

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **81810513.2**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 1/22**  
**D 06 P 1/30, C 09 B 67/28**

22 Anmeldetag: **22.12.81**

30 Priorität: **30.12.80 CH 9644/80**

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Patentabteilung Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.07.82 Patentblatt 82/27**

72 Erfinder: **Koci, Zdenek**  
**Rebgasse 39**  
**CH-4102 Binningen(CH)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

54 **Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen.**

57 Beschrieben werden spezifische Verküpfungsbeschleuniger gemäss den Ansprüchen 1 und 2. Diese können einer Küpen- oder Schwefelfarbstoffzubereitung oder einem Färbegrad oder Druckpaste enthaltend Küpen- bzw. Schwefelfarbstoffe zugesetzt werden womit eine Verbesserung der Farbausbeute vor allem auf Cellulosematerialien erzielt wird.

**EP 0 055 694 A2**

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-13238/+

Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen

Die Erfindung betrifft spezifische Verküpfungsbeschleuniger, die einer Küpen- oder Schwefelfarbstoffzubereitung oder einem Färbebad oder einer Druckpaste enthaltend derartige Farbstoffe zugesetzt, der Verbesserung der Farbausbeute auf damit behandelten Materialien, vor allem Cellulose enthaltenden Materialien, dienen.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, bei denen die Farbausbeute beim Färben und Bedrucken von Cellulosematerialien mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen durch den Zusatz von spezifischen Verküpfungsbeschleunigern, meistens Oxidationsmitteln verbessert wird. Eine zusammenfassende Uebersicht findet sich z.B. in der DE-OS 1 469 670. In der DE-OS 2 252 944 wird in diesem Zusammenhang die Verwendung von chinoiden Verbindungen wie Benzochinon, Naphthochinon und Anthrachinon sowie deren Derivate beschrieben. Weiterhin ist für denselben Zweck aus den DE-PS 1 239 269, FR-PS 1 314 630 und 1 353 730 die Verwendung von anorganischen und organischen Schwermetallverbindungen bekannt und in der GB-PS 1 130 908 wird die Verwendung von aliphatischen und aromatisch-aliphatischen primären Diaminen oder Polyaminen empfohlen.

Jedoch ist nur eine begrenzte Auswahl von Substanzen aus den genannten Verbindungsklassen für die erforderliche gute und rasche Verteilung der Küpen- und Schwefelfarbstoffe in den Farbstoffflotten, Druckpasten und Farbstoffzubereitungen geeignet. Zudem sind diese Substanzen vielfach präparativ schwer zugänglich. Dazu kommt noch, dass die Mehrzahl dieser bekannten Verbindungen noch Nachteile anderer Natur aufweisen, wie niedrige Wirksamkeit bei unterschiedlichen Küpenfarbstoffen oder Färbeverfahren (z.B. schlechte Wirk-

- 2 -

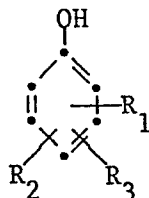
samkeit im Pad-Steam-Färbeverfahren im Vergleich zum Druck), hoher Preis und teilweise dunkle Eigenfarben z.B. von vielen Chinonverbindungen, sowie Nuancenänderungen wie z.B. bei der Verwendung von Anthrachinon. Was die Schwermetallverbindungen betrifft, so sind diese ökologisch weniger geeignet und Polyamine sind erst bei hohen Konzentrationen im Färbebad wirksam.

Aufgabe der Erfindung war es daher Verküpfungsbeschleuniger zu finden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und die bei den heutigen schnell arbeitenden Färbe- und Druckverfahren mit Küpfen- und Schwefelfarbstoffen die Geschwindigkeit der Reduktion der Farbstoffe erhöhen und gleichzeitig die Farbausbeute der Färbungen aus der Farbstofflotte oder Druckpaste verbessern.


Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, dass man zur Verbesserung der Verküpfbarkeit von Küpfen- und Schwefelfarbstoffen beim Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Textilmaterialien, vor allem Baumwolle oder Mischgewebe aus Baumwolle/Polyester, spezifische Verküpfungsbeschleuniger bzw. Mischungen davon wie im folgenden beschrieben einsetzt. Diese spezifischen Verküpfungsbeschleuniger sind an sich als Antioxydantien bekannt, besitzen eine ausgezeichnete Wirksamkeit, sind günstig im Preis und weisen die eingangs genannten Nachteile nicht auf. Sie können entweder in einer Küpfen- oder Schwefelfarbstoffzubereitung vorhanden sein, oder dem Färbebad bzw. Reduktionsbad oder der Druckpaste zugesetzt werden.

Die Erfindung betrifft somit feste oder flüssige Küpfen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, eines Verküpfungsbeschleunigers welcher mindestens eine aromatische Hydroxygruppe und/oder eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, eine -CONHOH-Gruppe, eine -CS- oder eine  $\text{>S=O}$  Gruppierung oder eine Thiamidgruppe enthält. Bei diesen Verküpfungsbeschleunigern handelt es sich vor allem um folgende Verbindungen:

## A) Verbindungen der Formel



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander bedeuten:  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $-CH_2OH$ , Wasserstoff, Halogen, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl, Cyclohexyl,  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $NO_2$ ,  $CONH_2$  oder die Gruppe

$-O-CH_2-$  , mit der Bedingung, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht gleich-

zeitig Wasserstoff bedeuten und ferner wenn einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$   $-OH$  oder  $-CH_3$  ist, dann ist höchstens einer der verbleibenden zwei Reste Wasserstoff.

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  in der Bedeutung einer  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe kann unverzweigt oder verzweigt sein. Es handelt sich beispielsweise um die Methylgruppe, Aethylgruppe, n-Propylgruppe, iso-Propylgruppe, die n-, sec.- oder tert.-Butylgruppe, die n-, sec.- oder tert.-Amylgruppe, die n-, sec.- oder tert.-Hexylgruppe, die n-, sec.- oder tert.-Octylgruppe oder die n-, sec.- oder tert.-Dodecylgruppe. Handelt es sich um eine Alkenylgruppe ( $C_3$ - $C_{12}$ ) so ist beispielsweise n-Propenyl oder die Allylgruppe genannt. Handelt es sich bei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  um Halogen so kommt vor allem F, Cl oder Br in Frage. In der Bedeutung einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe stellen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  beispielsweise die Methoxy-, Aethoxy-, n- oder iso-Propoxy- und n- oder iso-Butoxygruppe dar. Als Substituenten im Phenylrest, Benzylrest bzw. Phenäthylrest kommen z.B. in Frage: Halogen, wie Fl, Cl oder Br, die OH-Gruppe,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl (verzweigt oder unverzweigt) oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy (verzweigt oder unverzweigt).

