

CH 690 401 A5



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 690 401 A5

51 Int. Cl.⁷: D 06 P 005/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT A5**

21 Gesuchsnummer: 01457/96

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

22 Anmeldungsdatum: 11.06.1996

24 Patent erteilt: 31.08.2000

72 Erfinder:
Philippe Ouziel, Rue des Alpes 24,
68130 Altkirch (FR)
Jörg Binz, Im Aeschfeld 32, 4147 Aesch (CH)

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.2000

54 **Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial.**

57 Es wird ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weiteren in den Ansprüchen genannten copolymerisierbaren Monomeren erhältlich ist, aufweist. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten aus.



CH 690 401 A5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial, insbesondere gefärbtem Cellulosefasermaterial zur Verbesserung der Echtheiten.

Färbungen und Drucke mit substantiven Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nassechtheiten, besonders Wasch- und Wasserechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Cellulose nicht-kovalent gebunden ist, kann durch wiederholte Waschoperationen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im Allgemeinen, indem man an den Färbeprozess eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von formaldehydhaltigen Produkten, Homo- oder Copolymeren auf (Di)allylamin-Basis oder (Poly)amin-Dicyandiamid-Kondensaten anschliesst. Die bekannten Fixiermittel weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechtheit auf, oder sind ökologisch bedenklich. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von mit substantiven Farbstoffen gefärbtem Cellulosefasermaterial, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass man die Nassechtheiten von Substantivfärbungen auf Cellulosefasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit einem Homo- oder Copolymer auf der Basis eines N-Vinylamids unterzieht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C₂-C₄-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₂-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N-N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid, und N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₄-alkyl(meth)acrylat und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist, aufweist.

Die erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthalten wiederkehrende Strukturen der Formel



oder, insbesondere wenn Acrylnitril als Comonomer verwendet wird, der Formel



oder ein Salz davon.

Liegen die Gruppen der Formel (1) oder (2) in Salzform vor, so kommen als Gegenion zur Ammoniumgruppe prinzipiell alle üblichen Anionen, z.B. das Sulfatanion oder vorzugsweise ein Halogenidanion wie das Bromid- oder Chloridion, in Frage. Die Gruppen der Formel (1) und (2) liegen bevorzugt in Form eines Hydrohalogenids und insbesondere als Hydrochlorid vor.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Die Polymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel (1) werden z.B. hergestellt, indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls eines oder mehrere der genannten copolymerisierbaren Monomere in geeigneter Weise polymerisiert und anschliessend hydrolysiert. Die Polymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel (2) werden z.B. hergestellt, indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid, Acrylnitril und gegebenenfalls eines oder mehrere der genannten copolymerisierbaren Monomere in geeigneter Weise polymerisiert und anschliessend hydrolysiert.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht von z.B. < 500 000 und vorzugsweise 1000 bis 200 000 auf.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Fixiermitteln um Copolymere,

die durch geeignete Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und einem oder mehreren der genannten copolymerisierbaren Monomeren und anschliessende Hydrolyse erhältlich sind.

Handelt es sich bei dem copolymerisierbaren Monomer um ein Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, kommt z.B. Diallylamin, N-Methyldiallylamin, N-Ethyldiallylamin oder N,N-Dimethyldiallylamin jeweils gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids, besonders in Form des Hydrochlorids, in Frage. Verwendet man als Comonomer ein N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₄-alkyl-(meth)acrylat, so liegt diese bevorzugt in Salzform, z.B. als Hydrohalogenid, oder in quaternärer Form vor, wobei als Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl- oder Diethylsulfat, Methyl- oder Ethylchlorid oder Benzylchlorid in Frage kommen.

Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, besonders Acrylnitril, N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat.

Die Copolymere enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform 5 bis 95% Einheiten der zuvor angegebenen Formel (1) und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 5 bis 95% Einheiten der zuvor angegebenen Formel (2).

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

(i) Copolymere, die durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 40 Mol-%, Acrylnitril und anschliessende Hydrolyse erhältlich sind;

(ii) Copolymere, die durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylpyrrolidon und anschliessende Hydrolyse erhältlich sind.

Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere als Fixiermittel verwendet werden.

Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere, z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und anschliessende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z.B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Die anschliessende Hydrolyse kann unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen stattfinden, wobei im Fall einer sauren Hydrolyse Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) oder (2) gebildet werden, worin die Aminogruppe in Salzform, insbesondere als Ammoniumsalz, vorliegt.

