



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 628 A5

4(51) D 06 P 1/384

D 06 P 3/60

D 06 P 3/52

D 06 P 3/82

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP D 06 P / 291 236 0

(22) 12.06.86

(44) 27.07.88

(31) 8514905

(32) 12.06.85

(33) GB

(71) siehe (73)

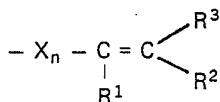
(72) Parton, Brian, GB

(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, London SW1P 3JF, GB

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum Färben von textilem Material

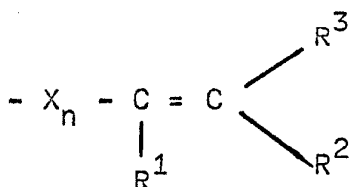
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von textilem Material unter Anwendung eines Druck- oder Kontinuierfärbeverfahrens. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem Druck und Färbungen von besonderer Leuchtstärke des Farbtons und besonders guter Antrieb- und Lösungsmittelbeständigkeit erzielt werden können. Erfindungsgemäß wird ein Farbpolymer verwendet, das Grundmoleküle enthält, die von mindestens einem organischen Farbstoff abgeleitet sind, der zwei oder mehr polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthält. Die polymerisierbaren olefinischen ungesättigten Gruppen im organischen Farbstoff haben die Formel



worin beispielsweise bedeuten: X ein Atom oder eine Gruppe, die die olefinische Gruppe an ein Kohlenstoffatom des Farbstoffmoleküls bindet; n 0 oder 1; R¹, R² und R³ unabhängig ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Hydroxyl- wahlweise substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aryloxy-, Arylthio-, Nitro-, Cyan-, Acyloxy- oder Alkoxy-carbonylgruppe.

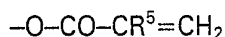
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Färben von textilem Material unter Anwendung eines Druck- oder Kontinuierfärbeverfahrens, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Farbpolymer umfaßt, das Grundmoleküle enthält, die von mindestens einem organischen Farbstoff abgeleitet sind, der zwei oder mehr polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die polymerisierbaren olefinischen ungesättigten Gruppen im organischen Farbstoff die Formel



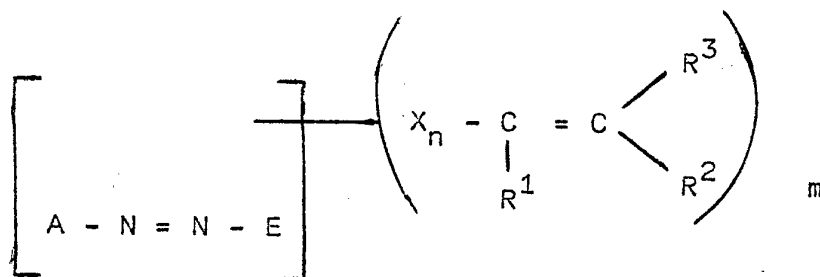
haben. X stellt ein Atom oder eine Gruppe dar, das/die die olefinische Gruppe an ein Kohlenstoffatom, welches im Farbstoffmolekül vorhanden ist, bindet, n hat den Wert 0 oder 1 und R¹, R² und R³ stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Hydroxyl-, wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkoxy-, wahlweise substituierte Alkylthio-, Cycloalkyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylthio-, Nitro-, Cyan-, Acyloxy- oder Alkoxycarbonylgruppe dar.

3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß R² und R³ jeweils Wasserstoff und R¹ Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Cyan oder Alkoxy sind.
4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß R¹ Methyl ist.
5. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die polymerisierbaren Gruppen die Formel



haben, worin R⁵ Wasserstoff oder niederes Alkyl ist.

6. Verfahren nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß R⁵ Methyl ist.
7. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Farbstoff zwei polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthält.
8. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der organische Farbstoff eine Azofarbe ist, die die Formel



hat, worin A den Rest eines carbozyklischen oder heterozyklischen diazotierbaren Amins darstellt, das mindestens einen elektrophilen Substituenten enthält. E stellt den Rest einer carbozyklischen oder heterozyklischen Kupplungskomponente dar, m ist eine ganze Zahl von mindestens 2 und R¹, R², R³, X und n haben die in Punkt 2 angegebenen Bedeutungen.

9. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Farbpolymer Grundeinheiten enthält, die von mindestens einem organischen Farbstoff, der zwei oder mehrere polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthält, und mindestens einem ungefärbten polymerisierbaren Olefin abgeleitet wurden.
10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß das gefärbte Copolymer zwischen 2 und 10 Ma.-% der Einheiten enthält, die von einem organischen Farbstoff abgeleitet wurden.
11. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß das ungefärbte polymerisierbare Olefin Methylmethacrylat ist.
12. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das textile Material Baumwolle, Polyester oder eine Mischung aus Polyester und Baumwolle ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von textilem Material unter Anwendung eines Druck- oder Kontinuierfärbverfahrens.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Farben, die Vinyl, Acryloyl und weitere polymerisierbare olefinische Gruppen enthalten, sind bereits bekannt und man hat Verfahren zu ihrer Homopolymerisation und Copolymerisation mit anderen polymerisierbaren Monomeren sowohl bei Vorhandensein als auch Nichtvorhandensein von Gewebe- oder anderen Substraten vorgeschlagen.

So beschreibt die GB-PS Nr. 877402 die Herstellung von Farbpolymeren, die durch Copolymerisierung von Azo- und Anthrachinonfarbstoffen als Pigmente, die polymerisierbare olefinische Gruppen und andere ungesättigte polymerisierbare Verbindungen enthalten, verwendet werden können.

Die GB-PS Nr. 914354 beschreibt ein Verfahren zur simultanen Färbung und Veredelung von Geweben durch Anwendung eines Farbpolymeren, das man durch die Emulsionsmischpolymerisation eines Farbstoffs bekommt, der eine polymerisierbare olefinische Gruppe und eine ungefärbte polymerisierbare Verbindung enthält, wobei das angewandte Copolymer dann vernetzt wird.

Die GB-PS Nr. 1036700 beschreibt organische Pigmente, die man durch die Homopolymerisation von 1-Methacryloylaminoanthrachinon, 1-p-Vinylbenzoylaminoanthrachinon und bestimmten Derivaten davon erhält.

