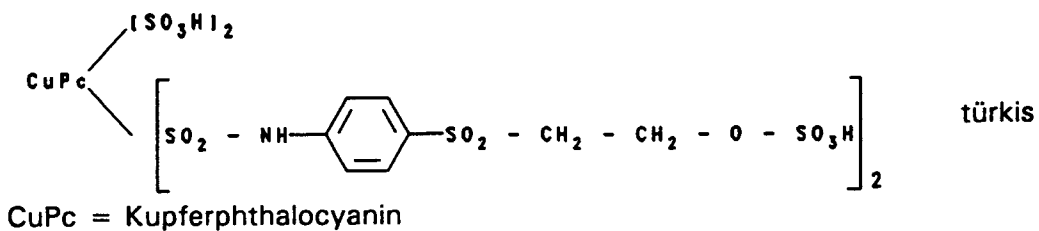
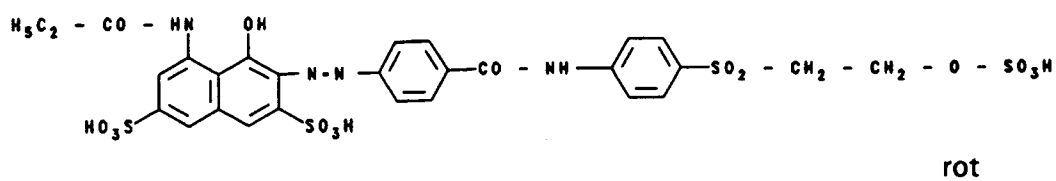
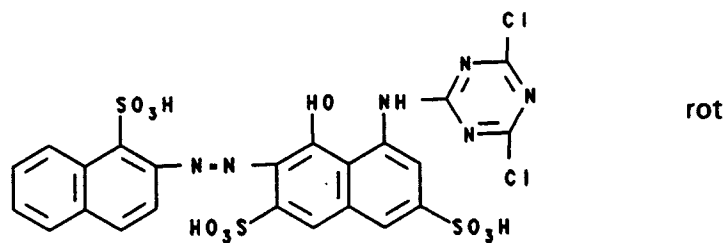
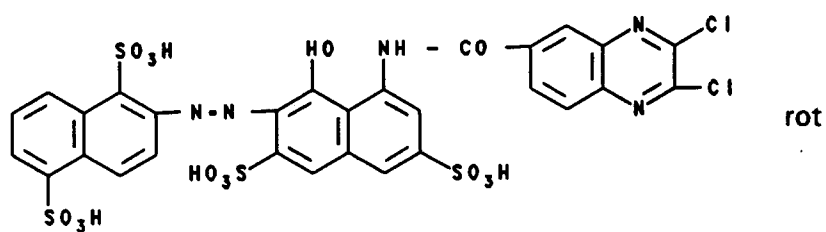
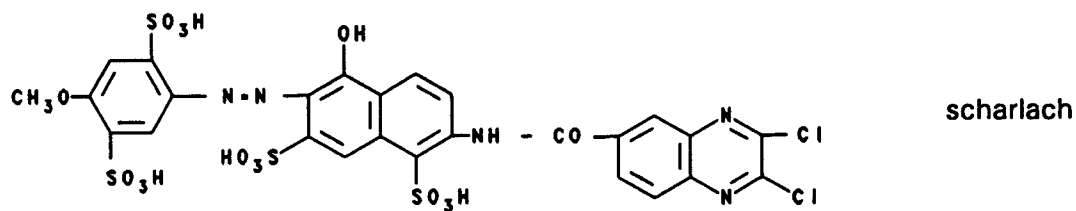
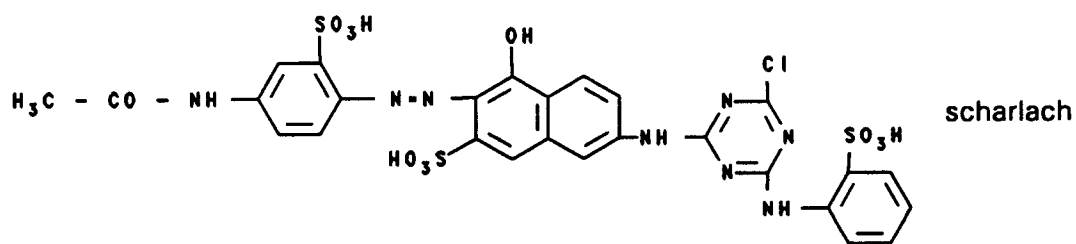
35