Das erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis, z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,8 bis 2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterial, eingesetzt.

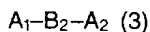
Die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemässe Verfahren aus, indem man zunächst das Cellulosefasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Cellulosefasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden.

Als Cellulosefasermaterial kommt z.B. regenerierte Cellulose oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht, z.B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle sowie Faser-mischungen mit synthetischen Fasern, z.B. Baumwolle/Polyamid-, oder insbesondere Baumwolle/Polyester-Mischfasern.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als ganz oder teilweise aus nativer oder regenerierter Cellulose bestehende Flocke, Garn, Kreuzspule, Garnstrang, Gewebe, Gewirk oder Filz.

Die Färbungen erfolgen mit Substantivfarbstoffen, wobei alle üblichen Direktfarbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2005–2478 sowie den Nachträgen dazu unter «Direct Dyes» beschrieben sind, in Frage kommen.

Als Direktfarbstoffe kommen für das erfindungsgemässe Verfahren insbesondere reaktivgruppenfreie Phthalocyaninfarbstoffe oder Dioxazinfarbstoffe oder Farbstoffe der Formel



in Betracht, wobei im Farbstoff der Formel (1) B₂ ein Brückenglied ist und A₁ und A₂ unabhängig voneinander je der Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Stilben- oder Anthrachinonfarbstoffes sind,

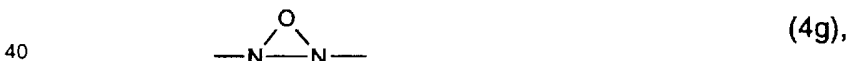
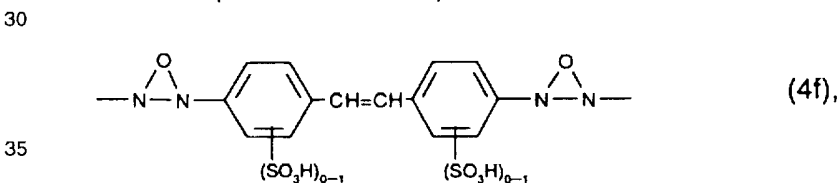
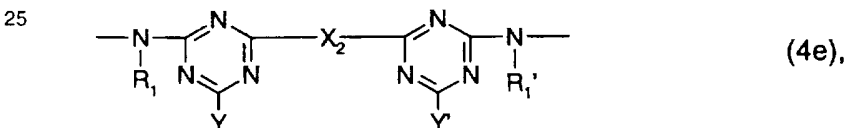
oder worin B₂ und A₁ die angegebenen Bedeutungen haben und A₂ ein durch einen heterocyclischen Rest oder einen Benzoylamino- oder Phenylaminorest substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist,

oder worin B₂ die direkte Bindung ist und A₁ und A₂ je der Rest eines Metallkomplexazofarbstoffes sind.

Bevorzugte Direktfarbstoffe sind solche der Formel (3), worin B₂, A₁ und A₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Als Brückenglieder kommen für B₂ in Formel (3) z.B. die folgenden in Betracht:

5 -NH- (4a),



worin R₁ und R₁' unabhängig voneinander je gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder insbesondere Wasserstoff, X₁ und X₂ Brückenglieder und Y und Y' unabhängig voneinander Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylthio, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo, Carboxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Cyclohexylamino, unsubstituiertes oder im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo und/oder Halogen substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, Morpholino oder 3-Carboxy- oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeuten.

55 R₁ und R₁' als C₁-C₈-Alkyl können unsubstituiert oder z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiert sein.

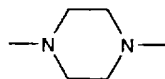
Bei X₁ als Brückenglied in Formel (4c) handelt es sich vorzugsweise um einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen substituierten C₂-C₆-Alkylen- oder C₅-C₉-Cycloalkylenrest oder einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierten Phenylen-, Biphenylen- oder Naphthylenrest. X₁ ist insbesondere gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenylen.