Andere Patente, zum Beispiel die GB-PS 1046751 und 1218547 beschreiben die Anwendung von polymerisierbaren Farbstoffen, die olefinische Gruppen enthalten bei textilem Material in Verbindung mit einem Radikalkettenpolymerisationsinitiator mit dem Ziel der Polymerisierung des Farbstoffs an oder in den textilen Fasern.

Weitere Quellen zur Synthese, den Eigenschaften und Anwendungen von polymeren Farbstoffen kann man in einem Artikel von Marechal finden (Progress in Organic Coatings — Fortschritte bei organischen Beschichtungen, 10 [1928] 251–287.)

Keines der in den oben angeführten Dokumenten beschriebenen Verfahren hat offenbar kommerzielle Bedeutung erlangt, wahrscheinlich weil ihre Farbgebungen nicht die Intensitäten und Beständigkeitseigenschaften aufweisen, die man durch andere Verfahren auf ökonomischere Weise erzielen kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Färben von textilem Material unter Anwendung eines Druck- oder Kontinuierfärbverfahrens, mit dem Drucke und Färbungen von besonderer Leuchtstärke des Farbtons und besonders guter Abriebebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit erzielt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Farben zur Erzielung von Färbungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß Farbpolymeren, die man durch Polymerisierung von Farbstoffen erhält, die zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthalten, außerordentlich nützlich im Textildruck und bei Kontinuierfärbverfahren sind. Dementsprechend bietet die Erfindung ein Verfahren zum Färben von textilem Material, das unter Anwendung eines Druck- oder Kontinuierfärbverfahrens ein Farbpolymer umfaßt, das Grundmoleküle enthält, die von mindestens einer organischen Farbe abgeleitet werden, und zwei oder mehr polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthalten.

Die in den Farben vorhandenen polymerisierbaren olefinischen ungesättigten Gruppen sind Gruppen, die eine Homopolymerisierung oder Copolymerisierung der Farbstoffe mit anderen olefinischen (Vinyl) Monomeren unter den normalen Polymerisationsbedingungen ermöglichen. Solche Gruppen sind zum Beispiel Gruppen der allgemeinen Formel



wobei X ein Atom oder eine Gruppe darstellt, das/die die olefinische Gruppe an ein Kohlenstoffatom, das im Farbmolekül vorhanden ist, bindet, n den Wert 0 oder 1 hat und R¹, R² und R³ unabhängig voneinander je ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Hydroxyl-, wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkoxy-, wahlweise substituierte Alkylthio-, Cycloalkyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylthio-, Nitro-, Cyan-, Aaloxyl-, oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe darstellen.

Hier erwähnte Alkylgruppen, entweder als solche oder als Bestandteile größerer Gruppen wie Alkoxy-carbonyl, enthalten speziell niedrigere Alkylgruppen, die ein bis vier Kohlenstoffatome besitzen.

Die bevorzugten polymerisierbaren Gruppen sind jene, in denen R² und R³ jeweils Wasserstoff und R¹ Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl, Cyan oder Alkoxy-carbonyl sind. Besonders bevorzugte Gruppen sind die, bei denen R² und R³ je Wasserstoff und R¹ Wasserstoff, Halogen (speziell Chlor) oder niederes Alkyl (speziell Methyl) sind.

Nachfolgend Beispiele von Verkettungen, die durch X in der Formel:



dargestellt werden können; $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-NR^4-CO-$ wo R^4 Wasserstoff oder Alkyl ist, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^4-SO_2-$, $-SO_2NR^4-$, $-CH_2-$, $-O-CH_2-$, $-S-CH_2-SO_2-CH_2-$, $-COCH_2-$, $-O-CO-CH_2-$, $-NR^4-CH_2-$ und $-NR^4-$.

Als Beispiele für speziell bevorzugte polymerisierbare Gruppen könnte man Gruppen der Formel:



nennen, bei denen R^5 Wasserstoff oder niederes Alkyl, speziell Methyl, darstellt.

Vorzugsweise sollten die Farbstoffe zwei polymerisierbare Gruppen haben, obwohl die Farben, die eine höhere Anzahl polymerisierbarer Gruppen enthalten, zum Beispiel fünf, verwendet werden können.

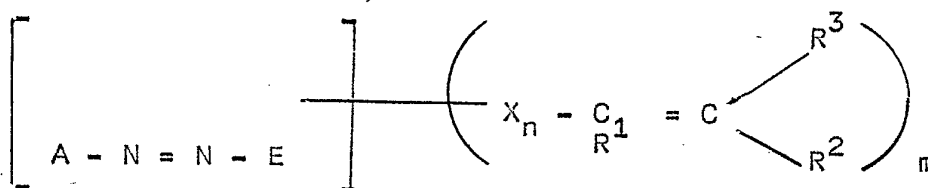
Die Farbe oder Farben, von denen die Farbpolymere abgeleitet werden, können zu jeder Klasse der organischen Farben gehören.

Als Beispiele chemischer Klassen kann man Azo nennen, das Monoazo oder Polyazo, Anthrachinon, Phthalocyanin, Triarylmethan, Methin, Nitro, Oxazin einschl. Triphenodioxazin, Diazahemicyanin, Chinophthalon, Benzodifuranon und Idigoid sein kann.

Die Farben können wasserlöslich sein aufgrund von vorhandenen Aufschlußgruppen wie Sulpho-, Carboxy- und Quartärammoniakgruppen, doch sie sind vorzugsweise frei von derartigen Substituenten.

Weitere Substituenten, die bei organischen Farbmolekülen üblich sind, können vorhanden sein, und diese beinhalten Chlor- und Bromatome sowie Nitro-, Cyan-, Hydroxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Alkyl-, Alkoxy-, wahlweise substituierte Aryl-, Alkylsulphonyl-, Arylsulphonyl-, wahlweise substituierte Carbamoyl-, wahlweise substituierte Sulphamoyl-, Trifluormethyl-, Acylamino-, Acyloxy-, Acylcarbonyl- und Alkoxy-carbonylgruppen. In geeigneten Fällen, wie bei Phthalocyanin und bestimmten Azostrukturen, kann das Farbmolekül ein koordinativ gebundenes Metallatom wie Kupfer, Chrom oder Kobalt enthalten.

Azofarben, von denen die Farbpolymere abgeleitet werden können, schließen die der Formel:



ein, wobei A den Rest eines carbozyklischen oder heterozyklischen diazoisierbaren Amins darstellt, das wenigstens einen elektrophilen Substituenten enthält.

