

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D06M 13/385, C07D 233/60, 403/14, 405/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/30792 (43) Internationale Veröffentlichungsdatum: 16. November 1995 (16.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CZ95/00006 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 1995 (09.05.95) (30) Prioritätsdaten: PV 1138-94 9. Mai 1994 (09.05.94) CZ (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VÝZKUMNÝ ÚSTAV TEXTILNÍHO ZUŠLECHTOVÁNÍ [CZ/CZ]; Státní podnik, Štefánikova 770, 544 28 Dvůr Králové nad Labem (CZ). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DVORSKÝ, Drahomír [CZ/CZ]; Benešovo nábřeží 2103, 544 01 Dvůr Králové nad Labem (CZ). (74) Anwalt: STRNAD, Václav; Rychtářská 375/31, 460 14 Liberec 14 (CZ).	(81) Bestimmungsstaaten: HU, JP, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: COMPOUNDS FOR CATIONIZING TEXTILE FIBRES, PROCESS FOR PREPARING THESE COMPOUNDS, AND PROCESS FOR FINISHING TEXTILE FIBRES (54) Bezeichnung: VERBINDUNGEN ZUR KATIONISIERUNG DER TEXTILFASERGUTE, VERFAHREN ZU IHRER VORBEREITUNG UND VERFAHREN ZUR VEREDLUNG VON TEXTILFASERGUTEN (57) Abstract The invention concerns compounds of general formula (I) for cationizing textile fibres, in particular cellulose-type and protein-type materials. In general formula (I), Y is the formula group (a) or (b), X is a borine or bromine atom; n is an integer between 3 and 8; M is a cationic group derived from a heterocyclic nitrogen-containing compound chosen from a group which includes imidazole, imidazole alkyl derivatives, benzimidazole, piperazine and its alkyl derivatives, pyrazole and its alkyl derivatives, pyrazoline and its alkyl derivatives, or a mixture of these compounds; Z represents either the group (c) in which R₁ and R₂ represent hydrogen atoms, alkyls or hydroxyalkyls with between 1 and 5 carbon atoms, or alkylaryls with between 7 and 11 carbon atoms, or represents a residual cationic group from a heterocyclic nitrogen-containing compound represented by the symbol M. The proposed process for finishing textile fibres involves treating the textile material before dyeing or printing, or following finish dyeing or printing, in a water bath containing compounds of general formula (I) in quantities of 0.1-10 % of the substrate weight, at a pH level of 7-14 and a temperature of 10-200 °C, for a period of between 10 seconds and 24 hours. $\begin{array}{c} \text{Z} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{M} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n^+ \text{CH}_2 - \text{Y} \quad \text{nX}^- \quad \text{(I)} \end{array}$ $\begin{array}{c} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{X} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{(a)}$ $\begin{array}{c} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \text{(b)}$ $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ - \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array} \quad \text{(c)}$		

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen zur Kationisierung der Textilfasergute, insbesondere von zelluloseartigen und proteinartigen Materialien der allgemeinen Formel (I), wo Y die Formelgruppe (a) ist oder (b). X ist ein Chloratom oder Bromatom, n ist eine ganze Zahl von 3 bis 8, M ist ein kationischer Rest, der von einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die aus einer Gruppe ausgesucht wurde, die Imidazol, Imidazolalkylderivate, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate, Pyrazol und seine Alkylderivate, Pyrazolin und seine Alkylderivate oder ein Gemisch der angegebenen Verbindungen einbezieht, abgeleitet worden ist; Z bezeichnet entweder die Gruppe (c), R₁ und R₂ stellen Wasserstoffatome, Alkyle oder Hydroxyalkyle mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 5, Alkylaryle mit einer Kohlenstoffanzahl von 7 bis 11 vor, oder bezeichnet einen kationischen Rest einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die durch das Symbol M vorgestellt ist. Das Verfahren zur Veredlung der Textilfasergute besteht darin, dass man auf das Textilmaterial vor dem Färben oder Druck oder nach dem Ausfärben oder Druck mittels einer Wasserflotte, welche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,1 bis 10 % von dem Substratgewicht bei einem pH Flottenwert von 7 bis 14, einer Temperatur von 10 bis 200 °C und einer Zeitdauer von 10 Sekunden bis 24 Stunden enthält, wirkt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

VERBINDUNGEN ZUR KATIONISIERUNG DER TEXTILFASERGUTE, VERFAHREN ZU IHRER VORBEREITUNG UND VERFAHREN ZUR VEREDLUNG VON TEXTILFASERGUTE

Gebiet der Technik

Die Erfindung betrifft Verbindungen zur Modifizierung insbesondere zelluloseartiger und proteinartiger Fasergute durch kationische Gruppen, Verfahren zur Vorbereitung dieser Verbindungen und gleichzeitig ein Verfahren zur Veredlung der Fasergute durch diese Verbindungen, beziehungsweise eine Anwendung dieser Verbindungen bei der Kationisierung der Fasergute. Die Verbindungen sind zur Kationisierung von Polymeren welche Hydroxylgruppen enthalten, bestimmt und sind mit diesen natur und auch synthetischen Gruppen von Polymerstoffen fähig zu reagieren.

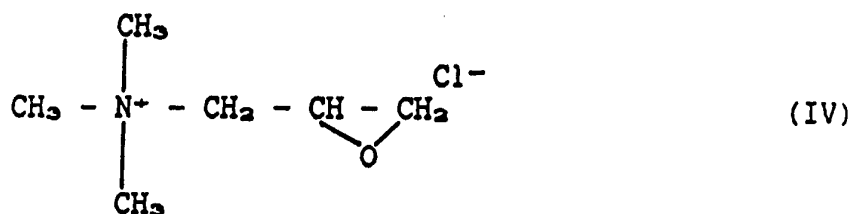
Die Kationisierverbindungen werden in einer Reihe von technologischen Vorgängen bei der Verarbeitung insbesondere von Zellulose ausgenutzt und hauptsächlich werden sie zur Erhöhung der Färbbarkeit von Textilfasern und zur Erhöhung der Farbechtheit durchgesetzt.

Bisheriger Stand der Technik

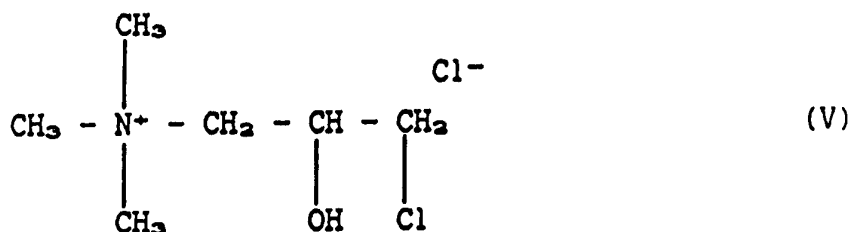
Die Modifikation der Fasergute, insbesondere der zellulosenartiger ist schon eine Reihe von Jahren ein bekanntes Gebiet der Textilveredlung und das ebenfalls unter der Bezeichnung Kationisierung der Zellulose. Es handelt sich vorwiegend um eine Verbesserung der Farbkraft von Textilmaterialien durch anionenische Farbstoffe.

Im Laufe der letzten 25 Jahre wurden verschiedene Verbindungen zur Kationisierung, vorwiegend für zelluloseartige Fasern, gefunden. Allgemein sind diese Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie in ihrer Moleküle einen quartären Stickstoffatom haben und weiter eine reaktionsfähige Gruppe, welche die Fähigkeit hat, die Alkoholgruppen -OH der Zellulosenmakromoleküle zu veräthern oder zu esterifizieren.