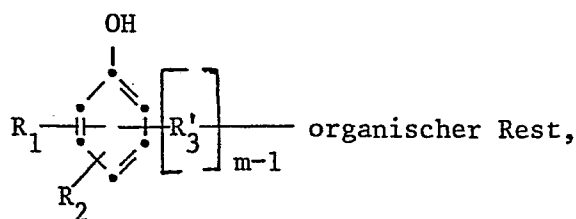
- 4 -

Es handelt sich beispielsweise um folgende Verbindungen:

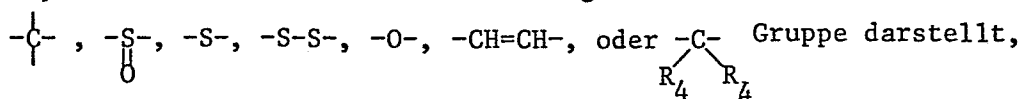
3,5-Di-tert.-butyl-brenzkatechin,  
 Hydrochinon-monobenzyläther,  
 5-Methyl-resorcin,  
 4-Cyclohexyl-resorcin,  
 2,5-Di-(tert.-amyl)-hydrochinon,  
 Tert.-butyl-hydrochinon,  
 4-Hydroxymethyl-2,6-di-(tert.-butyl)-phenol und vor allem  
 4-Chlor-m-kresol,  
 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol,  
 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon und insbesondere  
 2-Benzyl-4-chlor-phenol.

Die genannten Verbindungen des Typus (A) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

B) Eine weitere Verbindungsklasse sind die Verbindungen der Verbindungs-  
 klasse (A), welche über ein Brückenglied  $R'_3$  anstelle des Sub-  
 stituenten  $R_3$  an einen organischen Rest angeknüpft sind. Es handelt  
 sich um Verbindungen der Formel

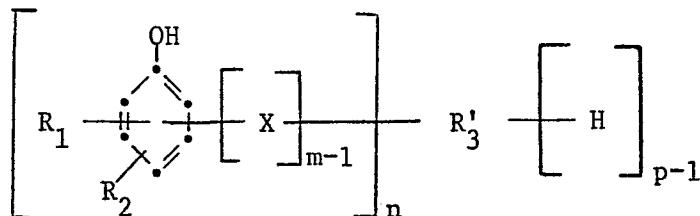


worin  $R_1$  und  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung haben,  $m$  eine Zahl 1  
 oder 2 und  $R_3'$  ein beliebiges Brückenglied wie z.B. der Rest einer an-  
 organische oder organischer Säure oder der Rest eines Aldehyds, eines  
 Styrols oder eines Olefins und vorzugsweise eine



worin  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl bedeutet.

Von besonderer Bedeutung sind die Verbindungen der Formel



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R'_3$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und X ein aliphatisches Brückenglied, vorzugsweise  $-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2$ , m eine Zahl 1 oder 2 und n eine Zahl 1 bis 4 und p eine Zahl 1 bis 3 bedeuten.

Zu dieser Gruppe gehören die Teil- oder Vollester von Verbindungen des Typus (A) mit anorganischen und organischen Säuren, wie z.B. mit Phosphorigsäure, entsprechende Mono-, Di- oder Trisphosphite, oder mit Isocyanursäure. Verbindungen dieser Art sind z.B. das Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-phosphit.

Ferner umfasst die Gruppe B auch noch solche Verbindungen, welche durch Kondensation von Verbindungen des Typus A mit beispielsweise Aldehyden, wie Formaldehyd oder Crotonaldehyd, entstehen, oder auch Umsetzungsprodukte der Verbindungen (A) mit z.B. Styrol und seinen Derivaten oder mit Olefinen.

Als weitere Verbindungen dieser Art sind beispielsweise genannt:

2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol),

2,2'-Thio-bis(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol),

Thio-bis(di-sec.-amyl-phenol), und vor allem

4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert.-butyl-phenol), und vorzugsweise

Tetrakis[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propio-



- 7 -

gruppe genannt. Bedeuten  $R_5$  und/oder  $R_6$  Halogen, so handelt es sich um Fluor, Chlor oder Brom. Bedeuten  $R_5$  und/oder  $R_6$  eine  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe, so handelt es sich beispielsweise um die Methoxy-, Aethoxy-, n- oder iso-Propoxy- und n- oder iso-Butoxygruppe. Handelt es sich bei  $R_5$  und/oder  $R_6$  um ein substituiertes Phenyl, so kommen als Substituenten beispielsweise in Frage: Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, die OH-Gruppe, eine  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe (verzweigt oder unverzweigt) und eine  $C_1-C_{12}$ -Alkylgruppe (verzweigt oder unverzweigt).

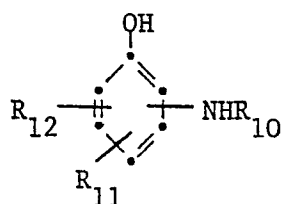
Beispielsweise sind genannt:

4,4'-Methylen-bis(phenol),  
 4,4'-Aethyliden-bis(phenol),  
 4,4'-Thio-bis(phenol),  
 4,4'-Thionyl-bis(phenol),  
 4,4'-Dithio-bis(phenol),  
 4,4'-Dihydroxystilben,  
 4,4'-Biphenyldiol und vor allem  
 4,4'-Isopropyliden-bis(phenol) und  
 2,2'-Methylen-bis(4-chlor-phenol).

Bevorzugt aus diesen Verbindungsklassen (A) und (B) sind solche Verbindungen welche eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthalten, insbesondere solche wo die o-Stellung zur OH-Gruppe durch einen tertiären Alkylrest besetzt ist.