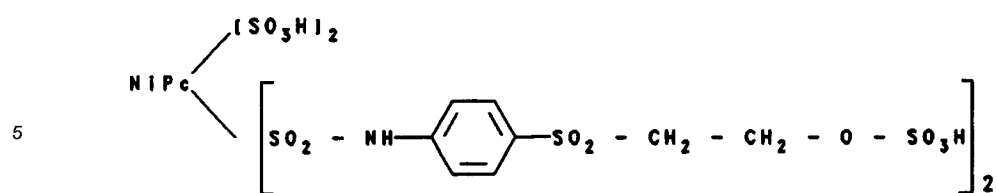
40

45

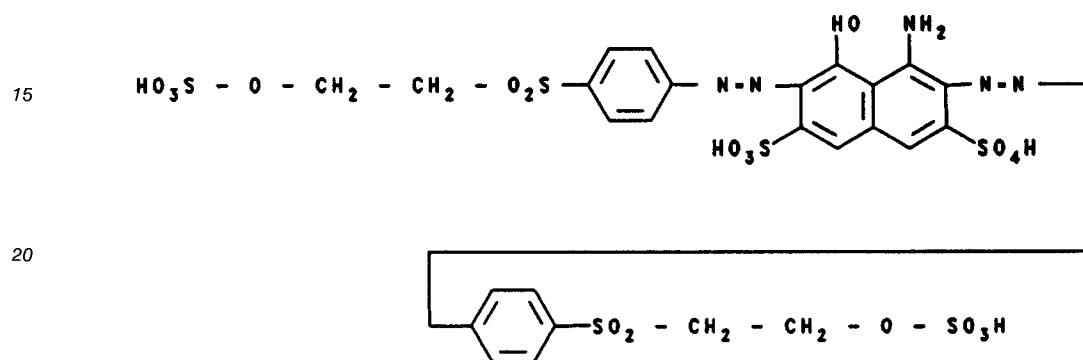
50

55

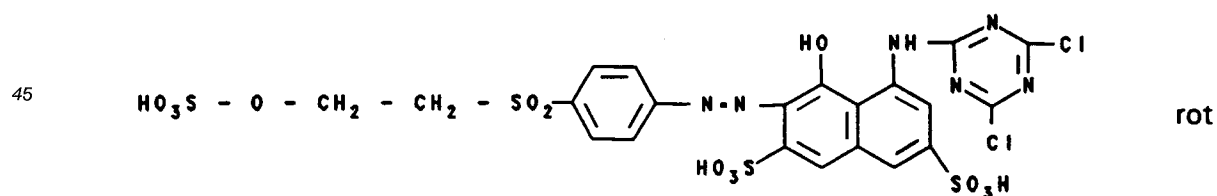
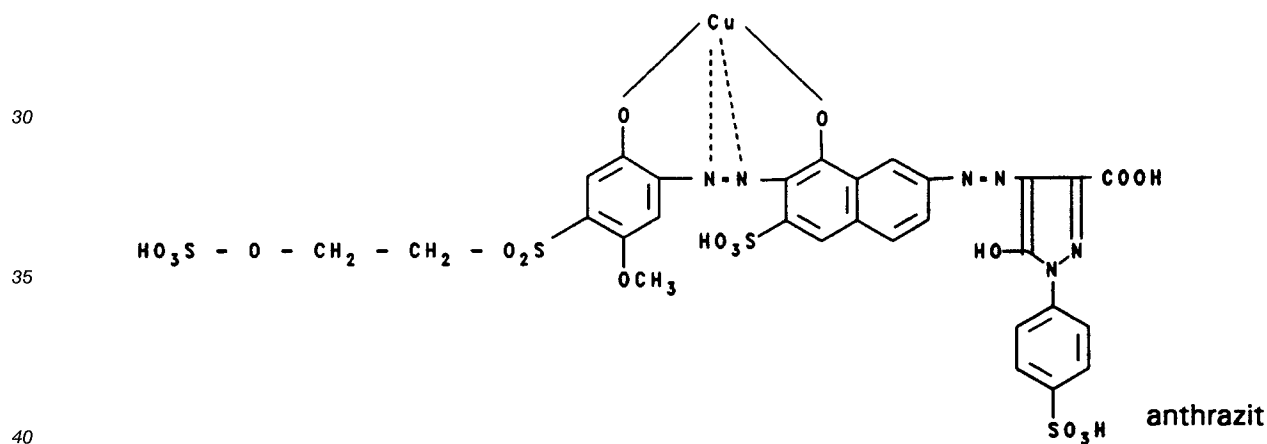




10 NiPc = Nickelphthalocyanin



25 dunkelblau

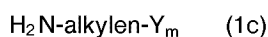
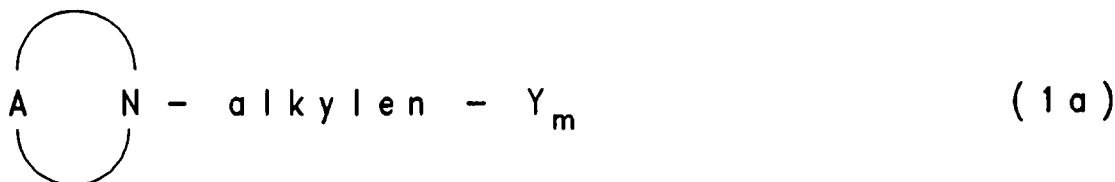


Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Herstellung aminierter Baumwollfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohbaumwolle oder Rohbaumwoll-Polyestergemische gleichzeitig mit dem Abkochen, Beuchen oder Trockenmercerisieren durch Zusatz von einer gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierten, gesättigten aliphatischen Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe

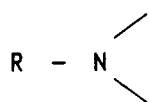
pe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), modifiziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Modifizierungsgens eine Verbindung der allgemeinen Formel (1a),(1b) oder (1c)

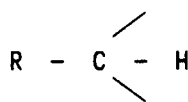


ist, in welchen bedeuten:

- Y ist eine Estergruppe;
A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylengruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes,
worin
A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



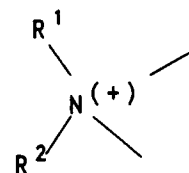
(a)



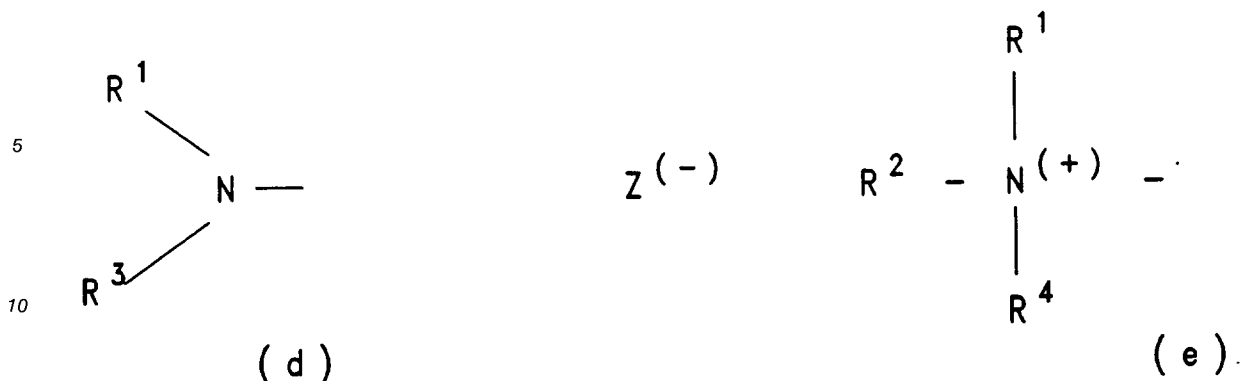
(b)



(c)



- R ist, in welchen
ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln -O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet;
B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- oder Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)



- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- in welchen
 R^1 , R^2 und $Z^{(-)}$ eine der obengenannten Bedeutungen besitzen,
 R^3 Methyl oder Ethyl ist und
 R^4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
 p ist die Zahl 1 oder 2
alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln - O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist;
alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Gruppen der Formeln - O- und -NH- oder eine Kombination davon unterbrochen ist und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen;
 m ist die Zahl 1 oder 2;
 n ist eine Zahl von 1 bis 4;
die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Estergruppe in der aminogruppenhaltigen Verbindung eine Sulfato- oder Phosphatogruppe ist oder eine C_1 - C_4 -Alkanoyloxygruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Nitro substituierte Phenylsulfonyloxygruppe ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das Fasermaterial modifizierende Verbindung die Verbindung N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat, N-[β -(β' -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-propan oder 1,3-Disulfato-2-amino-propan oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe statt der Sulfatogruppe ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminoverbindung eine Verbindung eingesetzt wird, die einen reaktiven Molekülteil enthält, der mit Hydroxygruppen reagieren kann, insbesondere einen Molekülteil, der α -Chlor- β -hydroxy-Substitution aufweist.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß während des Beuchens oder Abkochens in diskontinuierlicher Arbeitsweise bei einer Natronlaugekonzentration von 5 bis 30 g NaOH/l das Modifizierungsagens linear, degressiv oder direkt in einer Konzentration von 10 bis 100 g/l, insbesondere 15 bis 30 g/l, zugegeben wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß während des Beuchens oder Abkochens in kontinuierlicher Arbeitsweise bei einer Natronlaugekonzentration von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu behandelnde Ware, 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%,

Modifizierungssagens eingesetzt werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung bei einer Temperatur zwischen 80 und 120 °C, vorzugsweise 90 und 102 °C, durchgeführt wird.

5

9. Verfahren zum Färben der aminierten Baumwollfasern, hergestellt nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für die Färbebäder, Klotzverfahren, Druckpasten und Ink-Jet-Formulierungen auf Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen und Elektrolytsalzen verzichtet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55