Zwischen den ersten wurden Verbindungen geschützt, welche durch eine Reaktion von Trimethylamin und Epichlorhydrin entstanden und das durch ein französisches Patent Nr. 2 061 533 aus dem Jahr 1969. Es handelt sich um Substanzen der Konstitution (IV),



oder (V),

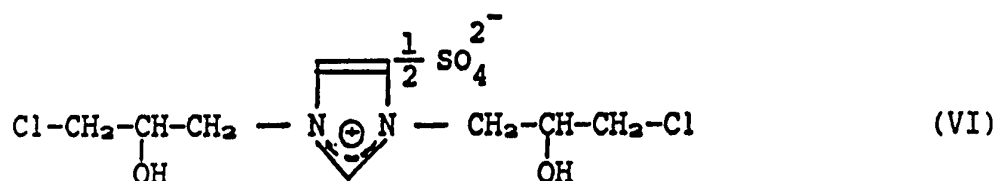


Die Modifikation dieser Zellulosefasern durch diese Verbindungen erwies sich durch eine markant verbesserte Farbkraft, insbesondere durch Reaktivfarbstoffe. Es überwogen aber die Nachteile und das insbesondere die niedrige Ausnutzung bei der eigentlichen Reaktion mit der Zellulose, eine schlechte Reproduzierbarkeit des ganzen Verfahrens in den Betriebsbedingungen und nicht zuletzt der Fischgeruch bei der Applikation der Präparate.

Beim Bestreben, die Mangel der ersten Kationisierpräparate zu beseitigen, wurde eine ganze Reihe weiterer Verbindungen geschützt und publiziert. Die meisten von ihnen unterdrückten manche angegebene Mangel der frühe-

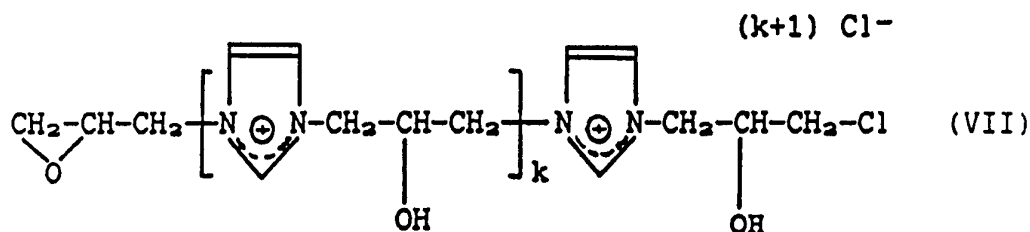
ren Präparate, aber nichteinmal diese Präparate fanden eine weitere praktische Ausnutzung.

Erst das Präparat nach der Erfindungsbeschreibung zum tschechischen AO Nr. 229 063, welches am 04.03.1981 registriert wurde, Int. Cl. D 06 P 5/22, enthielt die erste bifunktionelle Verbindung, die von Imidazol abgeleitet wurde. Die Verbindung eines solchen Typs fand eine umfangreichere Geltung, jedoch aber nicht als Präparat, welches die Farbkraft verbessert aber als Substanz, die die Zellulose netzt. Es handelt sich um die Verbindung der Formel (VI),



Der Grund eines kleineren Erfolges bei der Technologie des Färbens lag in einer niedrigen Ausnützung bei der Verbindungsreaktion mit Zellulose in den Applikationsbedingungen bei einer höheren Länge der Flotte.

Diesen Nachteil beseitigte erst die Verbindung, welche in der Erfindungsbeschreibung zu dem tschechischen AO Nr. 232 305, welche am 04.03.1982 registriert wurde, Int. Cl. C 07 D 233/60, enthalten ist. Es handelt sich um einen Stoff der Formel (VII), welcher verwandt zu der vorhergehenden Verbindung ist, welche sich aber in der Molekülgröße unterscheidet.



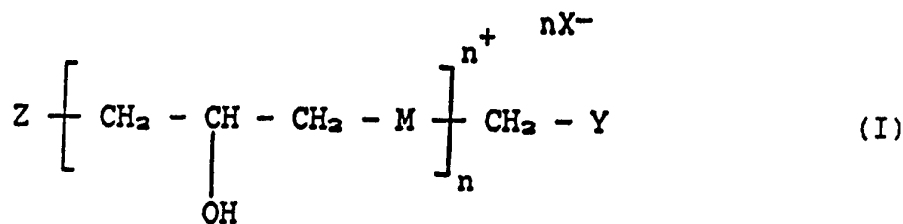
wo k eine Ganze Nummer von 2 bis 4 ist.

Trotz der unstreitigen technologischen Vorzüge hat auch diese Verbindung manche Nachteile, welche aus ihrer Konstitution und ihrer bisherigen Her-

stellungsart hervorgehen. Wie aus der allgemeinen Formel (VII) sichtbar, hat die Verbindung zwei Gruppen, welche zur Reaktion mit der Zellulose fähig sind. Kann also unter bestimmten Umständen auch ein Vernetzen der Zellulose verursachen, welches aus ausschliesslich koloristischen Gesichtspunkt her unerwünscht ist und kann durch einen verschlechterten Textiliengriff begleitet sein. Das Verfahren zur Verbindungsherstellung der allgemeinen Formel (VII) besteht in der Wirkung von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin auf die äthylalkoholische Lösung des Imidazols. Diese Reaktion ist mit der Entstehung der unerwünschten Nebenprodukte verbunden, welche man mühsam aus der Reaktionsmischung so entfernen muss, dass die Produkteigenschaften nicht ungünstig aus dem toxiologischen Standpunkt her, beeinflusst werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) kann man ähnlich wie beim Färben von zelluloseartigen Material und auch zur Färbungsstabilisierung und das auch der Wolle und echter Seide, benutzen.

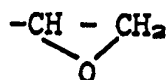
Wesen der Erfindung

Alle angegebene Nachteile werden ganz von den neu zubereiteten erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) behoben

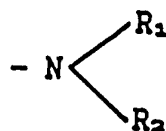


wo Y die Formelgruppe $-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - X$ ist

oder



- X ist ein Chlor oder Bromatom,
- n ist eine Ganze Nummer von 3 bis 8
- M ist ein kationischer Rest, welcher von einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung abgeleitet ist, die aus einer Gruppe, die Imidazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate, Pyrazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 oder ein Gemisch der angegebenen Verbindungen einbezieht, ausgesucht wurde und
- Z kennzeichnet entweder die Gruppe



- R₁ und R₂ stellen Wasserstoffatome, Alkyle oder Hydroxyalkyle mit einer Kohlenstoffanzahl 1 bis 5, Alkylaryle mit einer Kohlenstoffanzahl 7 bis 11 vor oder bezeichnen einen kationischen Rest der heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, welche durch das Symbol M vorgestellt wurde.