Die unter B) aufgeführten Verbindungen sind bekannt, und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

C) Verbindungen der Formel



- 8 -

worin bedeuten:

$R_{10}$  Wasserstoff oder einen unverzweigten oder verzweigten Acylrest ( $C_1-C_{18}$ )

$R_{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl, COOH, OH,  $C_1-C_3$ -Alkoxy,  $CONH_2$  oder  $SO_3H$  und

$R_{12}$  Wasserstoff, OH,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, COOH,  $NO_2$ ,  $SO_3H$ , gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenäthyl.

Bedeutet  $R_{11}$  eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, so kann diese unverzweigt oder verzweigt sein.

Bedeutet  $R_{12}$  eine  $C_1-C_{12}$ -Alkylgruppe, so kann diese unverzweigt oder verzweigt sein; beispielsweise sind genannt die Methyl-, Aethyl-, n- oder iso-Hexyl- und n- oder iso-Octylgruppe. Als Substituenten für Phenyl kommen z.B. in Frage: Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, die  $NH_2$ -Gruppe und die OH-Gruppe.

Die unter C) genannten Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise sind genannt:

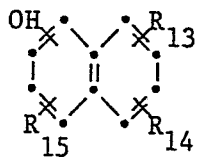
o-Aminophenol,

m-Aminophenol und vor allem

2-Aminophenol-sulfonsäure und

N-Pelargonoyl-p-aminophenol.

D) Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

$R_{13}$  die OH- oder  $NH_2$ -Gruppe, und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  unabhängig voneinander H oder  $SO_3H$ .

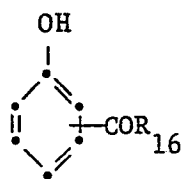
- 9 -

Es handelt sich hier einerseits um Dihydroxy- und andererseits um Hydroxyamino-Naphthaline, wo die beiden OH- resp. OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppe sich vorzugsweise in 1,6, 1,8-, 2,5- und 2,7-Stellung befinden.

Die Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise sind genannt:

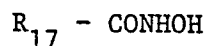
1,8-Dihydroxynaphthalin,  
2-Amino-7-hydroxynaphthalin,  
2,7-Dihydroxynaphthalin, und insbesondere  
1,8-Dihydroxynaphthalin-3,5-disulfonsäure.

E) Verbindungen der Formel



worin R<sub>16</sub> eine unverzweigte oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe darstellt, wie die Methyl-, Aethyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, sec.- oder tert.-Butylgruppe. Diese Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Eine bevorzugte Verbindung aus dieser Klasse stellt das 4-Hydroxy-acetophenon dar.

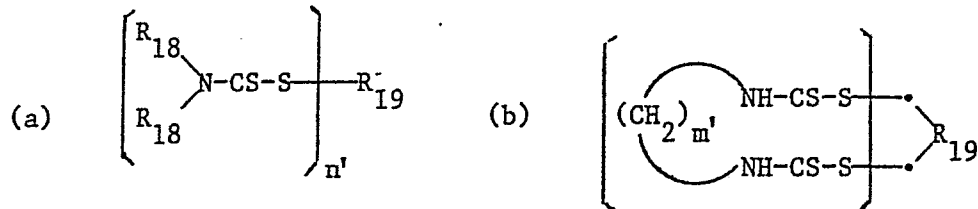
F) Verbindungen der Formel



worin R<sub>17</sub> die folgende Bedeutung hat:

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl (unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, tert.-Butyl, Dodecyl), unsubstituiertes Phenyl; Phenyl substituiert z.B. durch Halogen (F, Cl, Br); Cyclohexyl, Benzyl oder Phenäthyl. Es handelt sich um bekannte Verbindungen, deren interessantester Vertreter Benzhydroxamsäure, ist.

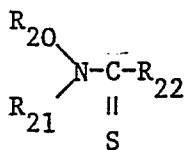
G) Verbindungen der Formel (a) oder (b)



worin bedeuten:

$R_{18}$  unabhängig voneinander eine unverzweigte oder verzweigte  $C_1-C_{12}$ -Alkylgruppe, Phenyl, Benzyl, oder beide  $R_{18}$  können Bestandteile eines Alkylenringes mit  $C_2-C_5$  sein,  $m'$  die Zahlen 2-5,  $n'$  die Zahlen 1 und 2, und  $R_{19}$  ein einwertiges oder zweiwertiges beliebiges Kation, vor allem Na, K,  $NH_4$  oder Zn und Ca. Es handelt sich hier z.B. um die bekannten Salze der Dialkyldithiocarbaminsäure. Beispielsweise sind genannt die Natriumsalze von Dimethyldithiocarbamat, Dibutyldithiocarbamat, Natriumsalz von Aethylen-bis(dithiocarbamat), Zinksalz von Pentamethyldithiocarbamat und vor allem das Natriumsalz von Diäthyldithiocarbamat.

H) Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

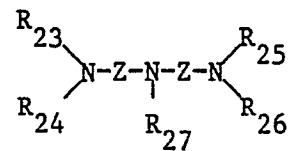
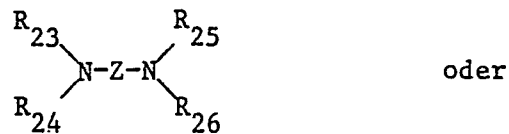
$R_{20}$  und  $R_{21}$  unabhängig voneinander: Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenäthyl oder Cyclohexyl, und  $R_{22}$  die  $NH_2$ -Gruppe,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl oder  $\begin{array}{c} R_{20} \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_{21} \end{array}$ .

Als Substituenten für Phenyl, Benzyl und Phenäthyl gemäss

$R_{20}$  und  $R_{21}$  kommen vor allem in Betracht: OH,  $NH_2$  oder Halogen, wie F, Cl oder Br.

