

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 546 476 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120726.2**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/62, D06P 1/642,
D06P 1/645**

22 Anmeldetag: **04.12.92**

30 Priorität: **07.12.91 DE 4140410
23.07.92 DE 4224283**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

72 Erfinder: **Schrell, Andreas Dr.
Am Stockkamp 5
W-4420 Coesfeld(DE)
Erfinder: Russ, Hubert Werner, Dr.
Wingertstrasse 8a
W-6093 Flörsheim am Main(DE)
Erfinder: Riehm, Thomas
Südring 55
W-6234 Hattersheim am Main(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

54 **Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Fasermaterials und Verfahren zum Färben des modifizierten Fasermaterials mit anionischen Textilfarbstoffen.**

57 Es wird ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, insbesondere solchen mit einer faserreaktiven Gruppe, beschrieben, nach welchem die Färbung unter Anwendung elektrolytarmer oder gänzlich elektrolytfreier und/oder alkaliarmer oder gänzlich alkalifreier Farbstofflösungen (Färbeflotten, Druckpasten) durchgeführt wird und bei welchem man ein Fasermaterial einsetzt, das mit einer gesättigten geradkettig- oder verzweigt-aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Verbindung modifiziert wurde, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert ist und die mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine hydrolysierbare Estergruppe enthält, wobei der aliphatische Rest in dieser Verbindung auch durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann. Die Modifizierung des Fasermaterials erfolgt in der Weise, daß man die erwähnte amino- und estergruppenhaltige aliphatische Verbindung in wäßriger Lösung auf das Fasermaterial aufbringt und das imprägnierte Material einer Hitzebehandlung unterwirft. Desweiteren werden einige neue amino- und estergruppenhaltige aliphatische Verbindungen beschrieben, die zur Modifizierung des Fasermaterials einsetzbar sind.

EP 0 546 476 A1

Beim derzeitigen Stand der Technik ist es unerlässlich, in den Färbe- und Druckverfahren zum Färben von Textilmaterialien mit anionischen Farbstoffen Elektrolytsalze und Harnstoff sowie Alkalien zu verwenden, um eine befriedigende Migration und Adsorption des Farbstoffes auf der Faser und dessen Fixierung zu gewährleisten. Die nach Beendigung des Färbeprozesses freiwerdenden großen Mengen an solchen Hilfschemikalien sind aus ökologischen Gründen oft nicht mehr vertretbar. Es bestand deshalb bei der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zum Färben (einschließlich Bedrucken) von textilen Fasermaterialien zu finden, das nur mit möglichst geringen Mengen an Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, oder gänzlich ohne Elektrolytsalze und gleichzeitig mit nur geringen Mengen an einem alkalisch wirkenden Agens, wie Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Wasserglas, oder gänzlich ohne solch ein alkalisch wirkendes Mittel durchgeführt werden kann. Die Verwendung von alkalisch wirkenden Mitteln ist insbesondere erforderlich zur Fixierung der technisch wichtigen Reaktivfarbstoffe auf der Faser. Ein Färbeverfahren, das salzarm oder gänzlich ohne Salz und gleichzeitig nur unter Verwendung von geringen Mengen eines alkalisch wirkenden Mittels oder gänzlich ohne solch ein alkalisches Hilfsmittel durchgeführt werden kann, ist deshalb insbesondere bei den Färbeverfahren unter Verwendung von faserreaktiven Farbstoffen vorteilhaft. Denn neben dem Fixiervorgang des faserreaktiven Farbstoffes in der wäßrigen, oft stark alkalischen Färbeflotte können zusätzlich noch Hydrolysereaktionen des faserreaktiven Farbstoffes ablaufen, weswegen die Fixierung auf dem Fasermaterial nicht vollständig ist. Aus diesem Grunde müssen im Anschluß an den Färbeprozess teilweise umfangreiche und zeitaufwendige Wasch- und Spülprozesse ausgeführt werden, wie das mehrfache Spülen mit kaltem und heißem Wasser und einer dazwischenliegenden Neutralisationsbehandlung zur Entfernung überschüssigen Alkalis auf dem gefärbten Material und des weiteren beispielsweise eine Kochwäsche mit einem nichtionogenen Waschmittel, um die guten Echtheiten der Färbung zu gewährleisten.