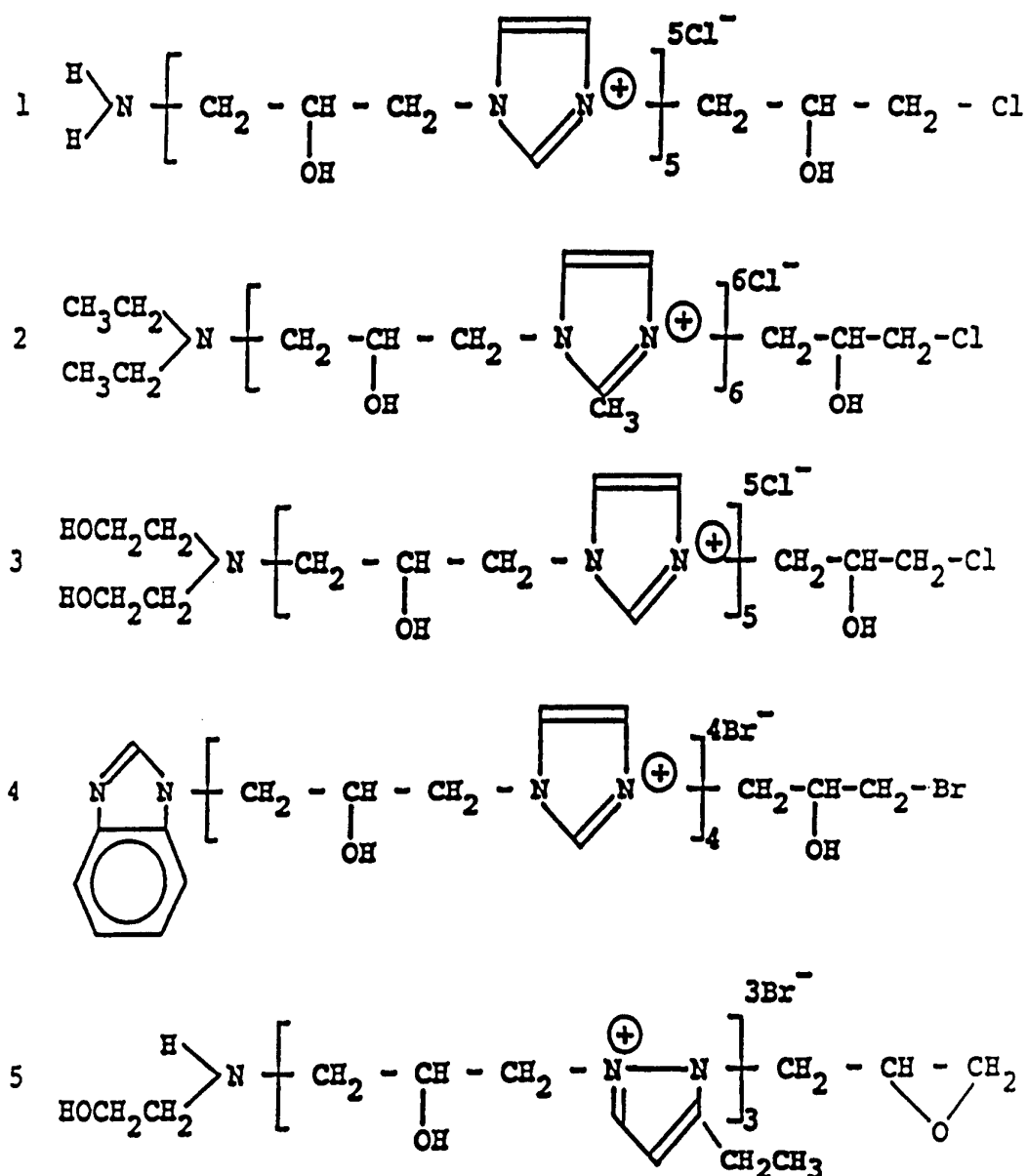
Es handelt sich um Verbindungen, die an die ursprüngliche bifunktionelle Substanz der Formel (VI) anbinden und ebenfalls an die Substanz der Formel (VII), von welcher sie sich insbesondere durch vorteilhaftere Applikationseigenschaften unterscheiden, welche dadurch gegeben sind, dass sie nur eine reaktionsfähige Gruppe mit Zellulose, eventuell mit weiteren Fasersubstraten, haben.

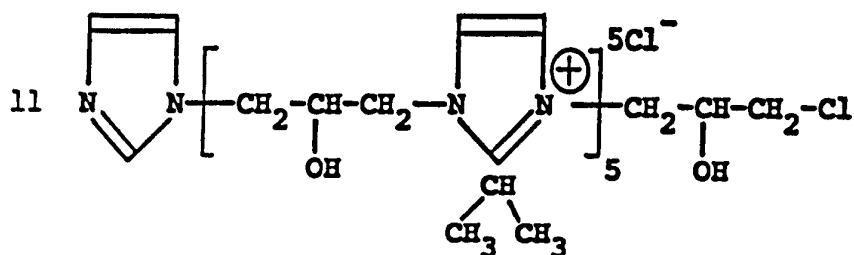
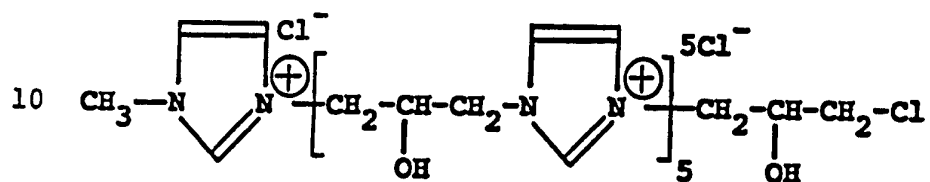
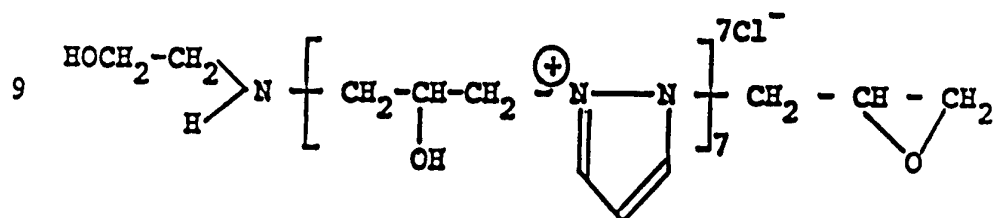
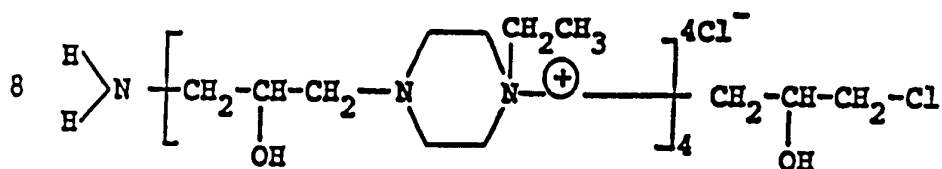
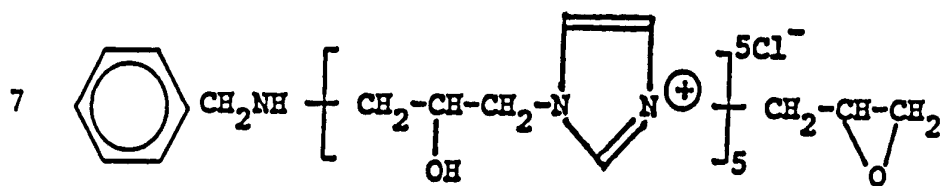
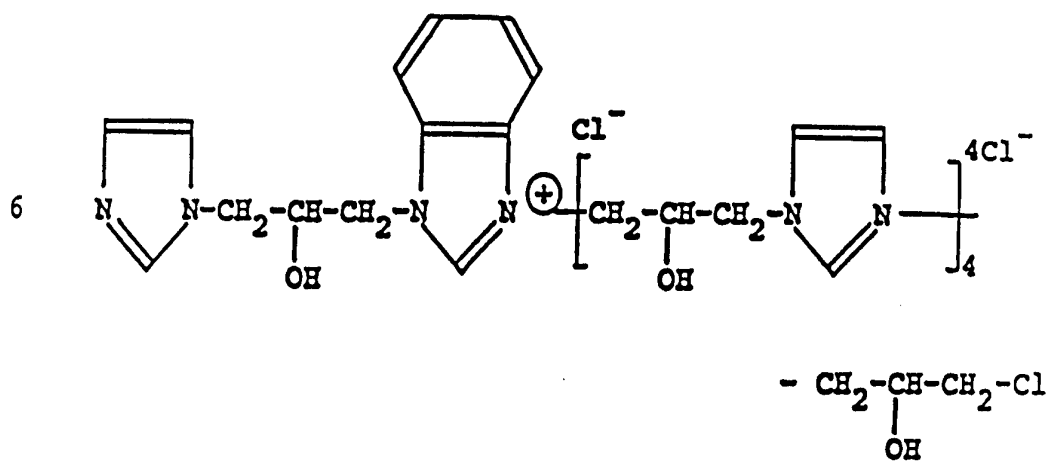
Die günstigste Applikationseigenschaft hat das Präparat mit vier bis sechs verbundenen heterozyklischen Kernen. Die Reaktion bei der Verbindungsvorbereitung ist aber schwierig lenkbar nur zum Vorteil des Präparates mit vier bis