E stellt den Rest einer carbozyklischen oder heterozyklischen Kupplungskomponente dar, m ist eine ganze Zahl von mindestens 2 und R^1 , R^2 , R^3 , S und n haben die oben angegebene Bedeutung. Als Beispiele für carbozyklische Radikale, die durch A dargestellt werden können, kann man Naphthyl- und speziell Phenylradikale nennen. Heterozyklische Radikale, die durch A dargestellt werden können, schließen

2-Thenyl

3- oder 3-Pyrazolyl

2- oder 5-Imidazolyl

3-(1,2,4-Trizolyl).

5-(1,2,3,4-Tetrazolyl),

2-(1,3,4-Thiadiazolyl),

3- oder 5-(1,2,4-Thiadiazolyl),

4- oder 5-(1,2,4-Thiadiazolyl),

3-, 4- oder 5-Isotrizolyl,

3-Pyridyl,

2-Benzoxazolyl,

3-Thienyl-(2,3-b)-pyridin,

3-Isotrizolyl-(3,4-d)-pyrimidin,

3-Isotrizolyl-(3,4-b)-pyridin,

3-Isotrizolyl-(3,4-b)-thiophen,

2-Thizolyl,

2-Benzthizolyl

Indazo-3-yl,

Pyrazolopyridin-3-yl und Benz-2,1-isotrizazol-3-yl Radikale ein.

Als Beispiele für elektrophile Substituenten, die bei A vorhanden sein können, kann man Chlor, Brom, Fluor, Nitro, Cyan, Thiocyanat, Trifluormethyl, Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl), Alkylsulphonyl (z. B. Methylsulphonyl), Alkoxy-carbonyl (z. B. Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl), Acrylcarbonyl (z. B. Benzoyl), Arylsulphonyl (z. B. Phenylsulphonyl), Carbamoyl, Aloylcarbomoyl (z. B. Methylcarbamoyl), Dialkylcarbamoyl (z. B. Diethylcarbamoyl), Arylcarbamoyl, Diarryncarbamoyl, Sulphamoyl, Alkylsulphamoyl (z. B. Äthylsulphamoyl), Dialkylsulphamoyl (z. B. Dimethylsulphamoyl), Arylsulphamoyl und Arylazo nennen.

Um bessere Eigenschaften der Farbbeständigkeit zu erreichen, sollte vorzugsweise keine Nitrogruppe tragen, wenn E carbozyklisch ist, und wenn sowohl A als auch E carbozyklisch sind, sollte A kein Nitro oder Chlor enthalten, falls keine andere elektrophile Gruppe vorhanden ist.

Außer einem oder mehreren elektrophilen Substituenten kann der Rest, der von A dargestellt wird, einen oder mehrere Substituenten tragen, die keinen elektrophilen Charakter haben.

Beispiele solcher Substituenten sind Hydrocy-Alkyl- (z.B. Methyl-, Butyl-), Alkoxy- (z.B. Methoxy-) und Acalamino- (z.B. Acetyl-amino-) Radikale. Der Rest der Kupplungskomponente, der durch E dargestellt wird, kann der Rest irgendeiner carbozyklischen oder heterocyklischen Kupplungskomponente sein, d.h. Verbindungen, die mit Diazoverbindungen kuppeln, um Azofarben zu bilden.

Beispiele solcher Kupplungskomponenten sind unter anderem Glieder von Phenol-, Naphtol-, Arylamin-, Pyramolon-, Aminopyrazo-, 2,6-diaminopyridin-, 2,6-Dihydroxypyridin- und Aminopyrimidinreihen. Alle Substituenten, die als Kupplungskomponenten geeignet sind, können vorhanden sein.

Anthrachinonfarben, aus denen die Farbpolymeren abgeleitet werden können, schließen besonders Derivate von 1,4-, 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon ein.

Die Polymere können durch Polymerisierung von mindestens einer organischen Farbe bereitet werden, die zwei oder mehrere polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthält. Die Polymerisation kann mit allen geeigneten konventionellen Verfahren durchgeführt werden. So können Auffüll-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionsverfahren mit Hilfe der üblichen Polymerisationsinitiatoren, und, falls erforderlich, Emulgatoren und/oder Schutzkolloide angewandt werden. Damit man die Polymere in fester Teilchenform erhält, ist es praktisch, die Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung eines entsprechend löslichen Initiators wie Azo-diisobutpronitril durchzuführen und das Copolymer durch Ausfällung und Filtrierung zu isolieren. Polymere kann man in einer geeigneten beständigen Dispersionsform (Latex) durch Anwendung des Emulsions-Polymerisationsverfahrens und, zum Beispiel, eines Persulfats als Initiator erhalten. Besonders gut verwendbare Farbpolymeren zur Anwendung im Verfahren der Erfindung können durch Mischpolymerisierung von mindestens einer organischen Farbe bereitet werden, die zwei oder mehrere polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen und mindestens ein ungefärbtes polymerisierbares Olefin enthält.

Die Mischpolymerisation kann unter Verwendung konventioneller oben beschriebener Methoden zur Erzeugung von Mischpolymeren durchgeführt werden, die Grundmoleküle enthalten, welche von der organischen Farbe und dem ungefärbten Olefin abgeleitet wurden. Die Mischpolymere enthalten geeigneterweise mindestens 0,5% und besser aber zwischen 2 und 10% Ma.-% der Grundeinheit, die von der organischen Farbe abgeleitet wurde.

Beispiele ungefärbter polymerisierbarer Olefine, die für die Bereitung von Farbpolymeren verwendet werden können, sind Vinyl-Aromaten, zum Beispiel Styrol, Alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Alpha-Beta angesättigte Carbonsäuren, z.B. Acryl- und Methacrylsäuren und deren Nitrile, Amide und Ester, z.B. Acrylnitril, Methylmethacrylat, Butalmethacrylate, Cyclydimethacrylat, Acrylamid und N-Methylacrylamid, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylcarbazol und Vinylketone.

Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat werden bevorzugt.