60 Als Brückenglieder X₂ in Formel (4e) kommen z.B. die Reste der Formeln

65

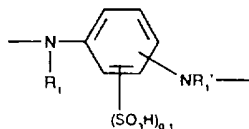


5



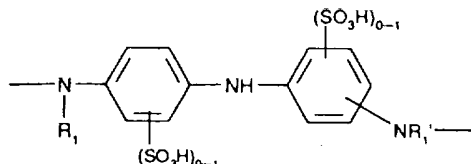
(5b),

10



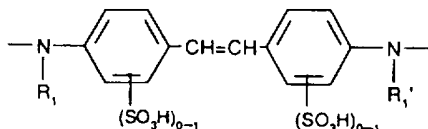
(5c),

15



(5d) oder

20



(5e)

25

in Betracht, wobei R_1 und R_1' die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen haben.

30

Die Reste A_1 und A_2 in Formel (3) können substituiert sein, wie z.B. durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen und Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie Acetyl-amino, Propionyl-amino, Methoxycarbonyl-amino, Ethoxycarbonyl-amino oder Benzoyl-amino, Phenyl-amino, N,N-Di- β -hydroxyethyl-amino, N,N-Di- β -sulfoethyl-amino, Sulfo-benzyl-amino, N,N-Di-sulfo-benzyl-amino, Alkanoylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, im Alkylteil durch Hydroxy weiter-substituierte Alkanoyl- oder Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenylazo, Naphtho-triazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfo-nyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkyl-carbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methyl-carbamoyl oder N-Ethyl-carba-moyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfa-moyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, Sulfo oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl weiter-substituiertes Amino, wobei die oben genannten heterocyclischen Reste sowie die einen Phenylrest enthaltenden Gruppen durch einen oder mehrere der oben als Substituenten der Reste A_1 und A_2 ge-nannten Gruppen weitersubstituiert sein können.

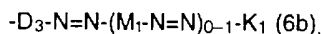
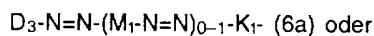
35

40

45

Als Rest eines Azofarbstoffes sind A_1 und A_2 bevorzugt Reste der Formel

50



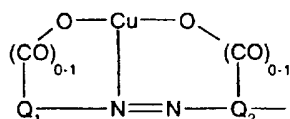
55

worin D_3 der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M_1 der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und K_1 der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe ist, wobei D_3 , M_1 und K_1 durch die oben für A_1 und A_2 angegebenen Substitu-enten, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegeb-enfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl oder C_2 - C_6 -Alkanoyl-amino oder gegebenenfalls im Phenylring durch Carboxy, Halogen, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy weitersub-stituiertes Phenyl-amino oder Benzoyl-amino substituiert sein können.

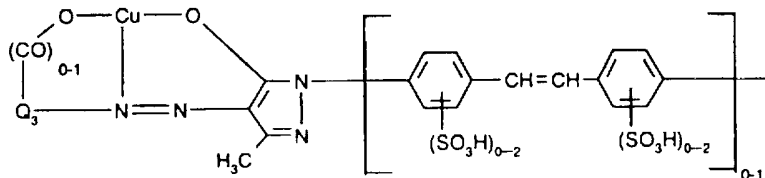
60

Als Rest eines Metallkomplexazofarbstoffes sind A_1 und A_2 bevorzugt Reste der Formel

65



(7a) oder

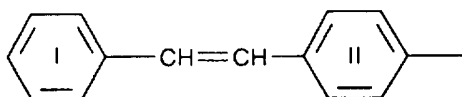


(7b),

15
20
25

worin der Sauerstoff bzw. die Carboxygruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe an den Rest Q_1 , Q_2 und Q_3 gebunden ist, Q_1 , Q_2 und Q_3 unabhängig voneinander ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe sind, wobei Q_1 , Q_2 und Q_3 durch die oben für A_1 und A_2 angegebenen Substituenten, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl oder C_2 - C_6 -Alkanoylamino oder gegebenenfalls im Phenylring durch Carboxy, Halogen, Hydroxy, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Carboxyalkoxy weitersubstituiertes Phenylamino, Benzoylamino oder Phenylazo substituiert sein können.

Als Rest eines Stilbenfarbstoffes sind A_1 und A_2 bevorzugt Reste der Formel

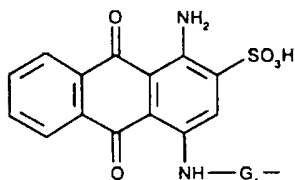


(8),

35
40

worin die Benzolringe I und II unabhängig voneinander durch die oben für A_1 und A_2 angegebenen Substituenten, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl oder C_2 - C_6 -Alkanoylamino oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiertes Naphthotriazol substituiert sein können.