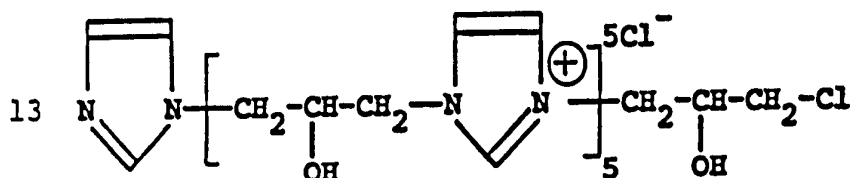
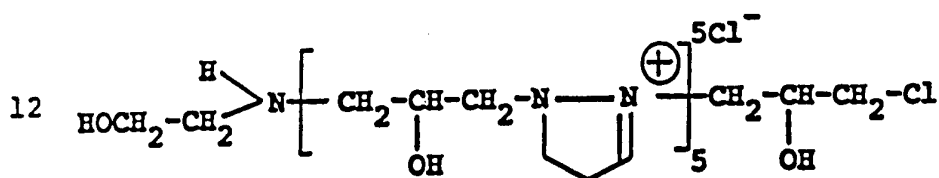
sechs verbundenen heterozyklischen Kernen und in dem Reaktionsgemisch bei der eigentlichen Reaktion entstehen also dringend und existieren als Nebenprodukte auch Moleküle mit einem höheren und auch niedrigeren Aggregationsgrad.

In der folgenden Tabelle sind Verbindungsbeispiele angegeben, die von der allgemeinen Formel (I) abgeleitet sind. Diese Beispiele der Verbindungen Nummer 1 bis 13 kommen insbesondere bei einer praktischen Applikation der erfindungsgemässen Lösung in Frage.

TABELLE







Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) reagieren gleich wie alle kationische Präparate mit Alkoholgruppen der Makromoleküle in einem alkalischen Medium und das mit alkoholischen Gruppen der natürlichen und auch synthetischen Polymerstoffen, insbesondere aber mit den Makromolekülen der Zellulose, Wolle und echter Seide. Die erfindungsgemässen Verbindungen reagieren dabei mit zelluloseartigen und auch proteinartigen Fasern im Vergleich mit den vorhergehenden Substanzentyp, welcher durch die Formel (VII) charakterisiert ist, leichter. Man kann also ein gleiches Ergebnis bei gemäßigten Bedingungen erreichen. Ähnlich wie die früheren kationischen Präparate kann man die erfindungsgemässen Verbindungen vor dem eigenen Färben oder nach dem Färben, beziehungsweise vor dem Druck oder nach dem durchgeführten Druck, benutzen. Die Verbindungen kann man ebenfalls auch für eine Stabilisierung der Ausfärbung und der Drucke von zelluloseartigen und proteinartigen Fasern, besonders von Wolle und echter Seide bei Benutzung von anionischen Farbstoffen, insbesondere von Direktfarbstoffen, reaktiven, metallkomplexen und sauren Farbstoffen, benutzen. Stabilisieren kann man aus der langen Flotte durch Klotzverfahren mit folgender Ablagerung, Dämpfung oder blossen Eintrocknung.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann man durch eine Reaktion von 1-Chlor-2,3 Epoxypentan oder 1-Brom-2,3 Epoxypentan und einer stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, die aus der Gruppe, welche Imidazol

und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate mit der Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazol und seine Alkylderivate mit der Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 oder Gemische der angegebenen Verbindungen in einem Molarverhältnis $n+1:n$, enthält, vorbereiten, wo n eine Ganze Zahl von 3 bis 8 ist, im Medium eines organischen Lösungsmittels, welches wenigstens eine Ausgangssubstanz der Reaktionsmischung auflöst, bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C und einer folgender Reaktion des entstandenen Zwischenproduktes im wässrigen Medium entweder mit Ammoniak, Alkylamine, Hydroxyalkylamine, Arylamine oder mit einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die aus der Gruppe welche Imidazol, Alkylderivate von Imidazol mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 einbezieht oder mit dem Gemisch der angegebenen Verbindungen, ausgesucht wurde.

Die primäre Reaktion kann selbstverständlich auch bei Benutzung des Gemisches 1-Chlor- 2,3 Epoxypropan und 1-Brom-2,3 Epoxypropan mit wenigstens einem Produkt der stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, der höher spezifiziert ist, ablaufen.

So kann gleichfalls die folgende Reaktion des entstandenen Zwischenproduktes im wässrigen Medium bei Benutzung von wenigstens einer Substanz wie es Ammoniak, Alkylamine, Hydroxyalkylamine, Arylamine sind, ablaufen und das bei einer gleichzeitigen Benutzung von wenigstens einer Substanz wie es Imidazol und seine Alkylderivate, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate, Pyrazol und seine Alkylderivate, Pyrazolin und seine Alkylderivate sind.

Das benutzte organische Lösemittel löst wenigstens eine Ausgangskomponente des Reaktionsgemisches. Zur Erfüllung dieser Forderung ist das organi-

sche Lösemittel aus einer Gruppe ausgesucht, die niedere Alkohole mit der Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Polyfunktionsalkohole mit einer Kohlenstoffanzahl von 2 bis 10, Azeton, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffanzahl von 6 bis 9, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 5, enthält. Die angegebenen Gruppen der organischen Lösemittel kann man einzeln oder im Gemisch applizieren.

Die Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist in dem ersten Fall durch 1-Chlor-2,3-Epoxypropan und im zweiten Fall durch 1-Brom-2,3-Epoxypropan vorgestellt.

Die Verbindung der allgemeinen Formel (III) ist im ersten Fall durch aliphatische Amine mit einer Kohlenstoffanzahl 1 bis 5, im zweiten Fall durch Hydroxyamine mit einer Kohlenstoffanzahl 1 bis 5, im dritten Fall durch Arylamine mit einer Kohlenstoffanzahl 7 bis 11 und im vierten Fall durch Ammoniak vorgestellt.

Die Verbindung Nummer 2 aus der Verbindungstabelle kann man beispielsweise durch eine Reaktion von 6 Mol 2-Methylimidazol mit 7 Mol 1-Chlor-2,3-Epoxypropan in einem Diäthylenglykolmedium und einer folgenden Reaktion mit 1 Mol Diäthanolamin im Gemisch mit Wasser, vorbereiten. Die Verbindung Nummer 4 aus der Verbindungstabelle wird beispielsweise durch die Reaktion von 4 Mol Imidazol mit 5 Mol 1-Brom-2,3-Epoxypropan in einem Toluolmedium und einer folgenden Reaktion mit der Wasserlösung des Benzimidazols vorbereitet. Das organische Lösungsmittel wird am Ende der Reaktion abdestilliert.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind zur Veredlung der Textilfasergute, welche insbesondere zelluloseartige und proteinartige Fasern einbezieht, bestimmt. Die Art der Veredlung von Textilmaterialien besteht darin, dass man auf diese Materialien mittels einer Wasserflotte, die die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthält in einer Menge von 0,1 bis 10 Prozent, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials und das bei einem Wert der pH-

Flotte im Bereich von 7 bis 14, einer Temperatur von 10 bis 200 °C und in einem Zeitraum von 10 Sekunden bis 24 Stunden, wirkt.

Zur Reaktion von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Zellulose kommt es schon bei Temperaturen über 0 °C und das auch aus langen Flotten, aus welchen sie sich fast ganz auf die Faser ausziehen, wobei man die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur und Alkalität der Flotte erhöhen kann. Bei einem Vergleich mit früheren bekannten Präparaten reagieren die erfindungsgemässen Verbindungen zur Kationisierung auch in Flotten mit niedrigerer Alkalität. Zur Reaktion genügen, nach Temperaturabhängigkeit, 20 bis 100 Minuten. Als günstigsten Temperaturbereich kann man aber die 40 bis 60 °C ansehen.

