

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 665 311 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95100299.7**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **D01F 2/00, D01F 2/04,  
D01F 2/06, D01F 2/10,  
D06P 3/66**

22 Anmeldetag: **11.01.95**

30 Priorität: **29.01.94 DE 4402711  
29.06.94 DE 4422758**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.08.95 Patentblatt 95/31**

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)**  
Erfinder: **Huber, Bernd, Dr.  
Gronsdorfer Hang 64  
D-93309 Kelheim (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI SE**

54 **Aminierte cellulosische Synthesefasern.**

57 Aminierte cellulosische Synthesefasern werden hergestellt, indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose ein aminsubstituiertes Cellulosederivat zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinnst, oder indem man einer Celluloselösung besagtes Cellulosederivat zusetzt und aus der Lösung Fasern spinnst.

**EP 0 665 311 A1**

Die Erfindung betrifft aminierte cellulosische Synthesefasern, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

In ihrem Färbeverhalten gleichen Cellulose-Regeneratfasern (im folgenden auch als Viskosefasern bezeichnet) im wesentlichen den Baumwollfasern. Beim derzeitigen Stand der Technik sind zum Färben cellulosischer Natur- oder Regeneratfaser alkalispendinge Mittel, sowie Elektrolyte notwendig, um befriedigende Fixierergergebnisse mit Reaktivfarbstoffen zu erzielen. Für ökologisch verbesserte Färbeverfahren stellen gerade diese notwendigen Zusätze nicht zu akzeptierende Umweltbelastungen dar. Für die Zukunft von zunehmender Bedeutung werden daher Cellulose-Regeneratfasern sein, die zuvor ohne zusätzliche Prozeßschritte in hoch farbstoffaffine, d.h. salz- und alkalifrei färbare, Modifikationen überführt wurden. So veränderte Fasern ähneln in ihrem chemischen Verhalten tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, und können unter neutralen Bedingungen mit anionischen Farbstoffen, ohne weitere Salz- oder Alkalizusätze, gefärbt werden.

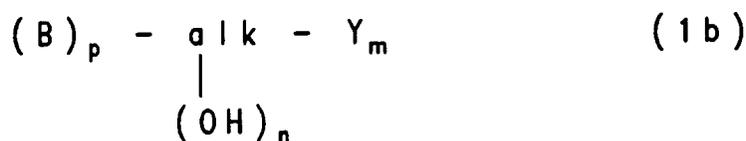
Modifizierungen von Viskose sind in der Literatur bereits beschrieben. Die Deutsche Offenlegungsschrift 1 948 487 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit neuartigen Färbereigenschaften. Die Herstellung gestaltet sich aber äußerst aufwendig und unwirtschaftlich. Darüberhinaus kommen Polyaminamide zum Einsatz, die den nativen Charakter der Faser bedeutend stören. Dies kommt beispielsweise durch Verwendung von Dispersionsfarbstoffen beim späteren Färben zum Ausdruck. Auch die Deutsche Auslegeschrift 1 469 062 beschäftigt sich mit "minalisierten Fasern". Bei den Zusätzen handelt es sich um Aminoethyl- und Diethylaminocellulosen in hohen Konzentrationen, das Einfärben geschieht ausschließlich mit Säurefarbstoffen.

Es bestand daher ein großer Bedarf nach einem Verfahren, das eine cellulosische Synthesefaser liefert, die bezüglich Färben mit Reaktivfarbstoffen bedeutend affiner als herkömmliche Cellulosefasern ist und sich auch sonst bei den gewünschten Eigenschaften, wie z.B. dem Warengriff, von diesen unterscheidet.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch Beimischen eines aminsubstituierten Cellulosederivats zu einer Viskosemasse oder Alkalicellulose, oder durch Beimischen zu einer Celluloselösung.

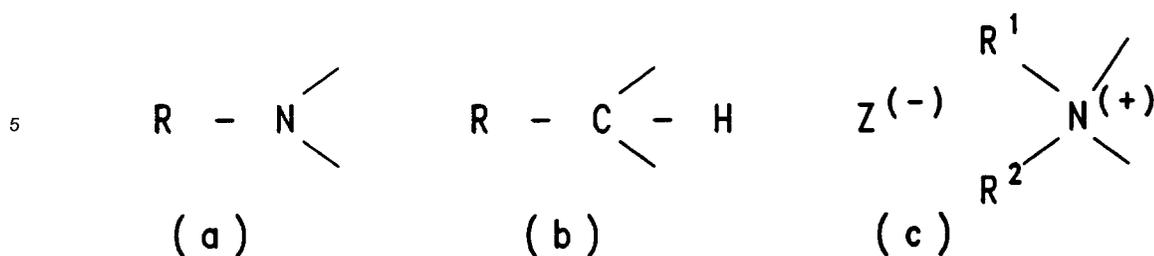
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind aminierte cellulosische Synthesefasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose ein aminsubstituiertes Cellulosederivat zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinn, oder indem man einer Celluloselösung besagtes Cellulosederivat zusetzt und aus der Lösung Fasern spinn, dadurch gekennzeichnet, daß die aminsubstituierten Cellulose-derivate Polymerisate aus olefinisch ungesättigten Aminen mit Cellulose oder mit Cellulosekomponenten sind;

oder daß die aminsubstituierten Cellulose-derivate Umsetzungsprodukte von Cellulose oder Cellulosekomponenten mit Aminen der allgemeinen Formel (1a) oder (1b)



sind, 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)