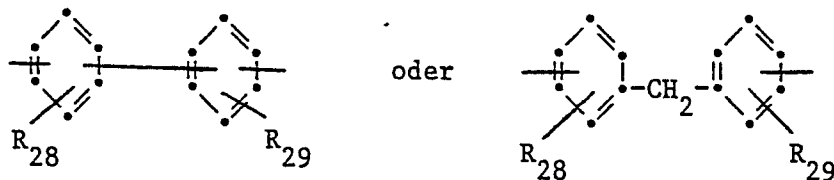
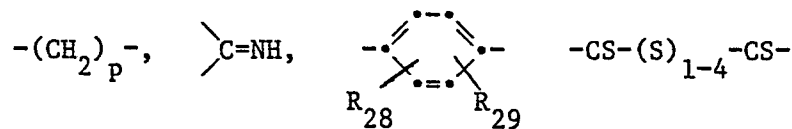
Es handelt sich hier um bekannte Thioamide, deren interessanteste Vertreter in diesem Zusammenhang Thioacetamid, N,N'-Dimethylthioharnstoff und vor allem Thioharnstoff sind.

I) Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

Z unabhängig voneinander ein Brückenglied der Formeln



p eine Zahl von 2-6,  $R_{28}$  und  $R_{29}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl (unverzweigt oder verzweigt) oder  $C_1-C_3$ -Alkoxy (unverzweigt oder verzweigt),  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  und  $R_{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl (unverzweigt oder verzweigt),  $C_1-C_{12}$ -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Cyclohexyl,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl oder Benzyl und  $R_{26}$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl (unverzweigt oder verzweigt) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,  $\alpha$ , oder  $\beta$ -

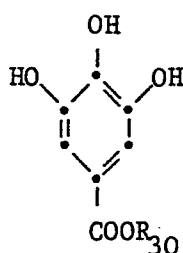
Naphthyl, Cyclohexyl oder Benzyl, wobei  $R_{23}$  und  $R_{24}$  bzw.  $R_{25}$  und  $R_{26}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, mit der Bedingung, dass wenn  $Z$   $-(CH_2)_p-$  ist,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  und  $R_{27}$  nicht  $C_1$ - $C_{12}$ -Hydroxyalkyl bedeuten.

Als Substituenten für Phenyl gemäss den Symbolen  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  und  $R_{27}$  kommen vor allem in Frage: OH, Halogen (F, Cl, Br),  $NH_2$  und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

Die Verbindungen sind alle bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Es handelt sich beispielsweise um folgende Verbindungen:

$N,N'$ -Diphenyl-*p*-phenylendiamin,  
 $N,N'$ - $N,N'$ -Tetramethylguanidin,  
 Pentamethyldiäthylentriamin,  
 Di-*o*-tolyläthylendiamin,  
 Tetramethylthiuramdisulfid und  
 $N,N'$ -Diphenyläthylendiamin.

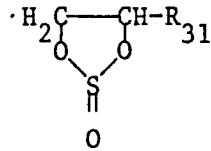
K) Verbindungen der Formel



worin  $R_{30}$  eine unverzweigte oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, wie die Methyl-, Äthyl-, *n*- oder *iso*-Propyl-, *n*- oder *iso*-Hexyl- oder *n*- oder *iso*-Octylgruppe darstellt.

Es handelt sich hier um die bekannten Gallussäureester, deren interessantesten Vertreter in diesem Zusammenhang *n*-Propylgallat, und *n*-Octylgallat sind.

L) Verbindungen der Formel



worin  $R_{31}$  Wasserstoff,  $\text{CH}_2\text{OH}$  oder die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -Alkylgruppe bedeutet. Als Vertreter dieser Klasse sei z.B. Propylenglykolsulfit genannt.

Alle die unter A) bis L) genannten Verbindungen, zeichnen sich durch eine leichte synthetische Zugänglichkeit und durch eine gute Verteilbarkeit in den Farbstoffzubereitungen, Färbebädern und Druckpasten aus. Die genannten Verbindungen sollen wasserlöslich sein und/oder löslich in einem alkalisch reduktiven Bad ( $\text{pH} \geq 12$ ). Erfüllen sie diese Löslichkeitsanforderungen nicht, so ist es zweckmässig, diese Verbindungen vorgängig ihres Einsatzes, z.B. mit einem anionischen Dispergiermittel auf eine Korngrösse von  $< 5 \mu$  insbesondere ca.  $1 \mu$  zu mahlen. Das geschieht im Prinzip derart, dass man den Verküpfungsbeschleuniger bzw. eine Mischung davon mit einem Dispergiermittel, z.B. einem Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukt vermischt, beispielsweise durch gemeinsames Nass-Vermahlen in einer Korundscheibemühle, Kugelmühle, Rührwerksmühle, Sandmühle oder anderen Mahlaggregaten, gegebenenfalls unter anschliessender Trocknung der Mischung, z.B. in einem Zerstäubungstrockner.

Die genannten Verküpfungsbeschleuniger werden in den Farbstoffzubereitungen in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vor allem zwischen 0,5 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Farbstoff, eingesetzt.

Bevorzugte Verbindungen sind Verbindungen gemäss den Gruppen D, F bis H, K und L und insbesondere Phenole und Amine gemäss der Gruppen A, B, C und I.

Ausser den genannten Verküpfungsbeschleunigern enthalten die Farbstoffzubereitungen anionische Dispergiermittel oder eventuell nicht-ionogene

Füllmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 80 Gewichtsprozent. Als derartige Dispergiermittel werden vor allem solche verwendet, wie sie in der DE-OS 28 16 539 beschrieben sind.

Als Küpen- und Schwefelfarbstoffe kommen beispielsweise in Frage: Indanthrone, Flavanthrone, Pyranthrone, Violanthrone, Isoviolanthrone, Benzanthrone, am Stickstoff substituierte Imide der Perylentetracarbonsäure, Acridone, Anthrachinonoxazole, Anthrachinonthiazole und Verbindungen, die sich vor allem von Anthrachinon ableiten.

Als weitere Zusätze, die in den Färbezubereitungen enthalten sein können, kommen die bei Farbstoffzubereitungen üblichen in Frage, wie Feuchthaltmittel, Schaumverhütungsmittel, Konservierungsmittel, Netzmittel, Egalisierungsmittel, Verdickungsmittel etc.