Farben, die zwei oder mehrere polymerisierbare olefinische ungesättigte Gruppen enthalten, sind in der Technik bekannt und können durch die Zugabe polymerisierbarer Gruppen zu einer Farbe oder in eine oder mehrere Zwischenstufen, z.B. das diazotierbare Amin und/oder die Kupplungskomponente bei einer Azofarbe bereitet werden. Bei einem Zugabeverfahren reagiert eine Farbe oder Zwischenstufe, die eine entsprechende funktionelle Gruppe enthält, mit einer Verbindung, die eine polymerisierbare olefinische Gruppe sowie eine funktionelle Gruppe enthält, die gegenüber der o.g. funktionellen Gruppe reaktionsfähig ist.

Die Farbpolymeren sind besonders zweckmäßig in Form von Latex, der zwischen 20 und 50 Gew.-% des Polymers enthält. Ein besonders gut verwendbarer Latex enthält zwischen 20 und 50 Gew.-% eines Mischpolymers, das zwischen 2 und 10 Gew.-% der Grundeinheiten enthält, die von einer organischen Farbe, die mindestens zwei Methacryloylgruppen enthält, abgeleitet wurden, und zwischen 98 und 90 Gew.-% der Einheiten, die aus einer Mischung von Co-Monomeren abgeleitet wurden, die zum Methylmethacrylat und einem N-Methylolarylamidderivat bestehen, wobei letzteres zwischen 0,1 und 5,0 Ma.-%, besser aber zwischen 0,5 und 2,0 Ma.-% der Co-Monomermischung haben. Die Farbe enthält vorzugsweise zwei Methacryloxygruppen, und das N-Methylolacrylamidderivat ist speziell N-Methylolacrylamid selbst.

Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung kann textiles Material, sowohl natürlichen als auch künstlichen Ursprungs, gefärbt werden, z.B. Material aus Naturzellulosefasern, z.B. Baumwolle, Flachs, Jute, Hanf, Sisal und Ramiefasern, Zellulose regeneratfasern, z.B. Viskoseseide und Kuoxamfaserstoff, Zelluloseesterfasern, z.B. Zelluloseacetat und Zellulosetriacetat, Naturproteinfasern, z.B. Wolle, Seide und Mohair, Protein regeneratfasern, synthetische Polyamidfasern, z.B. Nylon 66 und Nylon 6, modifizierte synthetische Polyamidfaser, Benzolpolyesterfasern, z.B. Polyäthylen-Terephthalat, modifizierte Polyesterfasern, Polyacrylnitrilfasern, modifizierte Polyacrylnitrilfasern, Polyurethanfasern und Polyolefinfasern, z.B. Polypropylen und von Vinylidendinitril und Vinylester und Mischungen der oben genannten Fasern aufbauen. Das Verfahren ist von besonderem Wert für das Färben von Baumwolle, Polyester und Polyester/Baumwollmischgeweben. Beim Bedrucken kann das Farbpolymer entweder in Form einer wäßrigen Dispersion oder als Latex in den Druckteig der für das textile Material in konventioneller Weise verwendet werden soll, zugeführt werden. Die Druckteige können auch vernetzende Agenzien, Bindemittel und Katalysatoren enthalten. Die entstehenden Drucke sind hinsichtlich der Leuchtstärke des Farbtons, Farbzahl, der Abriebbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Transparenz zu Pigmentschwarz, die schärfere Linien ergibt, besser als die, die man durch herkömmliche Pigmentdruckverfahren erzielt. Die Polymere können in Verbindung mit Pigmenten in einem herkömmlichen Pigmentdruckrezept verwendet werden.

Verglichen mit Druckverfahren, bei denen Dispersions- oder Reaktivfarbstoff verwendet wird, hat das Verfahren der Erfindung den Vorteil, daß ein Abwaschen oder Aufhellen nach der Fixierung nicht erforderlich sind.

Bei einem Kontinuierfärbverfahren wird das Farbpolymer in eine Foulardierlösung gemeinsam mit anderen üblichen Bestandteilen eingebunden, wobei das textile Material in herkömmlicher Weise mit der Lösung behandelt wird. Die Foulardierlösung kann vernetzende Agenzien, Bindemittel und Katalysatoren enthalten. Die daraus entstehenden Farben sind hell, haben ausgezeichnete Eigenschaften der Farbbeständigkeit und müssen anschließend nicht aufgehellt werden.

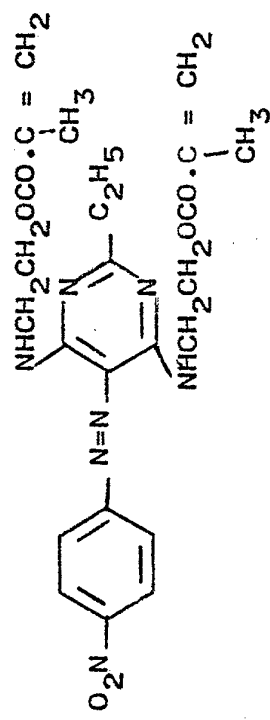
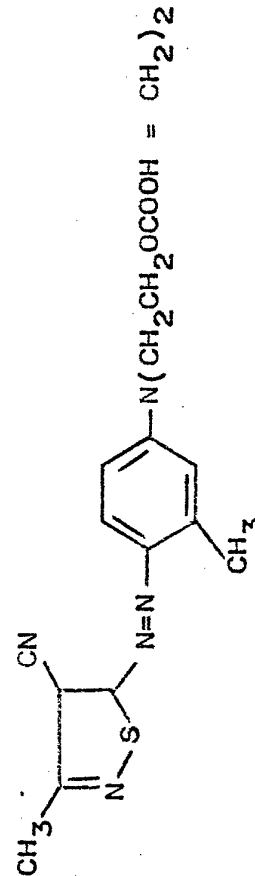
Ausführungsbeispiel