Bei einer Applikation an den üblichen Veredlungsvorrichtungen, die mit einer langen Flotte arbeiten, wie es die Jigger, hydrodynamische Färbemaschinen, Färbeapparate mit Flottenzirkulation und andere Vorrichtungen sind, werden die erfindungsgemässen Verbindungen durch einen sehr hohen Ausnutzungsgrad gekennzeichnet, was eben ein Übertreffen aller bisher bekannten Verbindungen zur Kationisierung bedeutet.

Eine Begründung hat die Kationisierung durch die erfindungsgemässen Verbindungen nicht nur für das Aufziehfärbeverfahren aber auch für ein halbkontinuierliches und kontinuierliches Verfahren, wo sie bedeutend die Farbstoffausnutzung erhöht.

Bei den Klotzverfahren kann man die besten Ergebnisse bei einer Farbstofffixierung durch blosses Eintrocknen in einem Temperaturintervall von 100 bis 130 °C erreichen.

Als Flottenbestandteil zur Kationisierung der zellulosenartigen Materiale geltet immer ein Alkali oder ein Stoff, der das Alkali lockert. Die Kationisierung der zelluloseartigen Fasern wird in der Regel bei einer pH-Flotte von 12,5 bis 14 durchgeführt. Die so modifizierten zellulosenartige Fasern kann man im Prinzip

mit allen anionischen Farbstoffen färben. Vorteilhaft kann man mit Reaktivfarbstoffen färben, denn zu einer vollständigen Farbstoffaufnahme aus der Flotte ist es nicht nötig Salz zu dosieren, die wie bekannt bei konventionellen Färbemethoden beträchtlich die Umwelt belastet. Zum Beispiel bei der konventionellen Aufziehweise ist es nötig 50 bis 100 Gewichtsprozent vom Substratgewicht des Natriumchlorid oder Natriumsulfat zu dosieren. Noch dazu ist die Farbstoffausnutzung mit der Verwendung des erfindungsgemässen Präparats fast vollständig, also kann man so einer Verschmutzung der Abwässer durch farbige Substanzen, also durch das Farbstoffhydrolysat, zuvorkommen.

Eine weitere bedeutende Farbstoffgruppe zur Färbung von kationisierten zelluloseartigen Fasern durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), bilden die metallkomplexartigen Farbstoffe und das mit den solubilisierenden Gruppen und auch ohne ihnen. Diese Farbstoffe weisen an den Zellulosefasern, die durch die erfindungsgemässen Verbindungen kationisiert wurden, eine ausgezeichnete Lichtbeständigkeit und gute Nassechtheit auf. Besonders vorteilhaft ist dann ein Vorgang der Kationisierung vor dem Färben durch eine beliebige Gruppe von anionischen Farbstoffen, wenn das gefärbte Material tote und unreife Baumwolle enthält.

Die Kationisierung der Proteinfasern verläuft in einem schwach alkalischen bis neutralen Medium, was einer pH-Flotte von 7 bis 8 entspricht, bei Temperaturen von 80 bis 100 °C bei der Flottenapplikation oder bei einem blossen Eintrocknen bei Temperaturen von 100 bis 130 °C.

Allgemein kann man feststellen, dass die erfindungsgemässen Präparate die Farbkraft von Textilmaterialien durch anionische Farbstoffe und die Beständigkeit dieser Ausfärbung verbessern, die Färbezeit verkürzen und ein Färben mit einer niedrigeren Konzentration des Farbstoffes in der Flotte ermöglichen, denn es wird mehr Farbstoff im gefärbten Material fixiert. Gleichfalls verbessern sie die Druckqualität. Sie sind ebenso benutzbar nach dem Färben und dem

durchgeführten Druck zur Stabilisierung der Ausfärbung und der Drucke an Textilmaterialien, welche insbesondere durch anionische Farbstoffe durchgeführt werden. Die erfindungsgemässen Präparate verursachen keine Vernetzung und ermöglichen eine wenigstens fünfundneunzigprozentige Farbstoffausnutzung aus der Flotte, was den Vorteil hat, dass in die Abwässer ein Minimum der chemischen Stoffe kommt. Auf Grund der Modifikation von Zellulosefasern durch die erfindungsgemässen Verbindungen ist es möglich diese Materiale auch mit Farbstoffen, die ausschliesslich zur Färbung von Wolle oder Polyamidfasern bestimmt sind, zu färben.

Die Kationisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann auch zu verschiedenen Methoden von Effektfärben so benutzt werden, dass ein Teil des gefärbten Substrats kationisiert wird und ein Teil nicht. So kann man beim Färben verschiedene Farbdichten oder Farbtöne, die vom Grad der Kationisierung abhängig sind, erreichen. Dieses Prinzip kann man zum Beispiel zu einem Differenzialfärben von Wollgarnen ausnutzen, d.h. die Erreichung von Melangeeffekten bei einer Färbungsoperation. An einem Wollsubstrat kann man verschiedene Grade der Kationisierung einschliesslich der Benutzung von einem ungebleichten Material bei einer nachfolgender Färbung ohne durchgeführter Kationisierung oder mit einer Benutzung des Materials mit einem Grundfarbton, welcher bei der nachfolgender Färbungsoperation des ganzen Substrats überdeckt wird, applizieren.

Beispiele der Erfindungsdurchführung

Beispiel 1

Im Duplikator, der mit einem Mischer ausgestattet ist, werden in 100 l Ethylalkohol 92,3 kg Imidazol aufgelöst. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und im Zeitraum von 180 Minuten werden nach und nach 157,7 kg 1-Chlor- 2,3 Epoxypropan zugegeben. Die Temperatur wird durch Kühlung gehalten. Nach Zugabe des sämtlichen 1-Chlor- 2,3 Epoxypropan belässt man das Gemisch noch weitere 30 Minuten zum reagieren bei gleicher Temperatur und folgend wird im Laufe von 30 Minuten eine Lösung von 29,4 kg Diethanolamin in 120 l Wasser zugegeben.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf 90 °C erhöht und diese Temperatur wird weitere 120 Minuten erhalten. Das Gemisch lässt man abkühlen.

Dieses Reaktionsgemisch enthält 50 % des Wirkungsstoffes, vorwiegend der Verbindung Nummer 3 aus der Tabelle der erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Diese Verbindung wird vor dem Färben des aufgewickelten Baumwollgarns auf perforierten Hülsen benutzt, und welches üblicherweise gleichzeitig mit dem Bleichen vorbehandelt wird und nach dem Auswaschen wird es bei einer Länge der Flotte von 1 : 10 in einer Flotte, die 3 % der Verbindung Nr. 3 aus der Tabelle der Verbindungen und 1,5 % Natriumhydroxyd enthält, verarbeitet. Das Garn wird durch diese Flotte an dem Zirkulationsfärbeapparat so behandelt, dass bei der Temperatur von 50 °C erst die angegebene Kationisierungsverbindung zugegeben wird und nach 10 Minuten wird allmählich der verdünnte Natriumhydroxyd zugegeben. Bei einer gleichen Temperatur wird das Material weitere 45 Minuten von der Laugezugabe an behandelt. Es folgt das Wa-

schen mit kaltem Wasser, die Neutralisierung auf einen pH Wert von 6,5 bis 7 durch Essigsäure und wieder das Waschen. Folgend wird das Garn durch einen 2 % Farbstoff Reaktivblau Nummer C. I. 4, gefärbt. Der Beginn des Färbens ist bei 30 °C, die Temperatur erhöht sich im Laufe von 30 Minuten auf 90 °C und bei dieser Temperatur wird 15 Minuten gefärbt. Dabei zieht der Farbstoff völlig auf das Färbungsmaterial auf. In die Farbflotte wird ein anionaktives Waschpräparat, z.B. Laurylsulfat in einer Menge von 0,5 g.l⁻¹ zugegeben. In dieser Flotte wird das Garn bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C behandelt, wobei die Ausfärbung durch das Waschen mit heissen und kalten Wasser beendet wird.