Erfindungsgemäss kann der Zusatz der genannten Verküpfungsbeschleuniger A bis L bzw. deren Mischungen aber auch unmittelbar zum Färbebad, Chemikalienbad oder zum Druckansatz erfolgen. Der genannte Verküpfungsbeschleuniger wird in Mengen von 0,01 - 5 g/ltr. Färbebad bzw. Chemikalienklotzbad bzw. 0,01 - 5 g/kg Druckpaste angewendet. Der bevorzugte Mengenbereich liegt zwischen 0,05 und 1 g/ltr. Färbebad bzw. Chemikalienklotzbad bzw. 0,05 und 1 g/kg Druckpaste.

Ausserdem enthalten die Färbebäder bzw. Druckpasten neben dem Farbstoff noch Reduktionsmittel, vor allem Natriumdithionit, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Thioharnstoffdioxyd und der alkalische Medienbereich wird vor allem mit NaOH oder auch KOH eingestellt.

Geeignete Färbe- und Druckverfahren, bei denen durch den erfindungsgemässen Zusatz der genannten Verküpfungsbeschleuniger eine Verbesserung der Farbausbeute von ca. 7 % bis 10 % oder mehr erreicht wird, sind die üblichen für das Färben und Drucken mit Küpen-

und Schwefelfarbstoffen in Betracht kommenden Verfahren, vor allem für Baumwolle und Baumwoll-/Polyester-Mischgewebe. Diese Verküpfungsbeschleuniger können sowohl im Ausziehverfahren als auch im Druckverfahren und insbesondere im Kontinuierverfahren eingesetzt werden. Der Zusatz von Verküpfungsbeschleuniger hat zur Folge, dass weniger Farbstoff eingesetzt werden muss, was wiederum einen Wirtschaftsfaktor darstellt.

Als Färbeverfahren sind z.B. genannt: Ausziehverfahren im Jigger, in der Haspelkufe und in der Jetfärbemaschine, das Pad-Jig-Verfahren, das Standfastverfahren, das Halbpigmentierverfahren, die Klotzfixierverfahren, z.B. das Einbadklotzdampfverfahren, das Pad-Roll-Verfahren, das Pad-Roll-Verfahren mit Zwischentrocknung, das Nassdampfverfahren und vor allem das Pad-Steam-Verfahren. Als Druckverfahren sind z.B. genannt: einphasige und zweiphasige Entwicklungsverfahren.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren. Teile bedeuten Gewichtsteile und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1: Vorgereinigtes und gebleichtes Baumwollgewebe wird in einer Pad-Steam-Anlage gefärbt. Das Gewebe wird mit einer Färbeflotte, die

40 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffes C.I. Vat  
Blue 18 (Colour Index Nr. 59815) und  
960 Teile Wasser

enthält, in einem Foulard geklotzt (Abquetscheffekt 70 %), bei 100° getrocknet und in einem zweiten Foulard mit einer Flotte folgender Zusammensetzung (Abquetscheffekt 80 %) geklotzt:

60. Teile konz. NaOH 36°Be'  
50 Teile Natriumdithionit  
25 Teile Glaubersalz calc.

- 16 -

1,5 Teile 30%-iger wässriger Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan (durchschnittliche Feinheit 1  $\mu$ )

863,5 Teile Wasser.

Danach wird das Baumwollgewebe 30 Sekunden bei 100° im Dämpfer gedämpft. Anschliessend wird wie üblich gespült, mit 3 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%-ig, 15 Minuten bei 50° oxidiert, gespült und 15 Minuten bei Kochtemperatur mit 2 g/l eines anionaktiven Waschmittels und 1 g/l Soda calc. geseift. Man erhält eine blaue Färbung, die farbstärker ist als eine Vergleichsfärbung ohne Zusatz von 30%-iger wässriger Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan.

Verwendet man anstellè der 1,5 Teile der 30%-igen wässrigen Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan als Verküpfungsbeschleuniger folgende Produkte:

0,5 Teile Benzhydroxamsäure,  
 0,5 Teile 4,4'-Isopropyliden-bis(phenol),  
 0,5 Teile 2-Benzyl-4-chlor-phenol,  
 0,5 Teile 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert.-butyl-phenol),  
 0,5 Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol,  
 0,5 Teile Na-Salz von 2-Aminophenol-4-sulfonsäure,  
 0,5 Teile n-Propylgallat, oder  
 2 Teile Thioharnstoff

so erhält man bei im übrigen gleichen Vorgehen ebenfalls farbstärkere blaue Ausfärbungen als die Vergleichsfärbung ohne Verküpfungsbeschleuniger.

Beispiel 2: Vorgereinigttes Baumwollgewebe wird im Pad-Steam-Verfahren mit einer Färbeflotte, enthaltend

50 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffes C.I. Vat Yellow 2 (Colour Index Nr. 67300) und

950 Teile Wasser

geklotzt und nach der Trocknung mit einer Flotte folgender Zusammensetzung geklotzt:

60 Teile konz. NaOH 36°Be'  
50 Teile Na-Dithionit  
25 Teile Glaubersalz calc.  
0,5 Teile Propylenglykolsulfit und  
864,5 Teile Wasser.

Anschliessend wird 30 Sekunden bei 100° gedämpft und das Gewebe fertiggestellt wie in Beispiel 1 beschrieben. Es resultiert eine gelbe Färbung, die viel farbstärker ist als eine Vergleichsfärbung ohne Propylenglykolsulfit.

Ebenfalls farbtiefere gelbe Färbungen im Vergleich zu analogen Färbungen ohne Verküpfungbeschleunigerzusatz erhält man, wenn anstelle von 0,5 Teilen Propylenglykolsulfit 0,5 Teile der folgenden Produkte verwendet werden:

4,4'-Isopropyliden-bis(phenol),  
2,2'-Methylen-bis(4-chlorphenol),  
Thioacetamid, oder  
2 Teile Thioharnstoff.

Beispiel 3: Eine Druckpaste folgender Zusammensetzung :

70 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffes C.I. Vat  
Green 1 (Colour Index Nr. 59825)  
60 Teile Verdickungsmittel  
120 Teile Kaliumcarbonat  
100 Teile hydroxymethansulfonsaures Natrium  
70 Teile Glycerin

- 18 -

2 Teile 30%-iger wässriger Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und  
578 Teile Wasser

wird mittels einer Filmdruckmaschine auf Baumwollgewebe gedruckt. Dieses wird anschliessend 8 Minuten bei 100° im Dämpfer gedämpft und dann wie in Beispiel 1 behandelt.