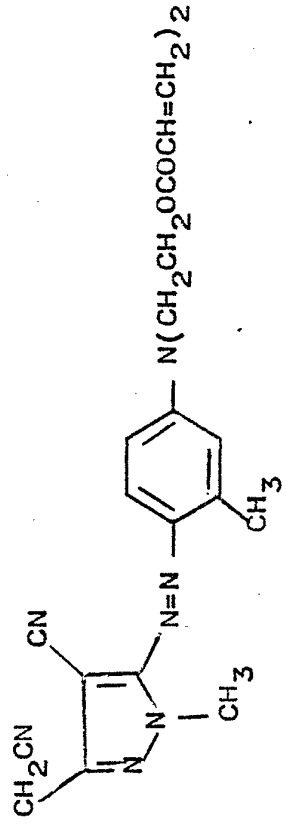
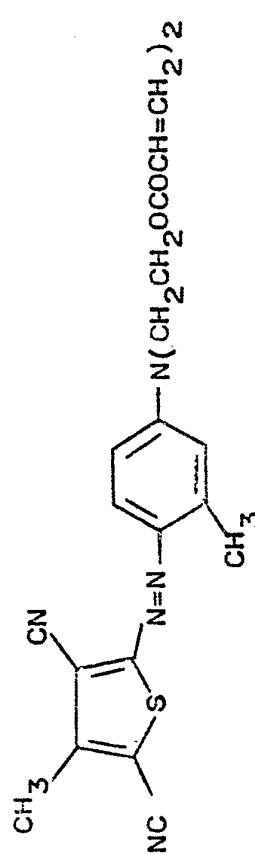
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, jedoch nicht beschränkt, wobei alles in Gewichtsteilen angegeben wird.

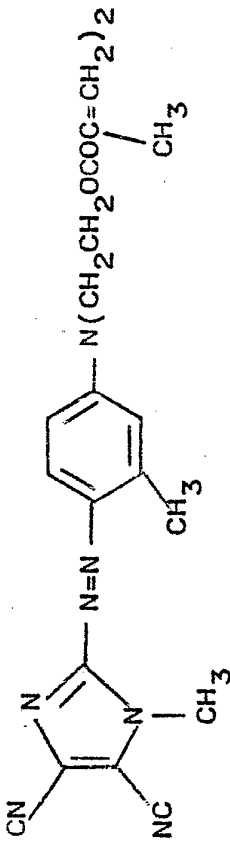
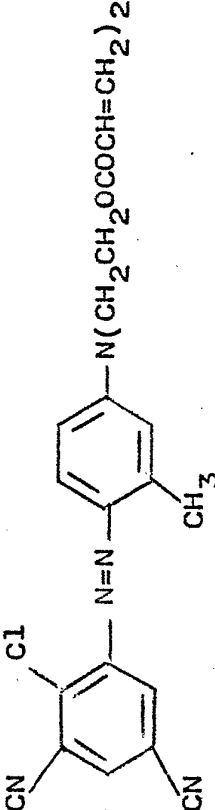
Beispiel 1

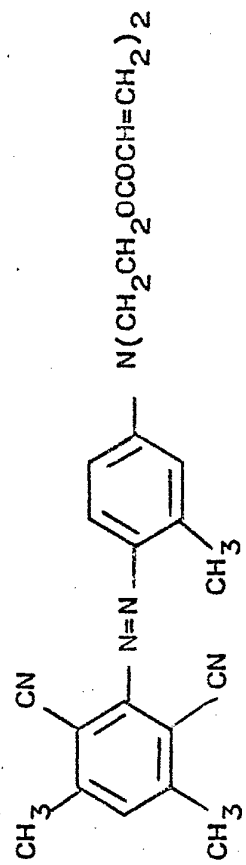
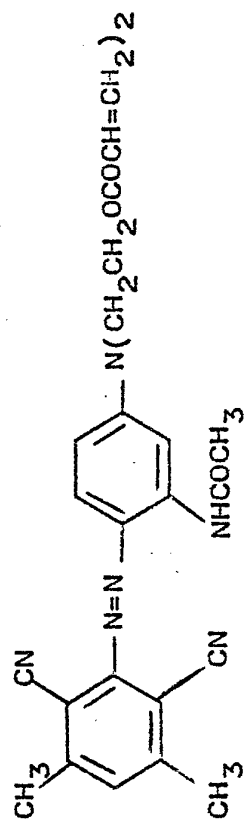
1,0 Teile 4,6-bis-(β -Acryloyloxyethylamino)-2-äthyl-5-(4-nitrophenylazo)pyrimidin wird in 50 Teilen Methyl-methacrylat gelöst, dann unter schnellem Rühren einer Lösung von 1,2 Teilen Natriumsalz der Lauryläthersulphonsäure und 0,4 Teilen eines äthoxylierten C₁₃–C₁₅ aliphatischen Alkohols in 20 Teilen Wasser zugegeben, damit man eine grobe Emulsion erhält. Diese wird mit 4,6 Teilen 4%igem wäßrigen Kaliumpersulfats behandelt, dann 15 Minuten lang nach und nach einer Lösung von 3,5 Teilen 4%igem wäßrigem Kaliumpersulphat und 0,3 Teilen Natriumsalz von Lauryläthersulphonat in 33 Teilen Wasser, das eine Temperatur zwischen 88 und 90°C hat, zugegeben. Nach dem Rühren bei 88–90°C für weitere 10 Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, gesiebt und dann für Polyester und Baumwolle mit Hilfe der herkömmlichen Druck- und Kontinufärbverfahren angewendet, so daß man einen goldgelben Farbton von ausgezeichneter Licht-, Wärme- und Wasserbeständigkeit erhält. Bei der Anwendung für Baumwolle bei Vorhandensein eines auf einem Butylacrylat beruhenden polymeren Bindemittelsystems erhält man außerdem eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Nässe und Trockenreibung.

Die nachfolgende Tabelle enthält weitere Beispiele von Produkten, die man auf ähnliche Weise wie das Produkt in Beispiel 1 erhält. Spalte 2 gibt das verwendete Farbstoffmonomer an, Spalte 3 das farblose Mischcomonomer und Spalte 4 die Farbe des endgültigen Drucks.