Die endgültige Ausfärbung ist durch eine hohe Farbstoffausnutzung, sehr gute Beständigkeiten gekennzeichnet, das ausgefärbte Garn hat einen weichen geschmeidigen Griff, was eben bedeutet, dass ein weiteres Verarbeiten der Garne erleichtert wird.

Beispiel 2

Im Duplikator nach dem Beispiel 1 wird der erste Teil der Reaktion gleich mit dem Beispiel 1 geführt. Statt der wässrigen Lösung von Diethanolamin werden in der zweiten Reaktionsphase 150 l wässriger Lösung, die 4,76 kg NH enthält, dosiert. Die Reaktion läuft bei gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 ab.

Das Reaktionsgemisch enthält 50 % des Wirkungsstoffes, vorwiegend Verbindungen der Formel Nr. 1 aus der Tabelle der Verbindungen.

An der Haspelkufe wird eine Wirkware so aus dem Gemisch 80 % Baumwolle und 20 % Viskose-Zellwolle behandelt, dass zuerst das übliche Einstadiumsbleichen mit Kochprozess durchgeführt wird und nach dem Waschen wird die Wirkware in einer Flotte, die 4 % der höher angegebenen Verbindung der Formel Nr. 1 aus der Tabelle und 2 % Natriumhydroxyd enthält, kationisiert. Die Wirkware wird bei einer Temperatur von 50°C behandelt, in die Flotte wird zuerst das

kationisierende Präparat dosiert und nach 20 Minuten wird nach und nach eine verdünnte Lösung des Natriumhydroxyds zugegeben. Nach Zugabe von Natriumhydroxyd wird die Wirkware in der Flotte bei nichtveränderter Temperatur noch 60 Minuten behandelt. Nach dem Waschen und Neutralisierung folgt das Färben durch das Reaktivgrün Nr. C. I. 8 in einer Sättigung von 3,5 %. Das Färben beginnt bei 30 °C, die Temperatur erhöht sich im Laufe von 45 Minuten auf 90°C und bei dieser Temperatur wird noch weitere 30 Minuten gefärbt. Nach dieser Zeit wird in die Flotte Laurylsulfat in einer Menge von 0,5 g.l⁻¹ zugegeben. In dieser Flotte wird die Wirkware noch 15 Minuten behandelt und die Ausfärbung wird durch kurzes Waschen mit allmählicher Abkühlung der Flotte durch Zufluss von kaltem Wasser beendet.

Die Wirkware ist durch eine hohe Farbechtheit, ein gleichmässiges farbiges abdecken beider Gemischkomponenten gekennzeichnet, wobei die Schrumpffähigkeit des Materials im Vergleich zur baumwollener Verarbeitung unterdrückt ist. Beim Färben wurde vollkommen der Farbstoff ausgenutzt und die Abwässer wurden praktisch überhaupt nicht verunreinigt.

Beispiel 3

In den Duplikator nach Beispiel 1 werden 100 kg Izopropanol dosiert. Weiter wird die Reaktion auf gleicher Art und Weise nach dem Beispiel 1 geführt.

An einer Strangfärbeanlage wird bei einer Länge der Flotte von 1 : 10 der konventionellen Art in der Flotte, die 3 % des Reaktivfarbstoffes enthält ein Gewebe aus baumwollenen und texturierten Polyesterfasern ausgefärbt. Am Foulard wird die Flotte, welche 30 g.l⁻¹ der Verbindung Nr.3 aus der Tabelle der Verbindungen und 15 g.l⁻¹ Natriumhydroxyd enthält, getränkt. Nach dem Foularddurchgang wickelt sich die Textilie auf, der Wickel schützt sich vor der Abtrocknung z.B. durch eine Folie und bei einer ununterbrochenen Drehung lässt man

sie 8 Stunden ablagern. Es folgt das Waschen und Neutralisierung durch eine Essigsäure an der Strangwaschmaschine und als letztes eine Behandlung in der Flotte, welche 0,5 g.l⁻¹ des waschanionaktiven Präparats enthält.

Die Endausfärbung hat eine hohe Beständigkeit, ein so ausgerüstetes Gewebe weist günstige Eigenschaften von der Hinsicht des Griffes auf, hat eine herabgesetzte Neigung zur Pillbildung, weist eine herabgesetzte elektrostatische Aufladung auf und hat eine verbesserte Hydrophylität.

Beispiel 4

In einer Glasapparatur, die mit einem Mischer versehen ist, wird in 200 g Azeton 193,9 g Imidazol aufgelöst. Die Lösung wird auf 40 °C erwärmt und im Laufe von 120 Minuten wird allmählich bei einer stetigen Temperaturerhaltung 396,1 g 1-Chlor-2,3 Epoxypentan dosiert. Folgendermassen werden 350 g Wasser zugegeben, das Gemisch wird auf 95 °C erwärmt und im Laufe von 45 Minuten werden 51,3 g Benzylamin zugegeben. Die Temperatur von 95 °C wird weitere 60 Minuten erhalten.

Das Reaktionsgemisch enthält 50 % der Aktivsubstanz, überwiegend der Verbindung Nr. 7 aus der Tabelle der erfindungsgemässen Verbindungen.

Das Wollgewebe wird nach der Ausfärbung durch die übliche Technologie mit dem Farbstoff Aziditätsblau Nr. C.I. 78 auf eine Sättigung von 1,2 % bei einer Temperatur von 25 °C in einem Zeitraum von 25 °C in einer Flotte, die 2,5 % der Verbindung Nr. 7 aus der Tabelle der Verbindungen enthält, stabilisiert, wobei das angegebene Flottenprozent auf das Textiliengewicht bezogen ist. Als Ergebnis der Stabilisierung giltet eine erhöhte Wasserechtheit und Schweißechtheit. Der Einlassungswert auf das Wollmaterial verbesserte sich um ein Grad.

Beispiel 5

In einem Glaskolben, der mit einem Mischer und Rückflusskühler versehen ist, werden 114 g N-Äthylpiperazin mit 100 g Äthylalkohol vermischt. Das Gemisch wird auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird langsam im Laufe von 120 Minuten 115 g 1-Chlor-2,3 Epoxypentan dosiert. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung im Abstand von 50 bis 55 °C erhalten. Nach der Zugabe der ganzen Menge von 1-Chlor-2,3 Epoxypentan belässt man das Gemisch noch 30 Minuten zur Nachreagierung und nach dieser Zeit wird im Laufe von 20 Minuten 172 g 25 % Lösung NH und 50 g Wasser zugegeben.

Das Reaktionsgemisch enthält 57,6 % der Aktivsubstanz, überwiegend Verbindungen Nr. 8 aus der Tabelle der Verbindungen.

Mittels der Flotte die 2 % vom Gewicht des Verbindungssubstrats Nr. 8 von der Tabelle der Verbindungen enthält, wird ein Baumwollgewebe, dass durch die übliche Technologie auf dem Jigger durch den Farbstoff gerades Blau Nr. C.I. 106 gefärbt wurde, stabilisiert in einer Sättigung von 2 % und gewaschen worden ist aus dem Grund einer Entfernung des oberflächlich haftenden Farbstoffes. Die Stabilisierung wird bei einer Temperatur von 30 °C und im Zeitraum von 30 Minuten durchgeführt, wonach die Textilie getrocknet wird. Eine erhöhte Wasserbeständigkeit und Waschechtheit ist das Ergebnis der Stabilisierung.