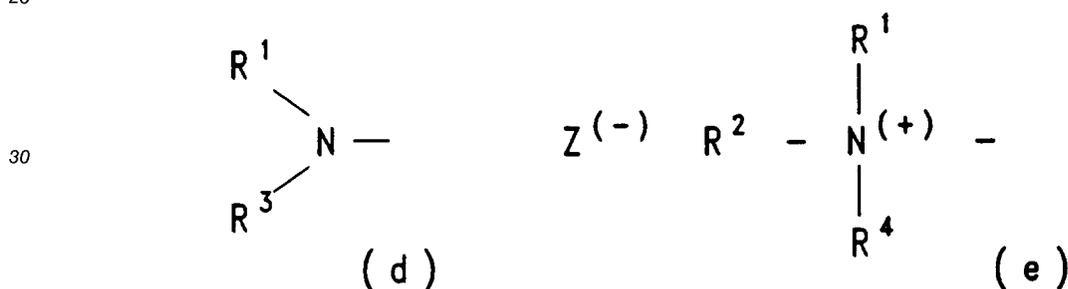


R ist, in welchen  
 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfo, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch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

15

20

25



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z<sup>(-)</sup> in welchen  
 eine der obengenannten Bedeutungen besitzen,  
 R<sup>3</sup> Methyl oder Ethyl ist und  
 R<sup>4</sup> 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;

40

45

50

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

55 Die besagten Polymerisate können durch Polymerisation von  
 A) Monomeren oder Monomerenmischungen aus der Gruppe der  
 a) N-Vinylimidazole, welche am heterocyclischen Ring durch bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste substituiert sein und in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,

b) fünf- bis achtgliedrigen N-Vinylactame, welche am Ring durch bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste substituiert sein können,

c) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-dialkylaminoalkylester mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen im Dialkylaminoalkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,

5 d) N-(Dialkylaminoalkyl)-acrylsäureamide- oder -methacrylsäureamide mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen in Dialkylaminoalkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können, und

e) Diallyl-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylamine oder deren Salze oder Diallyl-di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)-ammonium-Verbindungen, wobei als weitere Comonomere zu (A) noch

10 f) monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren und deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,

g) monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäureester sowie

h) mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül enthaltende Verbindungen vorhanden sein können, in Gegenwart von

15 B) Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, thermisch oder mechanisch behandelten, oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, oxidierten hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- und Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen (B) im Gewichtsverhältnis (A):(B) von (95 bis 20):(5 bis 80) hergestellt werden.

20 Es hat sich in vielen Fällen bewährt, Polymerisate, bei denen als Monomere (A) entweder die Verbindungen (a), (c), (d) und (e) jeweils alleine oder Mischungen aus 5 bis 95 Gew.-% einer Verbindung (b) und 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrere der Monomere (a), (c), (d), (e), (f), (g) und (h) eingesetzt werden, wobei (h) maximal in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomeren (A), verwendet wird, einzusetzen.

25 Gute Ergebnisse werden auch erhalten, wenn als aminsubstituierte Cellulosederivate Polymerisate aus N,N-Diallyl-N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylammoniumhalogeniden und Cellulose verwendet werden. Hierbei hat es sich als günstig erwiesen, N,N-Diallyl-N-methyl-N-dodecylammoniumhalogenid, N,N-Diallyl-N-methyl-N-octylammoniumhalogenid, N,N-Diallyl-N-Methyl-N-decylammoniumhalogenid, N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumhalogenid, insbesondere N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid zu verwenden.

30 Besonders geeignet sind amingruppenhaltigen Verbindungen, bei denen die Estergruppe eine Sulfato- oder Phosphatogruppe ist oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylgruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Nitro substituierte Phenylsulfonyloxygruppe ist.

35 Als Amine haben sich besonders die Verbindungen N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin, 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, 1,3-Disulfato-2-amino-propan oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer der vorstehend genannten Estergruppe statt der Sulfatogruppe oder N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat, im Sinne der vorliegenden Erfindung bewährt.

40 Darüberhinaus sind für die Modifizierung und Herstellung der aminsubstituierten Cellulosederivate auch solche Verbindungen geeignet, die als reaktiven Rest an der Aminokomponente eine α-Chlor-β-hydroxy- oder Epoxy-Substitution aufweisen. Weiterhin sind unter reaktiv im allgemeinen solche Molekülteile zu verstehen, die mit Hydroxylgruppen, beispielsweise von Cellulose, oder Amino- und Thiolgruppen, beispielsweise von Wolle und Seide reagieren können und eine kovalente chemische Bindung einzugehen vermögen.

45 Als Cellulosekomponente für die Herstellung der aminsubstituierten Cellulosederivate haben sich Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose, Hydroxypropylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Methylsulfoethylcellulose und Ethylsulfoethylcellulose als geeignet erwiesen.

50 Das Verfahren zur Herstellung der aminierten cellulosischen Synthesefasern wird durchgeführt, indem man entweder Cellulose alkalisch aufschließt (Alkalicellulose), mit Schwefelkohlenstoff umsetzt, das Xanthogenat in Natronlauge löst und der so erhaltenen Viskosespinnlösung die aminsubstituierten Cellulosederivate zusetzt oder indem man die aminsubstituierten Cellulosederivate direkt zur Alkalicellulose zugibt und dann xanthogeniert. Durch anschließendes Verspinnen in einem sauren Spinnbad werden die erfindungsgemäßen modifizierten Viskosefasern erhalten.

55 Die für das vorliegende Verfahren benutzten stickstoffhaltigen Verbindungen werden in wäßrigem Medium oder zweckmäßig auch mit Hilfe von Emulgatoren in die Viskosespinnmasse eingearbeitet und

zeigen mit der Viskose eine gute Verträglichkeit. Der Zusatz des aminsubstituierten Cellulosederivats erfolgt in einer Menge von 1 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse vor der Fällung und Verformung.