Beispiel	Farbstoffmonomere	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
2		Methyl-methacrylat	goldgelb
3	"	Äthyl-methacrylat	"
4		Methyl-methacrylat	blaurot

Beispiel	Farbstoffmonomere	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
5		Methyl-methacrylat	orange
6		"	violett

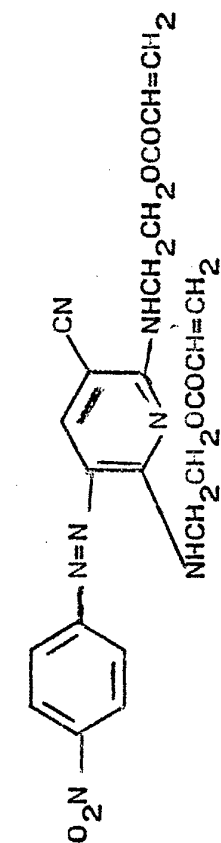
Beispiel	Farbstoffmonomere	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
7		Methylmethacrylat	blaurot
8		"	orange

Beispiel	Farbstoffmonomere	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
9		Methylmethacrylat	rötlich-orange
10		"	blaurot

Beispiel	Farbstoffmonomere	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
----------	-------------------	----------------------	-----------------------

11

Methyl-
methacrylat



orange

Tabelle 2 beschreibt weitere Beispiele von gefärbten Mischpolymeren, die mit Hilfe des Verfahrens von Beispiel 1 bereitet wurden. Die zweite bzw. dritte Spalte der Tabelle beschreiben die Diazo- und Kupplungskomponenten, die für die Herstellung der Azofarbe verwendet wurden. Die dritte Spalte gilt die farblosen Co-Monomere und die letzte Spalte die Farbe der bedruckten Baumwolle an.

Tabelle 2

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungs- komponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
12	4-Nitroanilin	4,6-bis-/(2-Acryloxy-1-äthyl)äthylamino/-2-äthylpyrimidin.	Methylmethacrylat (mm)	goldgelb
13	4-Nitroanilin	4,6-bis-/(2-Acryloxy-1-äthyl)äthylamino/-2-äthylpyrimidin.	mm/Acrylsäure	goldgelb
14	4-Nitroanilin	4,6-bis-/(2-Acryloxy-1-äthyl)äthylamino/-2-äthylpyrimidin.	mm/Butylacrylat	goldgelb
15	4-Nitroanilin	4,6-bis-/(2-Acryloxy-1-äthyl)äthylamino/-2-äthylpyrimidin.	2-Äthylhexylmethacrylat	goldgelb
16	4-Nitroanilin	4,6-bis-/(2-Acryloxy-1-äthyl)äthylamino/-2-äthylpyrimidin.	Dodecylmethacrylat	goldgelb
17	4-(1,1-bis-Acryloyloxy-methylpropoxy-carbonyl)Anilin	1-Äthyl-5-cyan-4-methyl-6-hydroxypyrid-2-one	mm	goldgelb
18	3,4-Dicyan-anilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	orange
19	2-Cyan-4-nitro-anilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	blaurot
20	2-Chlor-4-nitroanilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	rot
21	4-Chlor-2,6-dicynanilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	rot
22	2,6-Dicyan-4-methylanilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	rot
23	4-Chlor-2-nitroanilin	3-Methyl-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	rot
24	2-Chlor-6-nitroanilin	3-Acetylamion-N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	blau
25	2-Chlor-4-nitroanilin	N,N-bis-acryloyloxyäthylanilin	mm	orange
26	4-(N,N-bis-2-acryloyloxy-äthylsulphamoyl-2-nitroanilin)	2-Naphthol	mm	orange
27	4-(N,N-bis-2-Acryloyloxyäthylsulphamoyl)-2,6-Dichloranilin	N,N-bis-Acryloyloxyäthylanilin	mm	goldgelb

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungs- komponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
	2,3,5-Trichlor- 6-cyananilin	3-Methyl-N,N- bis-acrylanilin oxyäthylanilin	mm	orange
	5-Amino-4-cyan- 1,3-dimethyl- pyrazol	N-Acryloyloxy- äthyl-N-cyan- äthyl-3-acrylamid- anilin	mm	goldgelb
	3-Chlor-4- cyananilin	3-Methyl-N,N-bis acryloyloxyäthyl- anilin	mm	orange
	4-Amionazobenzol	3-Methyl-N,N- bis acryloyloxy- äthylanilin	mm	orange
	3,5-Dicyan- anilin	3-Methyl-N,N- bis acryloyloxy- äthylanilin	mm	orange

Die folgende Tabelle 3 stellt polymerisierte Farbemulsionen dar, die man auf ähnliche Weise erzielt hat, indem die Kupplungskomponente des Beispiels 32 und die in der zweiten Spalte beschriebene Diazokomponente verwendet wird. Die farblosen Co-Monomere werden wiederum in Spalte drei und der Baumwollfarbton wird in der letzten Spalte angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Diazokomponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
	2,5-Dichlor-4-cyananilin	mm	orange
	2,6-Dicyan-4-äthoxycarbonyl-3-methylanilin	mm	blaurot
	3-Amion- 5-Cyan 6-methyl-isothiazol/3,4:b/ Pyridin	mm	blau
	2-Amion-6-thiocyanat-benzthiazol	mm	rot
	2-Amion-5-chlor- 1,3-thiadiazol	mm	scharlach
	4-Äthylsulphamoylanilin	mm	goldgelb
	4-Methoxycarbonylanilin	mm	goldgelb
	4-Butoxycarbonylanilin	mm	goldgelb
	4-Methylsulphonylanilin	mm	orange
	2-Cyan-4-Methoxycarbonylanilin	mm	rot
	2-Chlor-6-cyan-4-methoxycarbonylanilin	mm	rot
	2,6-Dicyan-4-methoxycarbonylanilin	mm	violett
	2-Amion-3-Cyan-5-phenylazo-thiophen	mm	blau
	2-Chlor-5-nitroanilin	mm	gelb
	4-Brom-2,6-dicyananilin	mm	rot
	2-Amion-3-Cyan-4-äthoxycarbonylanilin	mm	rot
	5-Amion-3-Cyanmethyl-4-äthoxycarbonyl-1- methylpyrazol	mm	orange
	5-Amion-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol	mm	rot
	5-Amion-3-methylthio-1,2,4-thiadiazol	mm	rot
	5-Amion-4-nitro-3-methylisothiazol	mm	rötlich blau
	5-Amion-3-brom-4-acetylisothiazol	mm	rot
	6-Amino-2-methylthioisothiazol/4,5:d/Thiazol	mm	rot
	3-Amino-4-methyl-5-methylthioisothiazol	mm	goldgelb
	4-Amino-3,5-bis- äthoxycarbonylisothiazol	mm	Scharlach
	2-Amino-4-chlor-5-formylthiazol	mm	violett
	5-Amino-4-cyan-3-äthylsulphonylisothiazol	mm	blaurot
	5-Amino-4-cyan-3-äthylsulphonylisothiazol	mm	blaurot
	3-Amino-2,4,6-trichlorpyridin	mm	orange
	2-Amino-4,5-dicyanthiazol	mm	rötlich blau
	2-Amino-6-cyanbenzthiazol	mm	blaurot
	3-Amino-5,7-dicyan-2,1-benisothiazol	mm	blau
	2-Cyan-3,5-bistrifluormethylanilin	mm	rot