Zwar ist bereits bekannt (s. Text. Res. J. 17, 625 (1947); loc. cit. 23, 522 (1953) und 39, 686 (1969)), daß man Cellulose mit Aminoethylschwefelsäure über die Stufe des Ethylenimins modifizieren und anschließend mit Direktfarbstoffen färben kann. Weiterführende Arbeiten zeigten später (s. Melliand Textilber. 45, 641 (1964)), daß solcherart modifizierte Fasern auch mit Monochlortriazinfarbstoffen gefärbt werden können. Die in diesen bekannten Verfahren für die Behandlung der Baumwolle eingesetzten alkalischen Wirksubstanzlösungen waren jedoch in allen Fällen 25%ig an Natriumhydroxid, und die Flottenaufnahme des imprägnierten Gewebes lag bei mehr als 100 Gew.-%. Nach einer längeren Vortrocknung erfolgte die Fixierung über mehrere Minuten bei Temperaturen oberhalb 100 °C. Diese Verfahrensweise zur Modifizierung von Baumwolle ist äußerst unwirtschaftlich; darüberhinaus ist es nicht möglich, das so behandelte textile Gewebe egal zu färben und einheitliche Warenbilder zu erzeugen.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr gefunden, daß man in überraschender Weise mit anionischen Textilfarbstoffen, insbesondere solchen mit faserreaktiven Gruppen, ohne oder nur mit geringfügiger Anwendung von alkalisch wirkenden Mitteln und Elektrolytsalzen egale und farbstarke Färbungen mit guten Gebrauchsechtheiten erhält, wenn man als Textilmaterial ein Fasermaterial verwendet, das durch eine Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere, wie 3 bis 5, Hydroxygruppen substituierte, gesättigte aliphatische Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 12 C-Atomen, ist, die mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine hydrolysierfähige Estergruppe enthält, wobei der (die) aliphatische(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere, wie zwei oder drei, Heterogruppen, wie Aminogruppen und Sauerstoffatome, unterbrochen sein kann (können) und die Aminogruppe(n) auch Bestandteil eines gesättigten heterocyclischen Restes sein kann (können), wobei hiervon jedoch Verbindungen der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (A) ausgenommen sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten amino- und estergruppenhaltigen, insbesondere schwefelsäureestergruppenhaltigen, Verbindungen vermögen aufgrund ihrer Konstitution intermediär keine Ethyleniminstruktur auszubilden; sie vermögen mit der Cellulosefaser entsprechend einer nucleophilen Substitution zu reagieren. Gegenüber den obengenannten bekannten Verfahren der Modifizierung von Baumwolle läßt sich die Einsatzmenge an Alkali um 75 % reduzieren; desgleichen lassen sich die Fixierzeiten drastisch verkürzen. Da im erfindungsgemäßen Verfahren die Applikation analog gängigen Färbeverfahren durchgeführt werden kann, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren gerade dort in ein kontinuierliches Verfahren zur allgemeinen Vorbehandlung von Fasermaterialien integrieren, wo das zur Fixierung notwendige Alkali ohnehin schon vorhanden ist. Desweiteren gestattet das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben von erfindungsgemäß modifizierten Fasermaterialien insbesondere im Ausziehverfahren das einmalige Färben von Polyester/Baumwoll-Mischgeweben mit Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffen, ohne daß eine Schädigung des Dispersionsfarbstoffes auftreten kann, eben weil Alkali in diesem einbadigen Färbeprozess nicht vorliegt.