5 Werden die erfindungsgemäßen Fasern nach anderen üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösung heraus, wie beispielsweise dem Cuproverfahren, dem Lyocellverfahren und dem Verfahren über niedrig substituierte Celluloseether, hergestellt, so wird die Cellulose in einem geeigneten organischen Lösemittel gelöst, mit dem aminsubstituierten Cellulosederivat versetzt und direkt aus der Lösung zu Fasern versponnen. Am günstigsten ist ein Zudosieren unmittelbar vor der Verspinnung, wobei die Einmischung und homogene Verteilung durch bekannte Mischsysteme mit  
10 Hilfe von statischen oder dynamischen Mischsystemen erfolgen kann. Das Zudosieren kann aber auch in einer beliebigen Vorstufe bei der Spinnmasseherstellung erfolgen.

Die als Zusätze dienenden aminierten Cellulosen haben Polymerisationsgrade zwischen 300 und 1000 Anhydroglucoseeinheiten und Viskositäten von 300 bis 1500 mPas. Der Polymerisationsgrad sollte nicht kleiner als 300 sein, da ansonsten die Gefahr besteht, daß die vorgefertigte aminierte Cellulose nach dem  
15 Verspinnen aus der Faser ausgewaschen wird.

Die zur Herstellung der modifizierten Viskose genutzten vorgefertigten Cellulosederivate lassen sich, aufgrund der Löslichkeit in Wasser oder in wäßriger Alkalilösung, in guter Verteilung direkt in die Spinnmasse einrühren. Die Filtrierbarkeit der Viskose zeigt keine Verschlechterung im Vergleich mit zusatzfreien Proben, so daß im Zuge des Spinnvorganges kein Verstopfen der Spinn Düse zu beobachten  
20 ist. Die Verformung der Viskose wird nach üblichen und bekannten Methoden durchgeführt, wie z. B. mit Spinn Düsen, einem nachfolgenden Fällbad, sowie gegebenenfalls weiteren Nachbehandlungsbädern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose ein aminsubstituiertes Cellulosederivat zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinn  
25 t, oder indem man einer Celluloselösung besagtes Cellulosederivat zusetzt und aus der Lösung Fasern spinn t, die Fasern zu einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen in Abwesenheit von zusätzlichem Elektrolytsalz oder Alkali färb t oder bedruckt.

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

30 Das erfindungsgemäße Färben der modifizierten textilen Fasermaterialien 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, jedoch mit der Ausnahme, daß für die Färbebäder, Klotzverfahren, Druckpasten und Ink-Jet-Formulierungen ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise  
35 zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, nicht nötig ist und auch auf übliche Zusätze an Elektrolytsalzen verzichtet werden kann. Es wird daher bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 8,5 und, bei Verwendung handelsüblicher Reaktivfarbstoffe, in Gegenwart eines Elektrolytsalzgehaltes von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Färbelösung, gefärb t oder gedruckt. Ohne die erfindungsgemäße Aminierung der Cellulosefasern wäre dieser Elektrolytgehalt für ein erfolgreiches Färbeverfahren um den Faktor 20 bis 1000  
40 zu gering.

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.

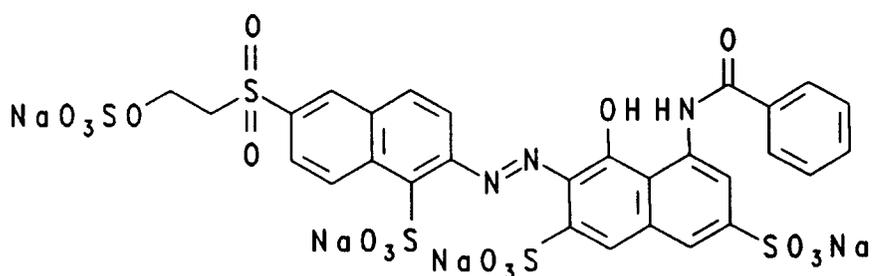
45 Zu den erfindungsgemäß nutzbaren Färbeverfahren zählen auch die Drucktechniken, einschließlich des Ink-Jet-Printings und des Transferdruckes.

Die Farbstoffe, die zum Färben der modifizierten Cellulose 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  
50 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-, sowie Kombinationen dieser "Ankersysteme" genannt. Wenn nicht anders angegeben, sind die in den nachfolgenden Beispielen angeführten Teile Gewichtsteile.

55

## Beispiel 1

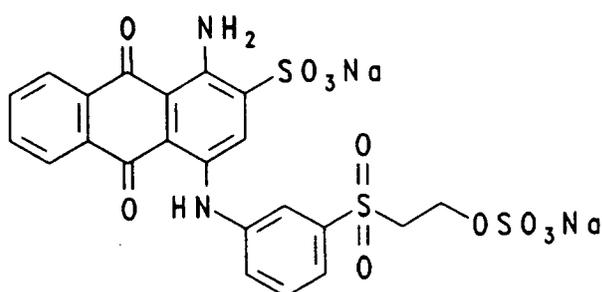
In eine betriebsübliche Spinnviskose mit einem Cellulosegehalt von 8,9 %, einem Alkaligehalt von 5 % und einer Viskosität von 38 Kugelfallsekunden bei 30 °C wird eine mit N-(2-Sulfatoethyl)-piperazin modifizierte Hydroxyethylcellulose (Viskosität 925 mPas, DP ca. 700) eingerührt. Dabei wird wie folgt verfahren: 16,2 Teile der modifizierten Hydroxyethylcellulose werden mit 49 Teilen Wasser angeteigt und mit 436 Teilen Spinnviskose vermischt. Diese Vormischung wird in 2522 Teile Spinnviskose eingerührt. Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures, Natrium- und Zinksulfat-haltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet. 10 Teile dieser trockenen Viskosefasern werden dann in einer Färbeapparatur mit 100 Teilen Wasser versetzt. Man heizt auf 60 °C auf und dosiert insgesamt 0,1 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumhaltigen) Farbstoffpulvers der Formel, bekannt aus der Offenlegungsschrift 19 43 904,



über eine Zeit von 30 Minuten zu. Nach einer Nachlaufzeit von 5 Minuten wird die Restflotte abgelassen und das Material nach gängigen Methoden ausgewaschen und getrocknet. Man erhält eine farbstarke tiefrote Färbung mit sehr guten Gebrauchsechtheiten.