Beispiel 6

Auf einer hydrodynamischen Färbeanlage werden bei einer Länge der Flotte 1 : 10 im Zeitraum von 10 Minuten bei einer Temperatur von 40 °C 50 kg Baumwollwirkware in einer Flotte, die 1 250 g der Verbindung Nr. 9 von der Tabelle der Verbindungen enthält, verarbeitet. In diesem Zeitraum werden im

Laufe von 10 Minuten nach und nach 1 000 g NaOH, welcher in 20 Liter Wasser aufgelöst ist, dosiert.

Die Wirkware wird bei einer gleichen Temperatur weitere 30 Minuten verarbeitet. Es folgt das Waschen in der Dauer von 5 Minuten im Wasser 40 °C warm und eine Neutralisierung in einer Flotte, die 1 ml.l⁻¹ Essigsäure enthält und das bei einer Temperatur von 30 °C und einer Dauer von 10 Minuten.

Ferner wird eine neue Flotte, in welche nach und nach im Laufe von 10 Minuten 1 050 g reaktiven Violeti Nr. C.I.1, dosiert werden, vorbereitet, wobei sich die Temperatur durch den Gradient 1,5 °C.min⁻¹ auf 80 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wird im Laufe von 5 Minuten 3 g.l⁻¹ Na₂CO₃ und 1 g.l⁻¹ NaOH dosiert. In dieser Flotte wird die Wirkware noch 30 Minuten behandelt. Die Flottentemperatur erhöht sich in dieser Zeit auf 95 °C. Bei dieser Temperatur wird noch 10 Minuten gefärbt. Die Flotte wird im Laufe von 15 Minuten durch Zugabe von sauberen Wasser auf 20 °C abgekühlt.

Die endgültige tiefe Ausfärbung hat eine Wasserbeständigkeit 4-5/4-5/5 und eine Waschechtheit bei 60 °C 4-5/4-5/4-5.

Im Laufe des Färbens wurde der Farbstoff aus der Flotte ganz erschöpft und es fiel die Seifenbehandlung, die üblich bei den gewöhnlichen Färbeverfahren durch Reaktivfarbstoffe ist, ab.

Die Farbdichte war doppelt im Vergleich mit dem konventionellen Färbeverfahren.

Die benutzte Verbindung Nummer 9 aus der Verbindungstabelle entstand durch die Reaktion von 2-Pyrazolin, 1-Chlor-2,3-Epoxypropan, 2-Amino-äthylalkohol und NaOH.

Beispiel 7

Das Leinengewebe wird am Foulard durch eine Flotte, die 18 g.l⁻¹ der Ver-

bindung Nr. 6 aus der Tabelle der Verbindungen und 2 g.l¹ NaOH enthält, getränkt. Das Gewebe wird auf 80 % abgequetscht und durch den Hotfluedurchgang bei 130 °C getrocknet. Es folgt das Auswaschen mit Wasser durch den Rollenkufendurchgang und ein Trocknen an dem Rundtrockner.

Folgendermassen wird das Gewebe so gefärbt, dass es am Foulard durch eine Flotte, die 40 g.l¹ reaktiver Schwärze Nr. 1. 5 und 7 g.l¹ NaOH bei einer Quetschung von 80 % enthält, getränkt wird. Das Gewebe wird auf ein Grossdurchmessergestell aufgewickelt und bei einer stetigen Drehung lässt man es 4 Stunden ablagern. Folgend wird es mit Wasser ausgewaschen durch den Rollenkufendurchgang.

Die endgültige schwarze Ausfärbung hat eine Wasserbeständigkeit 5/4-5/5 und eine Waschechtheit bei 60 °C 4-5/4-5/4-5. Im Laufe des Färbens wurde der Farbstoff ganz ausgenutzt.

Die Verbindung Nummer 6 aus der Verbindungstabelle wurde durch eine Reaktion von 4 Mol Imidazol, 1 Mol Benzimidazol, 6 Mol 1-Chlor-2,3-Epoxypropan in einem Athylalkoholmedium und folgend noch durch eine Reaktion mit 1 Mol Imidazol, welcher im Wasser aufgelöst ist, erzeugt.

Beispiel 8

Das Wollgewebe wird nach der üblichen Vorbehandlung und Trocknung am Foulard durch eine Flotte, die 20 g.l¹ der Verbindung Nr. 3 aus der Tabelle der Verbindungen und 10 g.l¹ NaHCO₃ enthält, getränkt. Die Flottentemperatur ist 20°C, die Abquetschung 80 %. Es folgt das Trocknen bei einer Temperatur von 110 °C am Trockenspannrahmen, das Waschen und Färben an der Färbehäpel. Es wurde der Farbstoff Aziditätsblau Nr. C.I. 15,3 % benutzt. Der Anfang des Färbens ist bei 30 °C, gemeinsam mit dem Farbstoff wird 1,5% des Ammoniumsulfates dosiert. Die Temperatur des Färbens wird im Laufe von 30 Minuten zum

kochen erhöht und beim kochen wird noch 30 Minuten gefärbt.

Die tiefe blaue Ausfärbung hat eine Waschechtheit bei 40 °C 5-4/5-4/5-4, und eine Wasserbeständigkeit 5/5-4/5-4.

Beispiel 9

In einem Glaskolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Mischer und Thermometer versehen ist, werden in 200 g Isopropylalkohol 110,2 g 2(1-Methylethyl)-1H Imidazol vermischt. Nach Erwärmung auf 50 °C wird langsam im Laufe von 60 Minuten 111 g 1-Chlor-2,3-Epoxypropan zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlung im Bereich 50 ± 2 °C erhalten wird. Nach der Dosierung von 1-Chlor-2,3-Epoxypropan belässt man das Gemisch bei 50 °C noch 30 Minuten reagieren und im Laufe von 15 Minuten werden 13,6 g Imidazol und 35 g H₂O zugegeben. Die Temperatur wird auf 60 °C erhöht und das Gemisch lässt man weitere 30 Minuten reagieren.

Das Reaktionsprodukt enthält 49,8 % der Verbindung Nummer 11 aus der Verbindungstabelle.

Beispiel 10

Im Duplikator gemäss Beispiel 1 wird die Reaktion gleich geführt bis zu dem Augenblick, wo anstatt 9,4 kg Diethanolamin 23 kg 1-Methylimidazol und 113,6 Liter Wasser zugegeben werden. Der Reaktionsdurchlauf wird weiter gleich wie beim Beispiel 1 gewählt.

Das endgültige Reaktionsgemisch enthält 50 % des Wirkungsstoffes, vorwiegend der Verbindung Nummer 10 aus der Verbindungstabelle.

Beispiel 11

In dem Glaskolben, der mit einem Rückflußkühler, Mischer und Thermometer versehen ist, werden in 100 g Ethylalkohol 96,1 g 3-Ethylpyrazol vermischt. Das Gemisch wird auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur werden langsam 180,3 g 1-Brom-2,3-Epoxypropan zugegeben. Die Dosierungszeit beträgt 90 Minuten, und weitere 30 Minuten beläßt man das Gemisch zur Nachreagierung. Folgendermaßen werden 20,4 g Monoethanolamin und 50 g Wasser dosiert, die Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf 80 °C erhöht und auf dieser Höhe wird sie 60 Minuten erhalten. Das Gemisch beläßt man spontan auf 25 °C abkühlen und bei dieser Temperatur werden 13,3 g NaOH, welche in 50 g Wasser aufgelöst werden, dosiert.

Das Reaktionsgemisch enthält 60,8 % der Aktivsubstanz, überwiegend Verbindungen Nummer 5 aus der Verbindungstabelle.