Die zur Modifizierung von Fasermaterialien erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen enthalten als Estergruppen mindestens eine hydrolysierbare Estergruppe, wie die Ester der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, einer niederen Alkancarbonsäuren (wobei hier und im nachfolgenden die Angabe "niedere" bedeutet, daß die Gruppen Alkylreste von 1 bis 4 C-Atomen enthalten oder sind), wie der Essigsäure, der Benzolsulfonsäure und deren am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Carboxy, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Nitro substituierten Derivaten, wie der p-Toluolsulfonsäure und der Mesitylsulfonsäure (die sauren Ester der Schwefelsäure und der Phosphorsäure werden auch als Sulfato- bzw. Phosphatogruppen bezeichnet; sie entsprechen der allgemeinen Formel -OSO₃M bzw. -OPO₃M₂, in welchen M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, bedeutet).

Bevorzugt enthalten die die Faser modifizierenden Verbindungen nur eine Estergruppe. Sofern die die Faser modifizierenden Verbindungen keinen azacyclischen Rest enthalten, besitzen sie bevorzugt mindestens eine Hydroxygruppe.

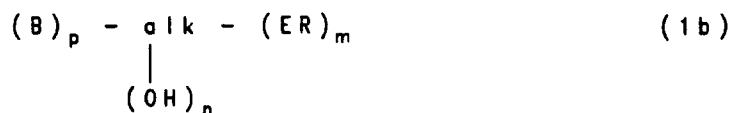
Die erfindungsgemäß nicht verwendbaren Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (A)



in welcher p die Zahl 1 oder 2 ist, ER eine Estergruppe ist und ALK einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Heterogruppen unterbrochenen Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, der nicht durch eine Hydroxygruppe substituiert ist.

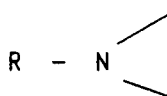
Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, vorzugsweise mit faserreaktiven Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Färbung unter Anwendung elektrolytarmer oder gänzlich elektrolytfreier und/oder alkaliarmer oder gänzlich alkalifreier Farbstofflösungen (Färbeflotten, Druckpasten) und unter Verwendung eines mit den oben näher bezeichneten ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen vorbehandelten und modifizierten Fasermaterials durchführt.

Erfindungsgemäß verwendbare amino- und estergruppenhaltige aliphatische Verbindungen sind beispielsweise Verbindungen, die den allgemeinen Formeln (1a) und (1b)

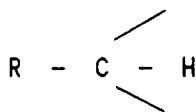


entsprechen, in welchen bedeuten:

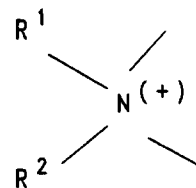
- ER ist eine Estergruppe;
- A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylengruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes, bevorzugt eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes, wie beispielsweise des Piperazin-, Piperidin- oder Morpholinringes, worin
- A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



(a)



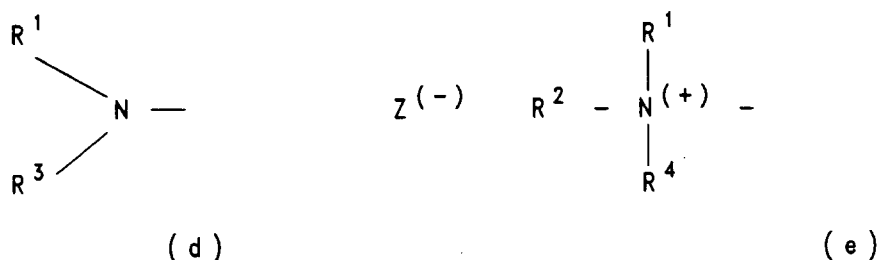
(b)



(c)

ist, in welchen

- R ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
- R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
- Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet, wie beispielsweise das Chlorid-, Hydrogensulfat- oder Sulfatanion;
- B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- bzw. Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)



in welchen

- R¹, R² und Z⁽⁻⁾ eine der obengenannten Bedeutungen besitzt und
- R³ Methyl oder Ethyl ist und
- R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
- p ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;
- alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist;
- alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist, und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen;
- m ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;
- n ist eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;
- die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylrestes gebunden sein.