## Beispiel 2

10 Teile der entsprechend Beispiel 1 modifizierten Viskosefasern werden in eine Färbeapparatur 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 der Deutschen Offenlegungsschrift 24 12 964,



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 Gebrauchsechtheiten.

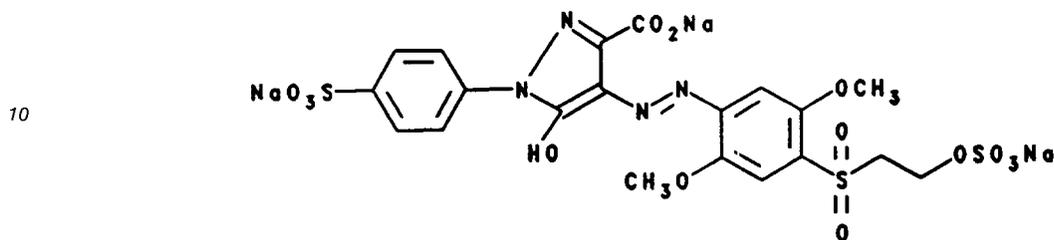
## Beispiel 3

In eine wie unter Beispiel 1 beschriebene Spinnviskose wird eine entsprechend den Angaben des Beispiels 1 der US-Patentanmeldung 4 464 523 modifizierte Cellulose mit einem Stickstoffgehalt von 2,9 %, einer Viskosität von 825 mPas (2 %ige Lösung in Wasser) und einem DP-Wert von ca. 700 untergemischt. Dabei verfährt man entsprechend den Angaben des Beispiels 1 der vorliegenden Anmeldung. Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsau-

res, Natrium- und Zinksulfat-haltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet.

Nach dem Weben erhält man so ein textiles Viskosegewebe, das direkt in einem Färbeprozess nach dem Klotz-Verfahren weiterverarbeitet werden kann.

5 Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des Farbstoffs der Formel,



15

bekannt aus der EP-A-0 158 233, Beispiel 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

20 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, 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.

25

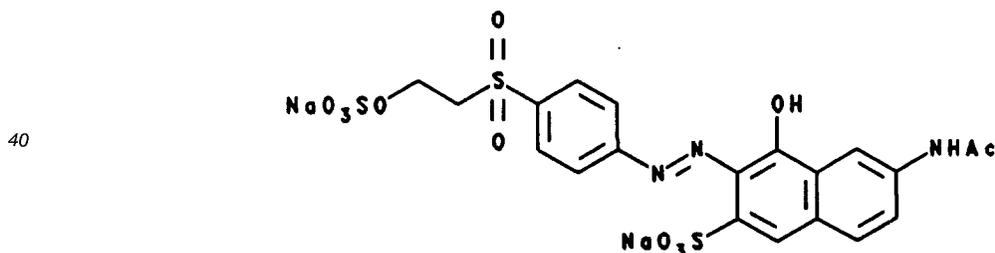
#### Beispiel 4

In eine wie unter Beispiel 1 beschriebene Spinnviskose wird eine entsprechend den Angaben des Beispiels 28 der Offenlegungsschrift DE 41 25 752 A1 modifizierte Kartoffelstärke eingerührt. Dabei verfährt man entsprechend den Angaben des Beispiels 1 der vorliegenden Anmeldung.

30

Nach dem Entgasen, Verspinnen, Strecken, Schneiden, Waschen und Trocknen wird eine Faser erhalten, die nach einem üblichen Ausziehverfahren eingefärbt werden kann. Dazu werden 20 Teile der vorbehandelten Viskosefaser in einem Färbeapparat mit 200 Teilen einer wäßrigen Flotte behandelt, die - bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware - 1,5 % des Reaktivfarbstoffs der Formel,

35



45

bekannt aus der EP-A-0 061 151, Beispiel 4, in handelsüblicher Form und Beschaffenheit enthält. Man färbt die Faser mit dieser Flotte 30 min bei 80 °C. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt durch Spülen und Seifen in üblicher Weise. Es resultiert eine lebhaft orange Färbung mit den für Reaktivfarbstoffe üblichen, guten Echtheiten.

50

#### Beispiel 5

In eine wie unter Beispiel 1 beschriebene Spinnviskose wird eine entsprechend den Angaben des Beispiels 2 der DE-A-1 593 657 modifizierte Hydroxyethylcellulose eingerührt. Dabei verfährt man entsprechend den Angaben des Beispiels 1 der vorliegenden Anmeldung.