Es resultiert eine farbtiefere grüne Färbung im Vergleich zu einem Druck ohne die 2 Teile der 30%-igen wässrigen Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan.

Eine farbtiefere Färbung wird auch erhalten, wenn anstelle der 2 Teile der 30%-igen wässrigen Dispersion von Tetrakis-[methylen-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan eines der folgenden Produkte der Druckpaste zugesetzt wird:

0,5 Teile 2-Benzyl-4-chlor-phenol,  
0,5 Teile 4-Chlor-m-kresol,  
0,5 Teile Propylenglykolsulfit, oder  
4 Teile Pentamethyldiäthylentriamin .

Beispiel 4:

97,5 Teile der festen Handelsform des Farbstoffes Vat Brown 3 (Colour Index Nr. 69015) und  
2,5 Teile Diäthylthiocarbamat-Pulver  
werden trocken vermischt. Von dieser so erhaltenen Farbstoff-Zubereitung wird eine Färbeflotte für das Pad-Steam-Verfahren vorbereitet:

30 Teile der Farbstoffzubereitung  
970 Teile Wasser.

Ausgewaschenes Viscose-Gewebe wird mit dieser Färbeflotte geklotzt, getrocknet und mit einer Flotte aus

- 19 -

60 Teilen konz. NaOH 36°Be'  
50 Teilen Na-Dithionit  
25 Teilen Glaubersalz calc. und  
865 Teilen Wasser

geklotzt. Nach ca. 30 Sekunden Dämpfen bei 100° wird das Gewebe gleich behandelt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Es resultiert eine braune Färbung, die farbstärker ist als eine Vergleichsfärbung mit der gleichen Menge Farbstoff, aber ohne Zusatz von Diäthylthiocarbamat-Pulver.

Beispiel 5:

98,5 Teile des Farbstoffes Vat Black 25 (Colour Index  
Nr. 69525) in flüssiger Handelsform und  
1,5 Teile Propylenglykolsulfit

werden vermischt und homogenisiert.

Mit dieser Farbstoffzubereitung wird eine Färbeflotte für eine Pad-  
Steam-Färbung vorbereitet:

50 Teile der Farbstoffzubereitung  
950 Teile Wasser.

Ausgewaschenes Baumwollgewebe wird mit dieser Färbeflotte geklotzt und wie in Beispiel 4 bis zur fertigen Färbung behandelt.

Es resultiert eine olive-graue Färbung, die farbtiefer ist als eine Vergleichsfärbung ohne Zusatz von Propylenglykolsulfit.

Beispiel 6: Gereinigtes Bauwollgewebe wird im Pad-Steam-Verfahren mit einer Färbeflotte, enthaltend

50 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffes Vat Blue 6  
(Colour Index Nr. 69825) und  
950 Teilen Wasser

geklotzt, getrocknet und mit einer Flotte folgender Zusammensetzung geklotzt:

70 Teile konz. NaOH 36° Be'  
50 Teile Na-Dithionit  
0,5 Teile 2-Benzyl-4-chlorphenol und  
879,5 Teile Wasser.

Nach ca. 30 Sekunden Dämpfen bei 100° wird das Gewebe gleich behandelt wie in Beispiel 1.

Es resultiert eine blaue Färbung, die viel farbstärker ist als eine Vergleichsfärbung ohne 4-Hydroxyacetophenon.

Ebenfalls farbtiefere blaue Färbungen im Vergleich zur Färbung ohne Beschleuniger erhält man, wenn anstelle von 0,5 Teilen 4-Hydroxyacetophenon

0,5 Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol,  
1,5 Teile 30%-ige flüssige Dispersion von 2,5-Di-tert.-  
butyl-hydrochinon,  
0,5 Teile 2-Aminophenol-4-sulfonsäure,  
0,5 Teile 4,4'-Isopropyliden-bis(phenol), oder  
0,5 Teile 4-Hydroxyacetophenon

verwendet werden.

Beispiel 7: Gereinigtes Baumwollgewebe wird im Pad-Steam-Verfahren mit einer Färbeflotte, enthaltend

- 21 -

40 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffes Vat Green 3  
(Colour Index Nr. 69500) und

960 Teilen Wasser

geklotzt, getrocknet und mit einer Flotte folgender Zusammensetzung  
geklotzt:

60 Teile konz. NaOH 36°Be'

50 Teile Na-Dithionit

1 Teil N,N',N,N'-Tetramethylguanidin und

889 Teilen Wasser.

Nach ca. 30 Sekunden Dämpfen bei 100° wird das Gewebe gleich wie in  
Beispiel 1 behandelt.

Es resultiert eine grüne Färbung, die farbstärker ist als eine Ver-  
gleichsfärbung ohne Zusatz von N,N',N,N'-Tetramethylguanidin.

Ebenfalls farbtiefere grüne Färbungen im Vergleich zur Färbung ohne  
Verküpungsbeschleuniger erhält man, wenn anstelle von 1,0 Teil  
N,N',N,N'-Tetramethylguanidin

0,5 Teile Na-Salz von Diäthylthiocarbamat,

1,5 Teile 30%-iger flüssiger Dispersion von

2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, oder

1,0 Teil einer 50%-igen flüssigen Verküpungsbe-  
schleunigermischung der Zusammensetzung:

20 Teile 4,4'-Isopropyliden-bis(phenol),

15 Teile 2-Benzyl-4-chlorphenol

15 Teile N-(Hydroxyäthyl)-äthylendiamin

5 Teile konz. NaOH 36°Be' und

45 Teile Butyldiglykol

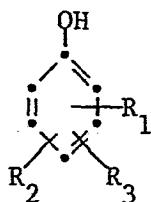
verwendet werden.

Patentansprüche


1. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Farbstoff, mindestens eines organischen Verküpfungsbeschleunigers, welcher mindestens eine aromatische Hydroxygruppe und/oder eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, eine -CONHOH-Gruppe, eine -CS- oder eine  $\text{>S=O}$  Gruppierung oder eine Thiamidgruppe enthält.

2. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Verküpfungsbeschleuniger ein solcher aus einer der folgenden Klassen ist:

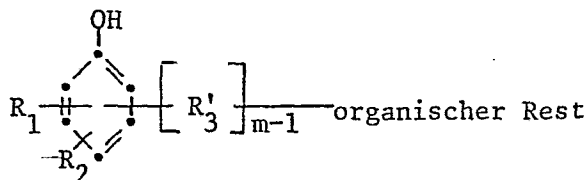
A) Verbindungen der Formel




worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander bedeuten:  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , Wasserstoff, Halogen, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl, Cyclohexyl oder die Gruppe

$-\text{O}-\text{CH}_2-$  , mit der Bedingung, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und ferner wenn einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$ , und  $R_3$   $-\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_3$  ist, dann ist höchstens einer der verbleibenden zwei Reste Wasserstoff;

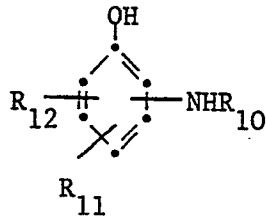
B) Verbindungen der Formel



- 23 -

worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander bedeuten:  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $-CH_2OH$ , Wasserstoff, Halogen, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenäthyl, Cyclohexyl oder die Gruppe  $-O-CH_2-$  , m eine Zahl 1 oder 2 und  $R'_3$  ein beliebiges Brückenglied darstellt;

C) Verbindungen der Formel



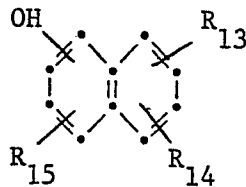
worin bedeuten:

$R_{10}$  Wasserstoff oder einen unverzweigten oder verzweigten Acylrest ( $C_1$ - $C_{18}$ )

$R_{11}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, COOH, OH,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy,  $CONH_2$  oder  $SO_3H$  und

$R_{12}$  Wasserstoff, OH,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, COOH,  $NO_2$ ,  $SO_3H$ , gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenäthyl;

D) Verbindungen der Formel

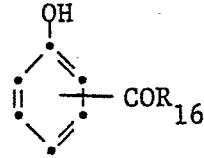


worin bedeuten:

$R_{13}$  die OH- oder  $NH_2$ -Gruppe, und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  unabhängig voneinander H oder  $SO_3H$ ;

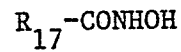
- 24 -

E) Verbindungen der Formel



worin  $R_{16}$  eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe darstellt;

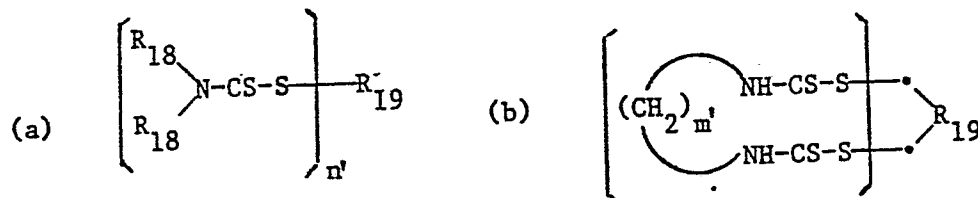
F) Verbindungen der Formel



worin  $R_{17}$  die folgende Bedeutung hat:

$C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenäthyl;

G) Verbindungen der Formel (a) oder (b)

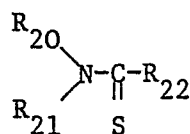


worin bedeuten:

$R_{18}$  unabhängig voneinander eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, Phenyl, Benzyl oder beide  $R_{18}$  können Bestandteile eines Alkylenringes mit  $C_2$ - $C_5$  sein,

$n'$  die Zahlen 1 - 2,  $m' = 2 - 5$  und  $R_{19}$  ein beliebiges einwertiges oder zweiwertiges Kation;

H) Verbindungen der Formel



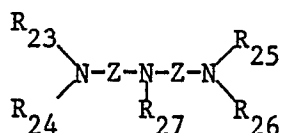
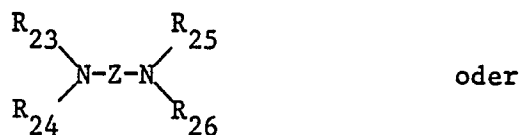
- 25 -

worin bedeuten:

$R_{20}$  und  $R_{21}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenäthyl oder Cyclohexyl,

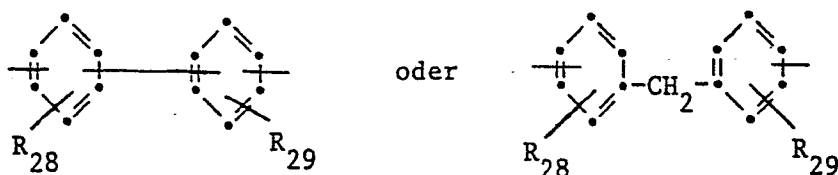
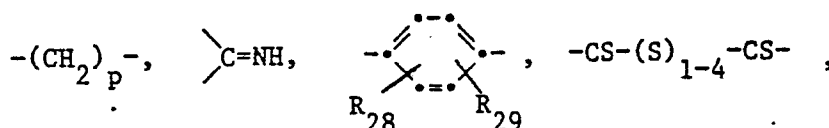
und  $R_{22}$  die  $NH_2$ -Gruppe,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder  $N \begin{matrix} R_{20} \\ R_{21} \end{matrix}$  ;

I) Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

Z unabhängig voneinander ein Brückenglied der Formeln

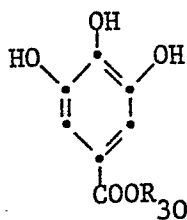


p eine Zahl von 2-6,  $R_{28}$  und  $R_{29}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  und  $R_{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl oder Cyclohexyl, und  $R_{26}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Cyclohexyl  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl oder Benzyl, wobei  $R_{23}$  und  $R_{24}$  bzw.  $R_{25}$  und  $R_{26}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und mit der Be-

- 26 -

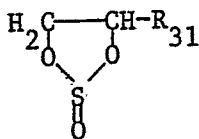
dingung, dass wenn Z  $-(\text{CH}_2)_p-$  ist,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$  und  $R_{27}$  nicht  $C_1$ - $C_{12}$ -Hydroxyalkyl bedeuten;

K) Verbindungen der Formel



worin  $R_{30}$  eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe darstellt;

L) Verbindungen der Formel

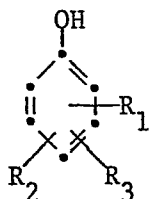


worin  $R_{31}$  Wasserstoff,  $\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl bedeutet.

3. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent bezogen auf den Farbstoff mindestens einer der unter A) bis L) genannten Verbindungen.

4. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung aus der Klasse A, B, C oder I gemäss Anspruch 2 enthalten.

5. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel



- 27 -

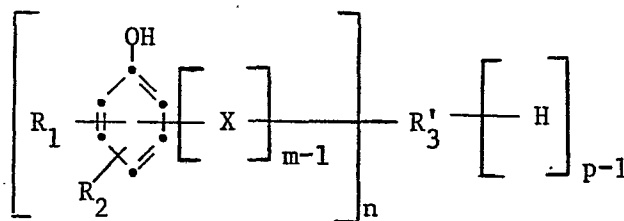
enthalten, worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander bedeuten:  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  $-CH_2OH$ , Wasserstoff, Halogen, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Benzyl, Cyclo-

hexyl oder die Gruppe  $-O-CH_2-$  , mit der Bedingung, dass  $R_1$ ,  $R_2$

und  $R_3$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und ferner wenn einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$   $-OH$  oder  $-CH_3$  ist, dann ist höchstens einer der verbleibenden zwei Reste Wasserstoff.

6. K $\ddot{u}$ pen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander bedeuten:  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Wasserstoff, Cl, OH oder Benzyl, mit der Bedingung, dass  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und ferner, wenn einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$   $-OH$  oder  $-CH_3$  ist, dann ist höchstens einer der verbleibenden zwei Reste Wasserstoff.

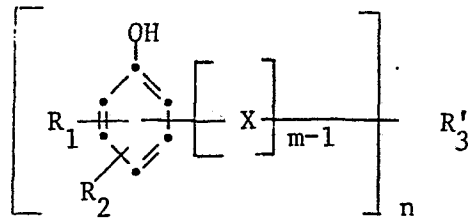
7. K $\ddot{u}$ pen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel



enthalten, worin  $R_1$  und  $R_2$  die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben, und X ein aliphatisches Brückenglied, m eine Zahl 1 oder 2, n eine Zahl 1 bis 4 und p eine Zahl 1 bis 3 bedeuten und  $R'_3$  ein Brückenglied mit n-Valenzen aus der folgenden Gruppe darstellt: Reste einer anorganischen oder organischen Säure oder Reste eines Aldehyds, eines Styrols oder eines Olefins.

8. K $\ddot{u}$ pen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel

- 28 -

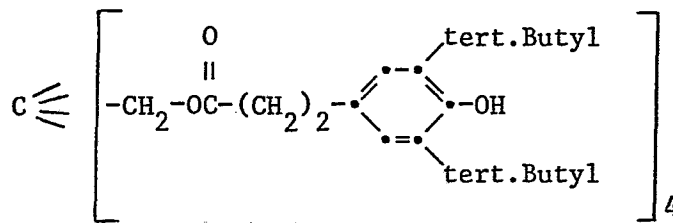


enthalten, worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $m$  die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen haben,  $R'_3$  ein Brückenglied mit  $n$ -Valenzen aus der folgenden Gruppe darstellt:  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , oder die

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$  Gruppe, worin  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder

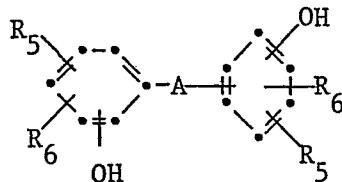
$\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl bedeutet,  $n$  eine Zahl 2 bis 4 und  $\text{X} -(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$  bedeuten.

9. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung der Formel



enthalten.

10. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formel



enthalten, worin bedeuten:

A die direkte Bindung oder ein zweiwertiges Brückenglied der Formel

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$

mit  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, und  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander:  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Alkenyl, Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenäthyl,  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $NO_2$ ,  $CONH_2$  oder Wasserstoff.

11. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Klasse (A) und/oder (B), welche eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthalten.

12. Küpen- und Schwefelfarbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Klasse (A) oder (b) in der o-Stellung zur OH-Gruppe einen tertiären Alkylrest trägt.

13. Färbebäder und Druckpasten zum Färben und Bedrucken von Materialien, welche mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen gefärbt bzw. bedruckt werden können, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 - 5 g/ltr. Färbebad bzw. 0,01 - 5 g/kg Druckpaste mindestens eines organischen Verküpfungsbeschleunigers welcher mindestens eine aromatische Hydroxygruppe und/oder eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, eine -CONHOH-Gruppe, eine -CS- oder eine  $\text{>S=O}$  Gruppierung oder eine Thiamidgruppe enthält.

14. Färbebäder und Druckpasten gemäss Anspruch 13 gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 - 5 gr/ltr. Färbebad bzw. 0,01 - 5 g/kg Druckpaste mindestens einer der unter Anspruch 2 unter A bis L genannten Verbindungen.

15. Färbebäder und Druckpasten gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung aus der Klasse A, B, C oder I enthalten.

16. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffzubereitungen gemäss Anspruch 1 bzw. Färbebädern oder Druckpasten gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen organischen Ver-

küpfungsbeschleuniger welcher mindestens eine aromatische Hydroxygruppe und/oder eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe, eine -CONHOH-Gruppe, eine -CS- oder eine  $\text{S}=\text{O}$  Gruppierung oder eine Thiamidgruppe enthält, in der Farbstoffzubereitung oder im Färbebad oder in der Druckpaste gegebenenfalls durch vorherige Nassmahlung verteilt.

17. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Cellulosematerialien bzw. Mischgewebe aus Cellulose/Polyestermaterialien mit Küpfen- und Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man Zubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 12 oder Färbebäder und Druckpasten gemäss den Ansprüchen 13 bis 15 verwendet.