Solche erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen sind beispielsweise N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin, N-(β-(β'-Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ-Sulfato-β-hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ-Sulfato-β-hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β-Sulfatoethyl)-piperidin, die Salze des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans, wie 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-propan und 1,3-Disulfato-2-amino-propan sowie Derivate dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe statt der Sulfatogruppe, wie mit der Phosphatogruppe, einer Alkanoyloxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie der Acetyloxygruppe, oder einer gegebenenfalls durch Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Carboxy, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen und Nitro substituierten Phenylsulfonyloxy-Gruppe, wie der p-Tosyloxy- und 3,4,5-Trimethyl-phenylsulfonyloxy-Gruppe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen kann man von den entsprechenden hydroxygruppenhaltigen Verbindungen ausgehen und die Hydroxygruppen in üblicher Weise durch Umset-

zung mit den Säuren bzw. den entsprechenden Acylierungsmitteln verestern, wobei man, sofern man von aminogruppenhaltigen Verbindungen mit mehr als einer Hydroxygruppe ausgeht, bevorzugt nur eine dieser Hydroxygruppen verestert. Solche Verfahrensweisen sind in der Literatur bekannt; die Herstellung der erfindungsgemäßen verwendbaren Verbindungen kann analog solchen bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. So wird beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band V1/2, 5 Seiten 452-457, und Band E11, Seiten 997 ff., die Veresterung von Aminoalkoholen zu deren Schwefelsäureestern beschrieben. Weitere gängige Modifizierungen solche Verfahrensweisen beruhen darauf, daß man beispielsweise den Aminoalkohol in einem großen Überschuß an rauchender Schwefelsäure einrührt (s. Chem. Ber. 51, 1160) oder auf der Verwendung indifferenten Lösungsmittel, die als Reaktionsmedium bei 10 der Veresterung dienen, wobei der Einsatz äquimolarer Mengen an konzentrierter Schwefelsäure möglich ist (s. DE-PS 825 841). Veresterungs- und Acylierungsmittel, die aus Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen dienen können, sind bspw. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Alkancarbonsäuren von 2 bis 5 C-Atomen und deren Chloride oder Anhydride, wie bspw. Essigsäure (Eisessig) und Acetanhydrid, Benzolsulfonsäure und die am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Carboxy, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, 15 Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen und Nitro substituierten Benzolsulfonsäuren bzw. deren Sulfochloride. Beispielsweise kann man die Sulfatverbindungen aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen herstellen, indem man die Hydroxyverbindungen in die erforderliche Menge, d.h. bevorzugt äquimolare Menge, konzentrierter Schwefelsäure eingibt und sie bei einer Temperatur zwischen 5 und 30 °C einige Zeit bis zur 20 vollständigen Lösung verrührt. Man isoliert sie aus der Schwefelsäurelösung durch Aufgießen der Lösung auf Eis und Neutralisation, durch Fällung der Sulfationen mittels Calciumcarbonat als Calciumsulfat und anschließende Filtration und Eindampfen der wäßrigen Lösung. Beispielsweise kann man die Sulfatverbindungen als kristalline oder halbkristalline Substanzen erhalten, die direkt in den Prozeß der Modifizierung des Fasermaterials eingesetzt werden können.

25 Unter Fasermaterialien werden natürliche und synthetische Fasermaterialien verstanden, die Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthalten, wie Seide, Wolle und andere Tierhaare sowie synthetische Polyamidfasermaterialien und Polyurethanfasermaterialien, beispielsweise Polyamid-4, Polyamid-6 und Polyamid-11, und insbesondere Fasermaterialien, die den Grundkörper der α,β -Glucose enthalten, wie Cellulosefasermaterialien, beispielsweise Baumwolle, Hanf, Jute und Leinen, und deren regenerierten Abkömmlinge, wie 30 Viskoseseide und Zellwolle, oder Mischungen aus solchen Fasermaterialien.

Unter den Bezeichnungen "Färben", "Färbeverfahren" und "Färbungen" werden die Druckverfahren und Drucke eingeschlossen.