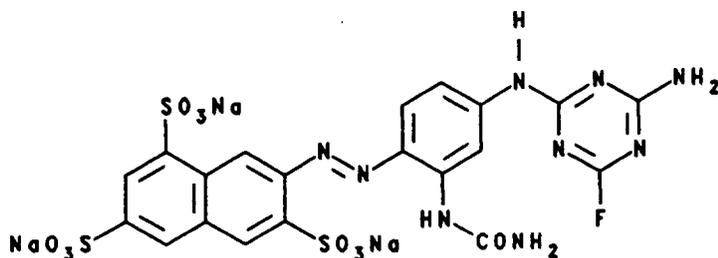
55

Nach Weiterbearbeitung nach den für Spinnviskosen üblichen Prozessschritten wird eine Faser aus modifizierter Viskose erhalten, die man in einem Ausziehverfahren ohne Salz- und Alkalizusätze einfärben kann. Dazu wickelt man 30 Teile Viskosegarn auf eine Kreuzspule und behandelt das Garn in einer

Garnfärbeapparatur, die 450 Teile (bezogen auf das Gewicht der Ware) einer Flotte, die 0,6 Teile, bezogen auf das Warenanfangsgewicht, eines elektrolythaltigen Farbstoffs (überwiegend natriumchloridhaltig) der allgemeinen

5

10



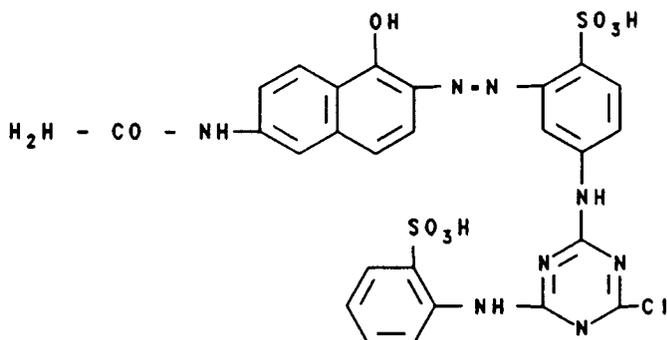
15 Formel, bekannt aus der DE-A-28 40 380, Beispiel 1, enthält und heizt auf 80°C, auf, wobei die Flotte im Wechsel von innen nach außen und von außen nach innen gepumpt wird. Nach 60 min bei dieser Temperatur läßt man die Flotte ab, spült und wäscht nach den üblichen Konditionen die erhaltene Färbung nach. Man erhält eine egal gelb gefärbte Faser mit den allgemein guten Echtheiten für Reaktivfarbstoffe.

20 Weitere Beispiele

Man verfährt bei der Modifizierung der Viskose nach den Angaben des Beispiels 5 und färbt unter Verwendung der nachfolgend aufgeführten Reaktivfarbstoffe nach üblichen Verfahren, jedoch ohne Alkali- oder Salzzusätze und erhält vergleichbare Ergebnisse.