Ähnliche Farben werden durch die Verwendung der Kupplungskomponente des Beispiels 1 mit den Kupplungskomponenten der Tabelle 4 bereitet. Die bei Baumwolle erzielten Farbtöne werden in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Alle ischpolymerisierten Farben werden mit den in Beispiel 1 beschriebenen Mengen hergestellt.

piel	Diazokomponente	Kupplungs- komponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baum- wolle
	4-Nitroanilin	2,6-bis (2-Acryloyloxyäthylamino)-3-Cyan-4-Methylpyridin	mm	orange
	4-Nitroanilin	1-/2,3-bis (Acryloyloxy)Prop-1-yl/-3-Cyan-2-hydroxy-4-methyl-pyrid-6-one	mm	grüngelb
	4-(N,N-bis-2-Acryloyloxyäthyl) Sulphamoyl-2-chloranilin	N,N,N"-tris (2-Acryloxyäthyl)-1,3-Phenylendiamin	mm	scharlach
	4-(N,N-bis-2-Acryloyloxyäthyl) Sulphamoyl-2-chloranilin	5-Acryloylamine-2-methoxyl-N,N-bis-2-acryloyl-oxy-äthylanilin	mm	rot
	4-(N,N-bis-2-Acryloyloxyäthyl) Sulphamoyl-2-chloranilin	N-(2-Acryloyloxyäthyl)-N-(2-Cyan-äthyl)-3-Methylanilin	mm/bis-Acryloyl-äthylen-glykol	orange
	4-Aminostyrol	1-(3-Acryloyloxy-n-propyl)-3-Cyan-2-hydroxy-4-methylpyrid-6-one	mm/bis-Acryloyl-äthylen-glykol	grüngelb
	4-Acryloyloxy-äthylamino-sulphonylanilin	1-(3-Acryloyloxy-n-propyl)-3-Cyan-2-hydroxy-4-methylpyrid-6-one	mm/bis-Acryloyl-äthylen-glykol	grüngelb
	2-Chlor-4-Nitroanilin	N,N-bis-(2-Acryl)-oxyloxyäthyl)Anilin	Butyl-metha-crylat	orange
	2-Chlor-4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	2-Äthyl-hexyl-methy-crylat/ mm. 2/1	orange
	2-Chlor-4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	Styrol/ mm. 1/3	orange
	2-Chlor-4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	Alpha-methyl-styrol	orange
	2-Chlor-4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	Methacryl-nitril	orange
	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	mm/Glycidyl methacrylat 4/l	orange
	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	Vinylacetat mm. 1/2	orange
	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	Dodecyl-metha-crylat	orange
	4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)-2-Äthylpyrimidin	mm	orange
	4-Nitroanilin	4,6-bis-(2-Methacryloyloxyäthyl-amino)-2-Äthylpyrimidin	mm	orange
	2-Cyan-4-nitroanilin	N,N-bis-/2-(2-Carboxyacryloyloxy) Äthyl/-3-Methylanilin	mm	blaurot
	4-Nitroanilin	4,6-bis-/2-(1-Bromacryloyloxy) Äthylamino/-2-Äthylpyrimidin	mm	goldgelb
	4-Nitroanilin	4,6-bis-/2-(1-Methoxyacryloyloxy) Äthylamino/-2-Äthylpyrimidin	mm	goldgelb

Beispiele der Tabelle 6 sind Emulsionscopolymere von Methylmethacrylat.

Tabelle 6

piel	Farbstoff-Monomer	Farbton auf Baumwolle
	1,4-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)-Anthrachinon	rötlich blau
	1,4-bis-(2-Acryloyloxy-1-äthyl-äthylamino)-Anthrachinon	rötlich blau
	1,4-bis-/4-(2-Acryloyloxy)Phenyl-amino/ Anthrachinon	grün
	1,4-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)-5-Hydroxy-8-nitroanthrachinon	türkis

Tabelle 4

Beispiel	Diazokomponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwoll
65	2-Chlor-4-nitroanilin	mm	orange
66	2-Cyan-4-nitroanilin	mm	rötlich orang
67	2-Brom-6-cyan-4-nitroanilin	mm	gelbrot
68	2,6-Dicyan-4-nitroanilin	mm	scharlach
69	4-Äthylsulphamoylanilin	mm	gelb
70	3,4-Dicyan-anilin	mm	goldgelb
71	4-Nitroanilin	mm/N-Methylol-acrylamin	goldgelb
72	2-Chlor-5-nitroanilin	mm	gelb
73	4-Methoxycarbonylanilin	mm	mittelgelb
74	2,6-Dichlor-4-äthylsulphamoylanilin	mm	gelb
75	2-Brom-6-cyan-4-methoxycarbonylanilin	mm	orange
76	5-Amino-4-cyan-3-methylisothiazol	mm	scharlach
77	4-Methylsulphonylanilin	mm	gelb
78	2-Amino-3-cyan-5-phenylazothiphen	mm	scharlach
79	2,6-Dicyan-4-methylanilin	mm	orange
80	2,6-Dicyan-4-methoxycarbonalanilin	mm	scharlach
81	2-Cyan-5-nitroanilin	mm	scharlach
82	2-Methoxycarbonyl-4-nitroanilin	mm	scharlach

Beispiel 83

Ein Ansatz erfolgt in genau der gleichen Weise wie bei Beispiel 1, außer, daß 3,0 Teile des gleichen Farbstoffmonomers anstelle von 1,0 Teilen des Beispiels 1 verwendet werden, damit der endgültige Baumwolldruck gute Gebrauchseigenschaften bekommt.