Als Rest eines Anthrachinonfarbstoffes sind A_1 und A_2 bevorzugt Reste der Formel



(9),

50
55

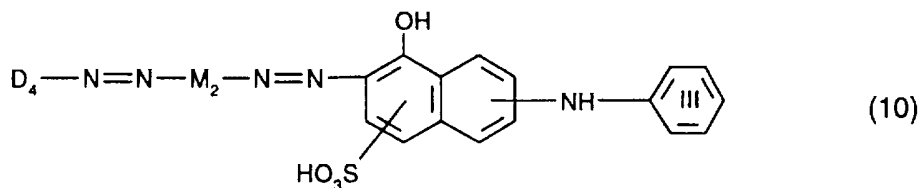
worin G_1 ein C_2 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl-, Phenylmethyl- oder vorzugsweise ein Phenylrest ist, wobei der Anthrachinonkern durch eine weitere Sulfogruppe, und G_1 als Phenylrest durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder insbesondere Sulfo substituiert sein kann.

Als durch einen heterocyclischen Rest substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist A_2 bevorzugt ein durch Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl oder Naphthotriazolyl substituierter Phenylrest, wobei der Phenylrest und die Benzthiazolyl-, Benzisothiazolyl- und Naphthotriazolyl-Substituenten des Phenylrestes unabhängig voneinander durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C_2 - C_6 -Alkanoyl oder C_2 - C_6 -Alkanoylamino substituiert sein können.

60
65

Farbstoffe der Formel (3), worin B_2 ein Brückenglied ist, können hierbei für A_1 und A_2 gleiche oder voneinander verschiedene Reste der Formeln (6a), (6b), (7a), (7b), (8) und (9) enthalten. Ebenso können Farbstoffe der Formel (3), worin B die direkte Bindung ist, für A_1 und A_2 gleiche oder voneinander verschiedene Reste der Formeln (7a) und (7b) enthalten.

Als Farbstoffe der Formel (3), worin A_2 ein Phenyl- oder Naphthylrest ist, welcher durch einen Benzoylamino- oder Phenylaminorest substituiert ist, kommen für die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen vorzugsweise Farbstoffe der Formel



10 in Betracht, worin D₄ und M₂ unabhängig voneinander die oben unter den Formeln (6a) und (6b) für D₃ und M₁ angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben und worin der Benzolring III gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, C₂-C₆-Alkanoylamino, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₆-Alkanoylamino, Benzoylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl weitersubstituiertes Benzoylamino oder Phenylamino substituiert ist.

15 Besonders bevorzugt als Direktfarbstoffe sind für das erfindungsgemässe Verfahren

(i) Farbstoffe der Formel (3), worin B₂ ein Brückenglied der Formeln (4a) bis (4i) ist und A₁ und A₂ unabhängig voneinander ein Rest der Formeln (6a), (6b), (7a), (7b), (8) und (9) sind;

20 (ii) Farbstoffe der Formel (3), worin B₂ und A₁ die angegebenen Bedeutungen haben und A₂ ein durch Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl oder Naphthotriazolyl substituierter Phenylrest ist, wobei der Phenylrest und die Benzthiazolyl-, Benzisothiazolyl- und Naphthotriazolyl-Substituenten des Phenylrestes unabhängig voneinander durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C₂-C₆-Alkanoyl oder C₂-C₆-Alkanoylamino substituiert sein können;

25 (iii) Farbstoffe der Formel (3), worin B₂ die direkte Bindung ist und A₁ und A₂ unabhängig voneinander ein Rest der Formeln (7a) und (7b) sind, oder

(iv) Farbstoffe der Formel (10).

30 Die Färbungen des Cellulosefasermaterials mit dem Substantivfarbstoff können nach dem Ausziehverfahren oder nach einem zweistufigen Verfahren, z.B. mittels Foulardieren oder Bedruckens, in üblicher Weise erfolgen. Bevorzugt ist das Färben mit Substantivfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren bei einem neutralen bis sauren pH-Wert.