25

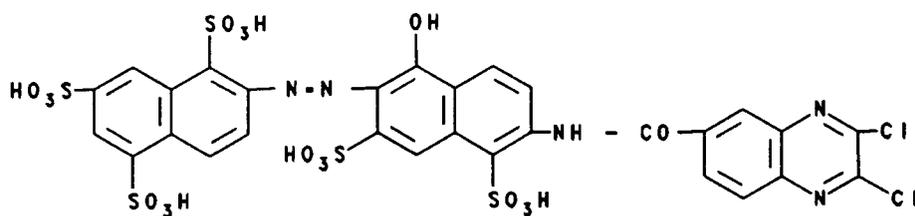
30



orange

35

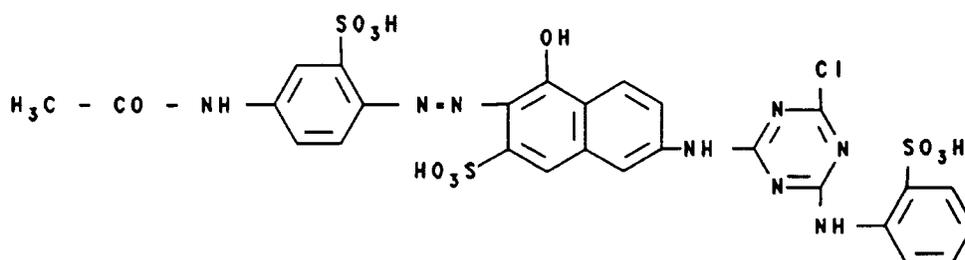
40



orange

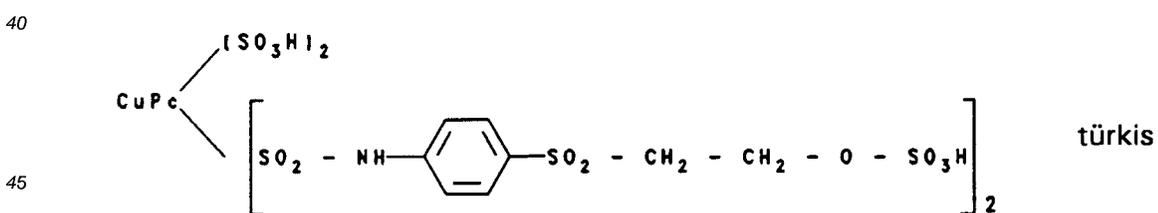
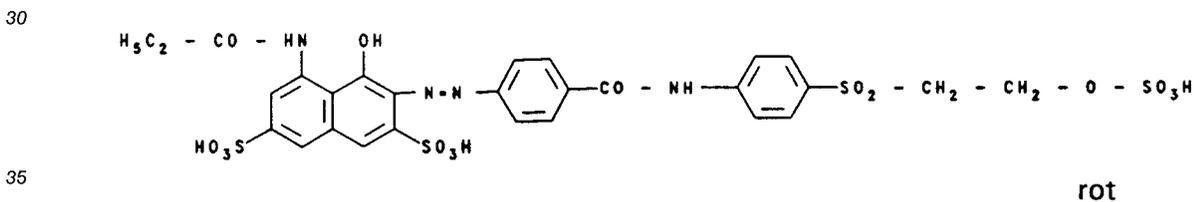
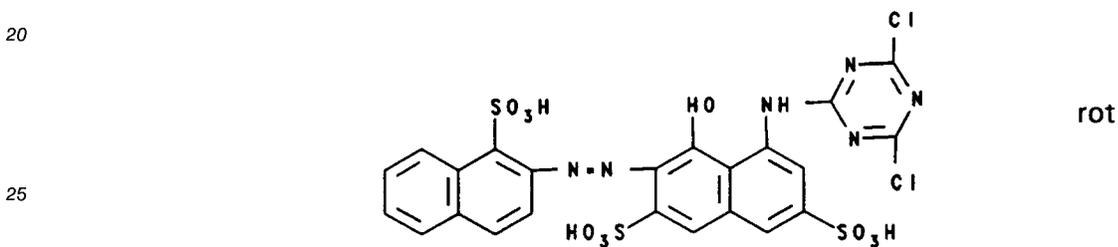
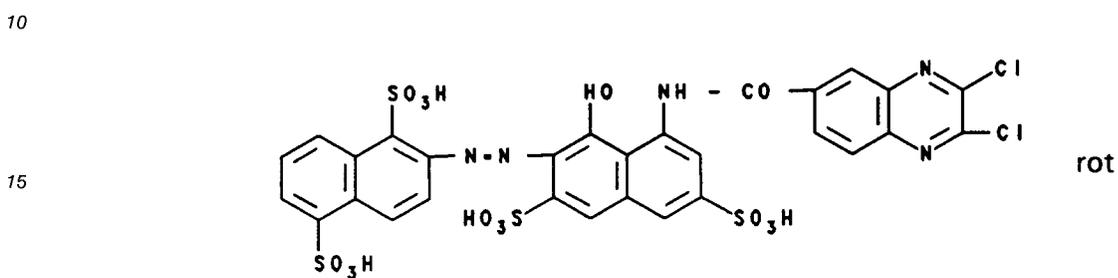
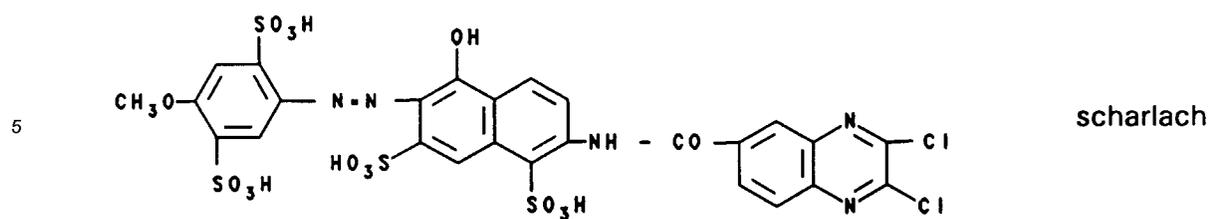
45