Beispiel 12

In einem Glaskolben, der mit einem Mischer, Rückflußkühler und Thermometer versehen ist, werden in 90 g Izopropanol 70,1 g 2-Pyrazolin vermischt. Das Gemisch wird auf 55 °C erwärmt und bei dieser Temperatur werden im Laufe von 120 Minuten 111 g 1-Chlor-2,3-Epoxypropan dosiert. Nach Zugabe der ganzen Menge von 1-Chlor-2,3-Epoxypropan wird die Temperatur auf 80 °C erwärmt, das Reaktionsgemisch beläßt man noch 60 Minuten zur Nachreagierung, wobei man bei der gleichen Temperatur 12,2 g 2-Aminoethanol und 110 g Wasser dosiert im Zeitraum von 30 Minuten. Das Gemisch beläßt man bei einer gleichen Temperatur noch weitere 60 Minuten reagieren.

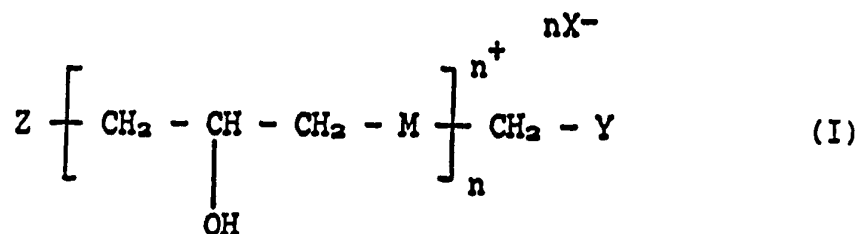
Das Reaktionsprodukt enthält 49,1 % der Verbindung Nummer 12 aus der Verbindungstabelle.

Beispiel 13

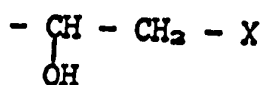
Im Duplikator gemäss Beispiel 1 wird die Reaktion gleichartig durchgeführt bis zu dem Zeitpunkt, wo die wässrige Lösung von Diethanolamin zugegeben wird. Anstatt 29,4 kg Diethanolamin werden 14,7 kg Diethanolamin und 11,3 kg Imidazol dosiert. Resultat der Reaktion ist ein Produkt, dass Verbindungen Nummer 3 und 13 aus der Verbindungstabelle enthält.

Patentansprüche

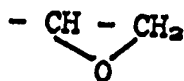
1. Verbindungen zur Kationisierung der Textilfasergute, insbesondere von zelluloseartigen und proteinartigen Materialien der allgemeinen Formel (I),



wo Y die Formelgruppe



ist oder



- X ist ein Chloratom oder Bromatom
- n ist eine ganze Zahl von 3 bis 8
- M ist ein kationischer Rest, der von einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die aus der Gruppe ausgesucht wurde, die Imidazol, Imidazolalkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 oder ein Gemisch der angegebenen Verbindungen einbezieht, abgeleitet worden ist.

Z bezeichnet entweder die Gruppe $-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{matrix}$

R_1 und R_2 stellen Wasserstoffatome, Alkyle oder Hydroxyalkyle mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 5, Alkylaryle mit einer Kohlenstoffanzahl von 7 bis 11 vor,

oder sie bezeichnet einen kationischen Rest einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die durch das Symbol M vorgestellt ist.

2. Verfahren zur Vorbereitung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst in einem wasserfreiem Medium bei Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels, dass wenigstens ein Ausgangsbestandteil des Reaktionsgemisches auflöst, die Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wo X ein Chloratom oder Bromatom ist, mit einer heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die aus einer Gruppe ausgesucht wurde, die Imidazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 oder Gemische der angegebenen Verbindungen einbezieht in einem Molarverhältnis der reagierenden Substanzen $n + 1 : n$, wo n eine ganze Zahl von 3 bis 8 ist, bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C, worauf man auf den entstehenden Zwischenprodukt mittels einer entweder wässrigen Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) wirkt,



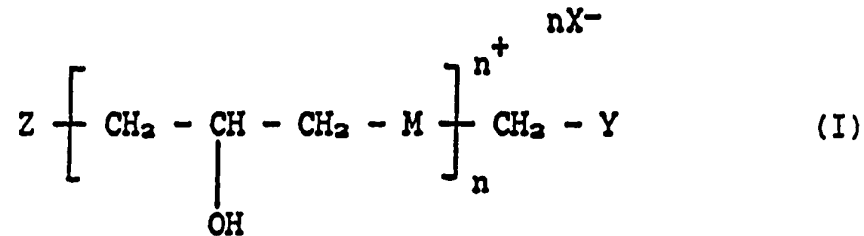
wo R_1 und R_2 einen Wasserstoffatom, Alkyl oder Hydroxyalkyl mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 5, Alkylaryl mit einer Kohlenstoffanzahl von 7 bis 11, bezeichnen,

und/oder durch eine wässrige Lösung der heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindung, die aus der Gruppe, welche Imidazol, Imidazolalkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Benzimidazol, Piperazin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazol und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Pyrazolin und seine Alkylderivate mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 oder Gemische der angegebenen Verbindungen einbezieht, ausgesucht worden ist.

3. Verfahren zur Vorbereitung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärreaktion des Reaktionsgemisches in Anwesenheit organischer Lösungsmittel, die aus einer Gruppe ausgesucht werden, die niedere Alkohole mit der Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6, Polyfunktionsalkohole mit der Kohlenstoffanzahl von 2 bis 10, Azeton, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ringkohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe mit der Kohlenstoffanzahl von 6 bis 9, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit der Kohlenstoffanzahl von 1 bis 5 oder Gemische der angegebenen Lösungsmittel einbeziehen, durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Veredlung der Textilfasergute, insbesondere der zellulosearti-

gen und proteinartigen Fasern, durch Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das Textilmaterial vor dem Färben oder Druck oder nach dem Färben oder Bedrucken mittels einer wässrigen Flotte, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthält



wo Y, X, n, M, Z von einer Bedeutung sind, die im Anspruch 1 angegeben ist,

in einer Menge von 0,1 bis 10 %, bezogen auf das Gewicht des Substrats bei einem Wert der pH-Flotte 7 bis 14, einer Temperatur von 10 bis 200 °C und in einem Zeitraum von 10 Sekunden bis 24 Stunden, einwirkt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: : plication No

PCT/CZ 95/00006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D06M13/385 C07D233/60 C07D403/14 C07D405/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D06M C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 053 213 (SANDOZ) 16 April 1971 see claims ---	1
A	ZEITSCHRIFT FÜR DIE GESAMTE TEXTILINDUSTRIE, vol.67, August 1965, VERLAG H. LAPP, MÜNCHENGLADBACH, DE; pages 631 - 635 H. RATH: 'Zur Hochveredlung der Baumwolle (Chemische Modifizierung)' see figures 23,24 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1995

Date of mailing of the international search report

18.10.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hellemans, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: : plication No

PCT/CZ 95/00006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2053213	16-04-71	CH-B- 569121	14-11-75
		BE-A- 754004	31-12-70
		CH-A- 1145769	15-05-75
		DE-A- 2036074	11-02-71
		GB-A- 1317923	23-05-73
		US-A- 3707395	26-12-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. : ktenzeichen

PCT/CZ 95/00006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 D06M13/385 C07D233/60 C07D403/14 C07D405/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D06M C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 053 213 (SANDOZ) 16. April 1971 siehe Ansprüche	1
A	--- ZEITSCHRIFT FÜR DIE GESAMTE TEXTILINDUSTRIE, Bd.67, August 1965, VERLAG H. LAPP, MÜNCHENGLADBACH, DE; Seiten 631 - 635 H. RATH: 'Zur Hochveredlung der Baumwolle (Chemische Modifizierung)' siehe Abbildungen 23,24 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18.10.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hellemans, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentsymbole

PCT/CZ 95/00006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2053213	16-04-71	CH-B- 569121	14-11-75
		BE-A- 754004	31-12-70
		CH-A- 1145769	15-05-75
		DE-A- 2036074	11-02-71
		GB-A- 1317923	23-05-73
		US-A- 3707395	26-12-72