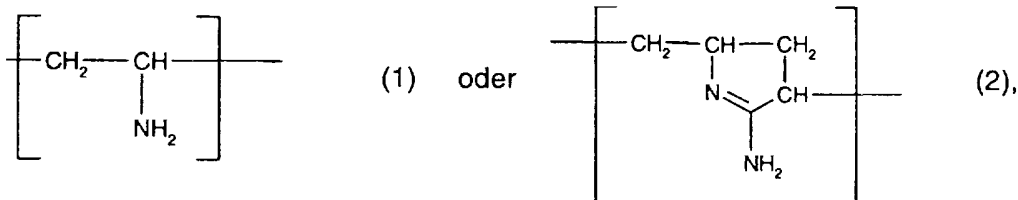
Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100 und vorzugsweise 1:5 bis 1:40.

35 Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 70°C und vorzugsweise 30 bis 50°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 20 bis 60 Minuten und vorzugsweise 30 bis 40 Minuten betragen. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 8 und vorzugsweise bei 5 bis 7.

40 Die Flotte kann ausser dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

45 Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach einem Ausziehverfahren mit einer mindestens eine Substantivfarbstoff enthaltenden wässrigen Flotte bei einem neutralen bis sauren pH-Wert färbt und das gefärbte Fasermaterial einer Nachbehandlung in einer frischen wässrigen Flotte unterwirft, die ein Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Methylacetamid und einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist und wiederkehrende Strukturen der Formel



60 die gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids vorliegen, aufweist.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen und Drucke von Substantivfarbstoffen auf Cellulosefasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Nassechtheiten, wie z.B. der Wasch- und Wasserechtheiten, aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechtheiten negativ beeinflusst werden. Ausserdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung.

65

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Herstellungsbeispiele

5 Beispiel 1:

13,7 g N-Vinylformamid, 10,3 g Acrylnitril und 130 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 60°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,4 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 12 g Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Polymersuspension wird 5 Stunden bei 60–65°C nachpolymerisiert. Dann werden 38 g Salzsäure 37%ig und 55 g Wasser addiert und die Reaktionsmischung 4 Stunden auf 95°C aufgeheizt. Man erhält eine viskose, klare Polymerlösung. Das Polymer besteht im Wesentlichen aus Einheiten der zuvor angegebenen Formel (2).

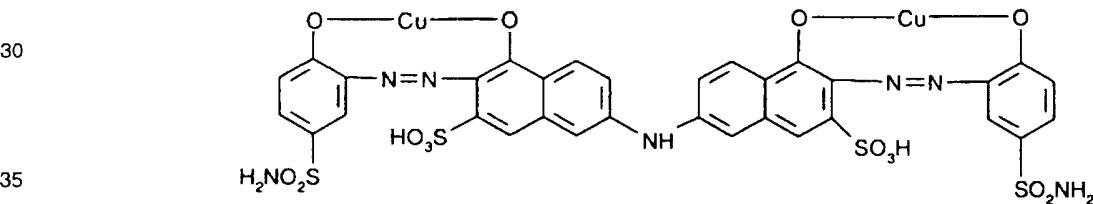
15 Beispiel 2:

115 g einer 20%igen Polyvinylacetat-co-Vinylformamid-Lösung in Wasser (Herstellung analog DE 3 926 059) und 34 g Salzsäure 37%ig werden 4 Stunden auf 80°C geheizt. Das Polymer wird in Ethanol eingefällt und getrocknet. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine niedrig viskose, klare Polymerlösung erhalten.

20 Anwendungsbeispiele

Beispiel 3:

25 2 Stücke à 20 g eines gebleichten Baumwoll-Trikots werden mit einem Flottenverhältnis von 1:30 nach einem Ausziehverfahren gefärbt, indem man mit dem in Wasser vorgenetzten Baumwoll-Trikot in eine auf 40°C erwärmte Flotte enthaltend 0,3 g Farbstoff der Formel



und 20 g/l calc. Glaubersalz einget, die Färbetemperatur mit 1°C/min auf 98°C aufheizt, 60 min. bei dieser Temperatur färbt, anschliessend auf 70°C abkühlen lässt, das gefärbte Material herausnimmt und 5 min. in fliessendem kaltem Wasser spült.

40 Eines der beiden gefärbten Baumwoll-Trikot-Stücke wird anschliessend während 30 Minuten bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:30 mit einer frischen wässrigen Flotte behandelt, die 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, des Polymers gemäss Beispiel 1 aufweist (bezogen auf 100% Aktivsubstanz) und mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt ist. Die solchermassen nachbehandelte Färbung wird ohne Spülen entwässert und getrocknet.