50



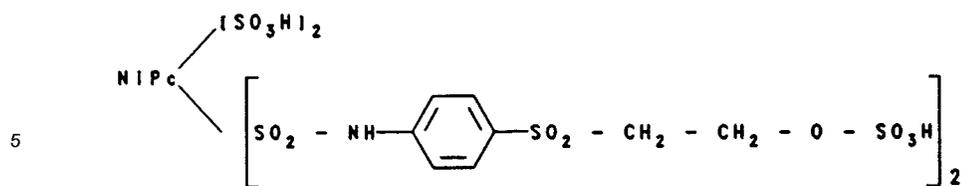
scharlach

55

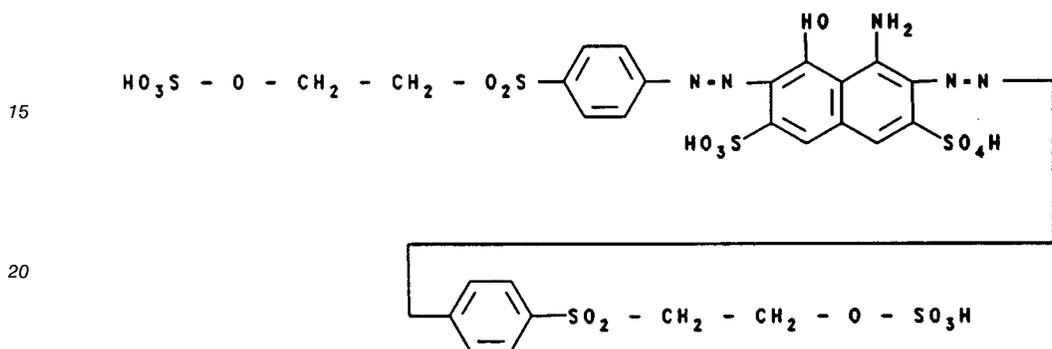


50 CuPc = Kupferphthalocyanin

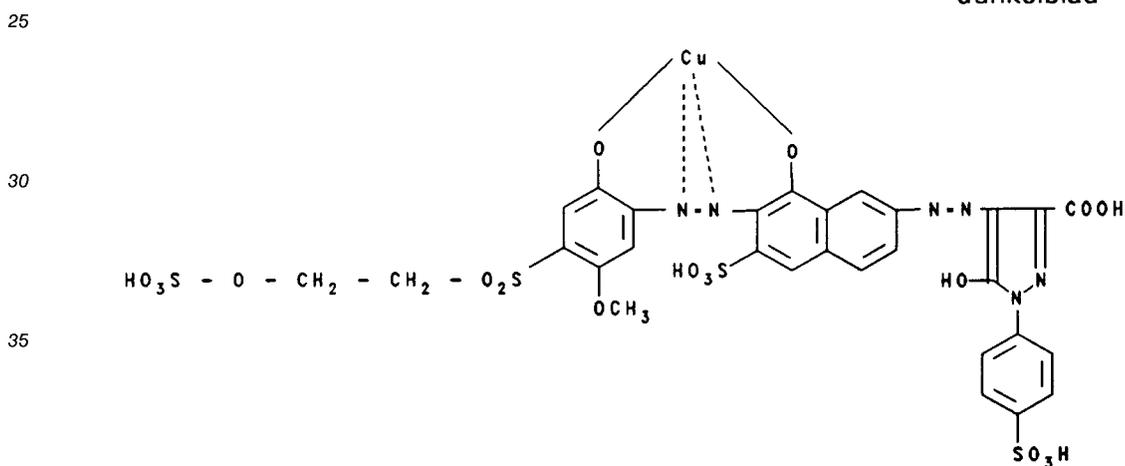
55



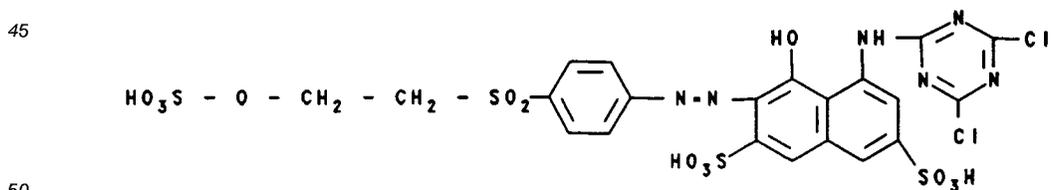
10 NiPc = Nickelphthalocyanin



dunkelblau



anthrazit



rot

55 Patentansprüche

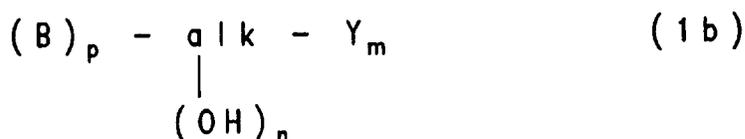
1. Aminierte cellulosische Synthefasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose ein aminsubstituiertes Cellulosederivat zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinn, oder indem man einer Celluloselösung besagtes Cellulosederivat zusetzt und aus der Lösung Fasern

spinnt, dadurch gekennzeichnet, daß die aminsubstituierten Cellulosederivate Polymerisate aus olefinisch ungesättigten Aminen mit Cellulose oder mit Cellulosekomponenten sind; oder daß die aminsubstituierten Cellulosederivate Umsetzungsprodukte von Cellulose oder Cellulosekomponenten mit Aminen der allgemeinen Formel (1a) oder (1b)

5



10



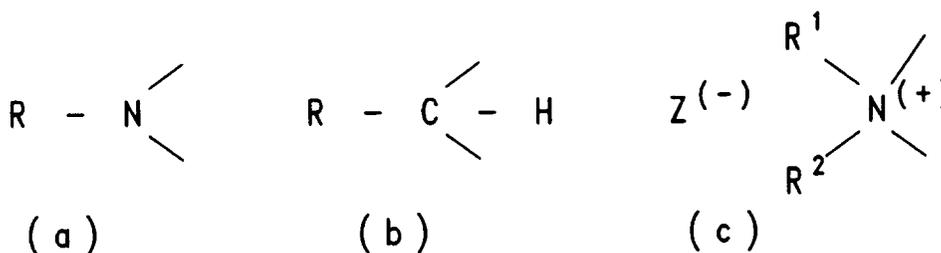
15

sind, in welchen bedeuten:

20

Y ist eine Estergruppe;  
A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylgruppen 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)

25

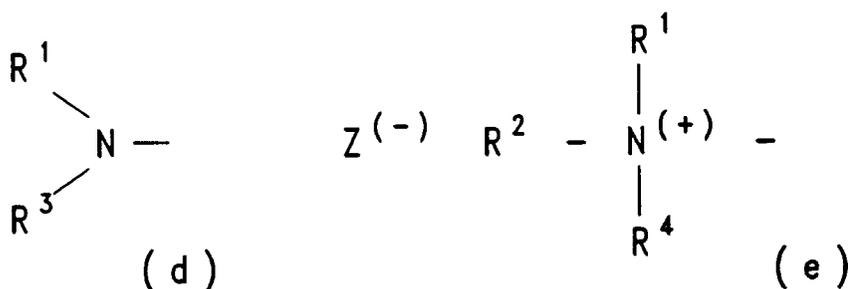


30

35

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,  
R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,  
R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und  
45 Z<sup>(-)</sup> ein Anion bedeutet;  
B ist die Aminogruppe der Formel H<sub>2</sub>N- oder eine Amino- oder Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)

50



55

- in welchen
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z<sup>(-)</sup> eine der obengenannten Bedeutungen besitzen,
- R<sup>3</sup> Methyl oder Ethyl ist und
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
- 5 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;
- 10 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;
- 15 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.

- 20 2. Aminierte cellulosische Synthesefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aminsubstituierten Cellulosederivate Polymerisate von A) und B) im Gewichtsverhältnis (A):(B) von (95 bis 20):(5 bis 80) sind, wobei

A) Monomere oder Monomerenmischungen aus der Gruppe der

- 25 a) N-Vinylimidazole, welche am heterocyclischen Ring durch bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste substituiert sein und in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,
- b) fünf- bis achtgliedrige N-Vinylactame, welche am Ring durch bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste substituiert sein können,
- 30 c) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-dialkylaminoalkylester mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen im Dialkylaminoalkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,
- d) N-(Dialkylaminoalkyl)-acrylsäureamide oder -methacrylsäureamide mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen in Dialkylaminoalkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können, und
- e) Diallyl-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylamine oder deren Salze oder Diallyl-di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)-ammonium-Verbindungen,

35 wobei als weitere Comonomere zu (A) noch

- f) monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren und deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- g) monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäureester sowie
- 40 h) mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül enthaltende Verbindungen vorhanden sein können, sind und

B) Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, thermisch oder mechanisch behandelte, oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaute Polysaccharide, oxidierte hydrolytisch oder enzymatisch abgebaute Polysaccharide, chemisch modifizierte Mono-, Oligo- und Polysaccharide oder Mischungen der genannten Verbindungen (B) sind.