Beispiel 84

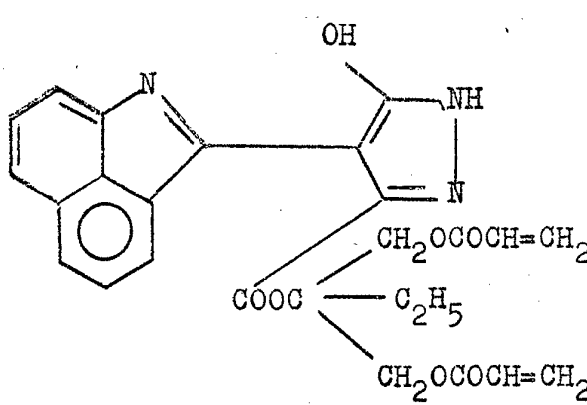
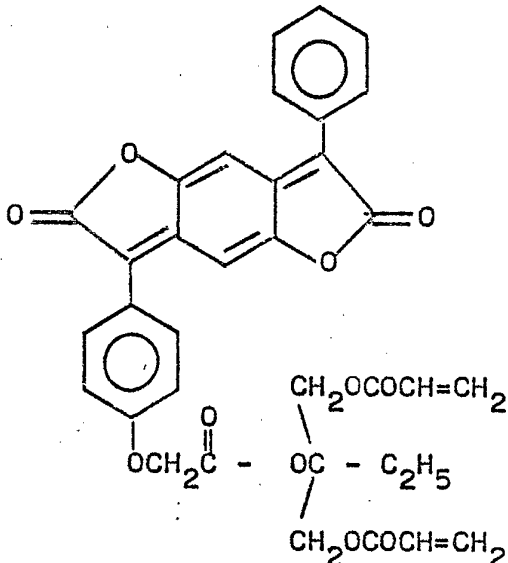
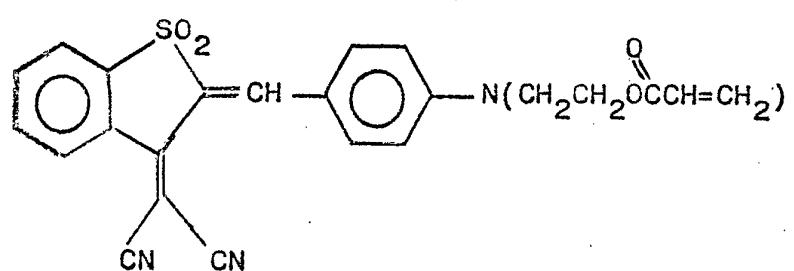
Ein weiterer Ansatz erfolgt wie in Beispiel 83 beschrieben, außer, daß 1 Teil N-Methylol-acrylamid zusätzlich in einer Lösung, die Tenside (Lauryläthersulphonat und äthoxylierten C₁₃-C₁₅ aliphatischen Alkohol) enthält, gelöst wird. Die endgültige Emulsion wird nur bei Vorhandensein von synthetischem Eindicker für Baumwolle angewendet und durch Trocknen bei 150°C fixiert. Der erzielte Druck hat gute Gebrauchseigenschaften und ist scheuer- und reibungsbeständig.

Weitere Beispiele werden in der folgenden Tabelle 5 angeführt. Die Diazokomponente wird in der zweiten Spalte, die Kupplungskomponente in der dritten, das Co-Monomer in der vierten und die bei Baumwolle erzielte Farbton in der fünften Spalte angegeben. Das Ansatzverfahren ist das gleiche wie in Beispiel 1.

Tabelle 5

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungs-komponente	Farblose Co-Monomere	Farbton auf Baumwolle
85	2-Chlor-4-nitroanilin	1-/2,3-bis (Acryloyl-oxy)prop-1-yl/-3-Cyan-2-hydroxy-4-methylpyrid-6-one	mm	grüngelt
86	2-Chlor-4-nitroanilin	1-/4-N:N-bis (2-Acryloyloxyäthyl) sulphamoyl/Phenyl-5-hydroxy-4-methylpyrazol	mm	grüngelt
87	2-Chlor-4-nitroanilin	2-(N,N-bis -2-Acryloyloxyäthyl)-Carbamoyl-3-naphthol	mm	scharlac
88	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)-2-Chlorpyrimidin	mm	goldgelt
89	2-Chlor-4-nitroanilin	2,4,6-tris(2-Acryloyloxyäthylamino)-2-Chlorpyrimidin	mm	orange
90	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis(2-Acryloyloxyäthylamino)-2-Thiomethylpyrimidin	mm	orange
91	2-Chlor-4-nitroanilin	4,6-bis (2-Acryloyläthylamino)-2-N,N-bis-Äthylaminopyrimidin	mm	scharlac
92	2-Chlor-4-nitroanilin	5-(2,3-bis-Acryloyloxy)Prop-1-ylamino-1,3-dimethylpyrazol	mm	goldgelt
93	2-Chlor-4-nitroanilin	2,6-bis (2-Acryloyloxyäthylamino)-3-Cyan-4-methylpyrimidin	mm	orange
94	2-Chlor-4-nitroanilin	2-Chlor-N-(2,3-bis-Acryloyloxy-prop-1-yl)-anilin	mm	goldgelt
95	2-Chlor-4-nitroanilin	2-Chlor-N-(2,3-bis-Acryloyloxy-prop-1-yl)anilin	mm	goldgelt
96	4-Nitroanilin	2,4-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)-4-Chlorpyrimidin	mm	goldgelt
97	4-Nitroanilin	2,4,6-tris-(2-Acryloyloxyäthylamino)-Pyrimidin	mm	goldgelt

Fortsetzung Tabelle 6

Beispiel	Farbstoff-Monomer	Farbton auf Baumwolle
142	3-/N:N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)Carbamoyl/-1-2-Chlor-s-trifluormethyl) Phenylazo-2-hydroxynaphthalin	orange
143	N:N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)-3-Acetyl-amino-4-(2-Chlor-4-Methylsulphonyl) Phenylazoanilin	orange
144	2-/4-N:N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)Amino/-2-Methylphenylazo-6-nitro-benzthiazol	rubinrot
145		rot
146	3-/N:N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)Carbamoyl/1-1(2-Nitro)Phenylazo-2-hydroxynaphthalin	scharlach
147	4-/4-N:N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)Amino-phenylazo/-3-2/1,1-bis-Acryloyloxymethyl)Propoxycarbonyl/-Äthylthio-1,2,4-thiadiazol	rosa
148	N,N-bis-(2-Acryloyloxyäthyl)-4-(2,6-dichlor-4-nitro)phenylazoanilin	braun
149		scharlach
150		violett
151	2,9-bis-(2-Acryloyloxyäthylamino)6,13-Dichlortriphen diazin	blau