45 Ein Vergleich des nachbehandelten und des nicht nachbehandelten Baumwoll-Trikots zeigt, dass das erstere eine erhebliche verbesserte Waschechtheit aufweist.

Beispiel 4:

50 Verfährt man wie im Beispiel 4 beschrieben und verwendet anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes 0,3 Gew.-% Farbstoff der Formel

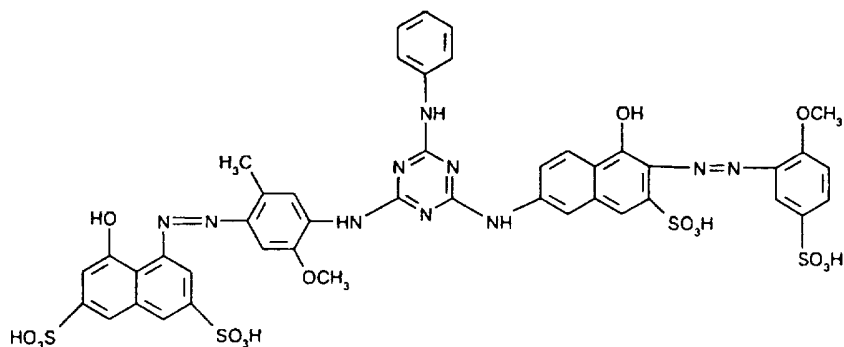
55

60

65

5

10



15

wird ein analoges Ergebnis erhalten, d.h. die nachbehandelte Färbung weist eine gegenüber der unbehandelten Färbung stark erhöhte Waschechtheit auf.

Beispiele 5 bis 6:

20

Verfährt man wie in den Beispielen 3 oder 4 beschrieben und verwendet für die Nachbehandlung anstelle des Polymers gemäss Beispiel 1 die folgenden Polymere, werden analoge Ergebnisse erhalten.

5 1 Gew.-% Polymer gemäss Beispiel 2

25

6 1 Gew.-% Polyvinylformamid-Homopolymer (Hydrolysegrad ca. 80%, Herstellung gemäss U.S. 4 421 602, Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass die Hydrolyse mit HCl anstelle von NaOH erfolgt).

Patentansprüche

30

1. Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C₂-C₄-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₂-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N-N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid, und N,N-Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₄-alkyl-(meth)acrylat und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist, aufweist.

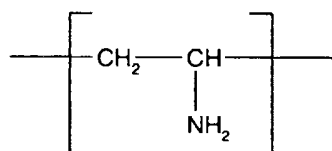
35

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.

40

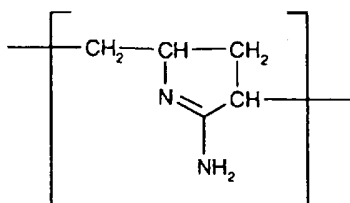
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Strukturen der Formel

45



(1) oder

50



(2)

60

oder ein Salz davon enthält.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer handelt, welches durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-% N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-% Acrylnitril und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist.

65

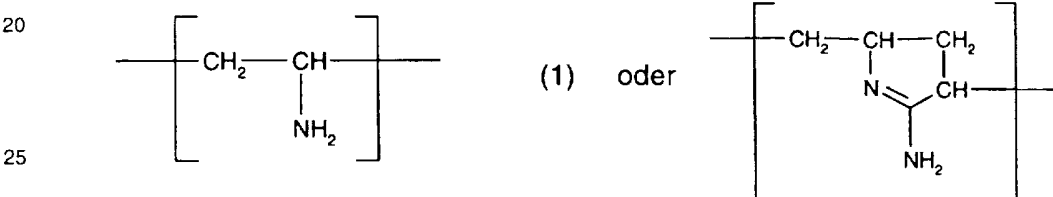
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer handelt, welches durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-% N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-% N-Vinylpyrrolidon und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 200 000 aufweist.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach einem Ausziehverfahren mit einer mindestens eine Substantivfarbstoff enthaltenden wässrigen Flotte bei einem neutralen bis sauren pH-Wert färbt und das gefärbte Fasermaterial einer Nachbehandlung in einer frischen wässrigen Flotte unterwirft, die ein Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Methylacetamid und einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist und wiederkehrende Strukturen der Formel



die gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids vorliegen, aufweist.

30

35

40

45

50

55

60

65