- 45 3. Aminierte cellulosische Synthesefasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den genannten Polymerisaten die Monomere (A) entweder die Verbindungen (a), (c), (d) und (e) jeweils alleine oder Mischungen aus 5 bis 95 Gew.-% einer Verbindung (b) und 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrere der Verbindungen (a), (c), (d), (e), (f), (g) und (h), wobei (h) maximal in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomeren (A), vorhanden ist, sind.

4. Aminierte cellulosische Synthesefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aminsubstituierten Cellulosederivate Polymerisate aus N,N-Diallyl-N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylammoniumhalogeniden und Cellulose oder Cellulosekomponenten sind.

- 55 5. Aminierte cellulosische Synthesefasern nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die N,N-Diallyl-N,N-di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylammoniumhalogenide N,N-Diallyl-N-methyl-N-dodecylammoniumhalogenid, N,N-Diallyl-N-methyl-N-octylammoniumhalogenid, N,N-Diallyl-N-methyl-N-decylammoniumhalogenid, N,N-

Diallyl-N,N-dimethylammoniumhalogenid, insbesondere N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid, sind.

- 5 6. Aminierte cellulosische Synthefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Estergruppe Y eine Sulfato- oder Phosphatogruppe ist oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylgruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Nitro substituierte Phenylsulfonyloxygruppe ist.
- 10 7. Aminierte cellulosische Synthefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine eine Verbindung aus der Gruppe N-( $\beta$ -Sulfatoethyl)-piperazin, N-(2-Sulfatoethyl)-piperazinsulfat, N-[ $\beta$ -( $\beta'$ -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-( $\gamma$ -Sulfato- $\beta$ -hydroxy-propyl)-piperidin, N-( $\gamma$ -Sulfato- $\beta$ -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-( $\beta$ -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, 1,3-Disulfato-2-amino-propan oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer Phosphatogruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylgruppe, Phenylsulfonyloxygruppe oder mit einer am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und Nitro substituierten Phenylsulfonyloxygruppe statt der Sulfatogruppe sind.
- 15
- 20 8. Aminierte cellulosische Synthefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine einen reaktiven Molekülteil enthalten, der mit Hydroxygruppen reagieren kann, insbesondere eine  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -hydroxy- oder Epoxy-Substitution aufweist.
- 25 9. Aminierte cellulosische Synthefasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Cellulosekomponente für die Herstellung der aminsubstituierten Cellulosederivate Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose, Hydroxypropylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Methylsulfoethylcellulose oder Ethylsulfoethylcellulose verwendet wird.
- 30 10. Aminierte cellulosische Synthefasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aminsubstituierten Cellulosederivate Polymerisationsgrade zwischen 300 und 1000 Anhydroglucoseeinheiten und Viskositäten von 300 bis 1500 mPas besitzen.
- 35 11. Aminierte cellulosische Synthefasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose-Regeneratfasern nach dem Cuproverfahren oder dem Lyocellverfahren ersponnen werden.
- 40 12. Aminierte cellulosische Synthefasern Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das aminsubstituierte Cellulosederivat in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse, zugegeben wird.
- 45 13. Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus cellulosischen Synthefasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose ein aminsubstituiertes Cellulosederivat zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinn, oder indem man einer Celluloselösung besagtes Cellulosederivat zusetzt und aus der Lösung Fasern spinn, die Fasern zu einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen in Abwesenheit von zusätzlichem Elektrolytsalz oder Alkali färbt oder bedruckt.
- 50 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 8,5 färbt oder bedruckt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 0299

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A Y	DE-A-18 14 565 (COURTAULDS LTD.) * das ganze Dokument * ---	1-12 13,14	D01F2/00 D01F2/04 D01F2/06
D,A Y	DE-A-14 69 062 (COURTAULDS LTD.) * das ganze Dokument * ---	1-12 13,14	D01F2/10 D06P3/66
A Y	EP-A-0 546 476 (HOECHST AG) * das ganze Dokument * ---	1,6,7 13,14	
A Y	EP-A-0 509 397 (HOECHST AG) * das ganze Dokument * ---	1,4,5 13,14	
A Y	EP-A-0 359 188 (HOECHST AG) * das ganze Dokument * ---	1,8 13,14	
A D	EP-A-0 526 800 (BASF AG) * das ganze Dokument * & DE-A-41 25 752 ---	1-3	
D,A	US-A-4 464 523 (NEIGEL DENNIS ET AL) * das ganze Dokument * ---	1,4,5	<b>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</b>
D,A	DE-A-15 93 657 (UNION CARBIDE CORP.) * das ganze Dokument * ---	1,8,9	D01F D06P
A	MELLIAND TEXTILBERICHTE, Nr. 6, Juni 1964 HEIDELBERG, BRD, Seiten 641-647, DR. U. EINSELE 'Über die Aminierung von Cellulosefasern bei der Textilveredlung und deren physikalisches und chemisches Verhalten bei der Textilveredlung' * das ganze Dokument * ---	13,14	
D,A	DE-A-19 48 487 (CIBA AG) ---		
A	DE-A-14 94 547 (ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N. V.) ---		
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 18.Mai 1995	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 0299

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	FR-A-1 581 593 (CTA COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES TEXTILES ARTIFICIELS ET SYNTHÉTIQUES) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18.Mai 1995	Tarrida Torrell, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)