Unter "anionischen Farbstoffen" werden solche verstanden, die anionische, d.h. saure Gruppen, wie Sulfo- und Carboxygruppen, bzw. deren Salze, wie Alkalimetallsalze, enthalten und demgemäß wasserlöslich sind. Insbesondere werden hierunter solche anionischen Farbstoffe verstanden, die eine faserreaktive 35 Gruppe besitzen, d.h. eine Gruppe, die üblicherweise mit den Carbonamid- oder Hydroxygruppen des Fasermaterials zu reagieren und mit diesen eine Verbindung einzugehen vermögen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Modifizierung eines Fasermaterials, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine ester- und aminogruppenhaltige und gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder 40 mehrere, wie 3 bis 5, Hydroxygruppen substituierte, gesättigte aliphatische Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 12 C-Atomen, mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) aliphatische(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere, wie zwei oder drei, Heterogruppen, wie Aminogruppen und Sauerstoffatome, unterbrochen sein 45 kann (können) und die Aminogruppe(n) auch Bestandteil eines gesättigten heterocyclischen Restes sein kann (können), ausgenommen hiervon jedoch Verbindungen der allgemeinen Formel (A), in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 60 und 230 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 190 °C, auf ein Fasermaterial einwirken läßt.

Desweiteren betrifft die Erfindung die Verwendung solcher oben näher definierten ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen zur Modifizierung von Fasermaterialien, insbesondere mit dem Ziel, diese 50 zum Färben mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen ohne oder nur mit geringen Mengen an Elektrolytsalzen und alkalischen Mitteln einsetzen zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren der Modifizierung des Fasermaterials kann beispielsweise in der Weise durchgeführt werden, daß man das Fasermaterial mit der amino- und estergruppenhaltigen aliphatischen 55 Verbindung in alkalisch wäßriger Lösung in Kontakt bringt. Die Konzentration dieser Verbindung in der alkalischen wäßrigen Lösung liegt in der Regel zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%. Das alkalisch wirkende Mittel, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, kann in einer Konzentration zwischen 1 und 20 Gew.-% vorliegen; vorzugsweise wird das

alkalisch wirkende Mittel in einer Konzentration zwischen 1,5 und 10 Gew.-% eingesetzt, wobei die Menge sich sowohl nach der Menge des Einsatzes der amino- und estergruppenhaltigen aliphatischen Verbindung als auch nach dem vorzubehandelnden Material richtet. So wird man hohe Alkalikonzentrationen bei Polyestermaterialien vermeiden. In der Regel besitzt die alkalische, wäßrige, die amino- und estergruppenhaltige aliphatische Verbindung enthaltende Lösung einen pH-Wert zwischen 10 und 14.

Das Fasermaterial, das sowohl erfindungsgemäß modifiziert wird als auch in der modifizierten Form in das erfindungsgemäße Färbeverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware (Gewebe), und ebenso im Gemisch mit anderen Fasermaterialien, wie beispielsweise in Form von Baumwolle/Polyester-Fasermaterialien und in Form von Mischgeweben mit anderen Fasermaterialien, vorliegen.

Einige der erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen sind noch nicht beschrieben und somit neu. Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch diese neuen Verbindungen. Neue, erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen sind beispielsweise N-(γ -Sulfato- β -hydroxypropyl)-piperidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxypropyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxypropyl)-pyrrolidin, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, die Salze des 2-Sulfato-3-hydroxy- und des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans sowie deren Derivate mit einer anderen Estergruppe als der Sulfatogruppe.

Die erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen aliphatischen Verbindungen können gemäß dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren in vielfältiger Weise in alkalisch wäßriger Lösung mit dem Fasermaterial in Kontakt gebracht werden, so beispielsweise durch Behandeln des Fasermaterials in einer alkalischen, wäßrigen Lösung der ester- und aminogruppenhaltigen Verbindung (analog einem Färbearziehverfahren) bei einer Temperatur zwischen 15 und 100 °C, wobei insbesondere bei den höheren Temperaturen, wie oberhalb 80 °C, die Modifizierung des Fasermaterials bereits erfolgt. Andere Möglichkeiten sind, das Fasermaterial mit der wäßrigen, alkalischen Lösung zu klotzen, zu pflatschen oder die Lösung auf das Fasermaterial aufzusprühen. Geschieht die Imprägnierung des Fasermaterials mit dieser alkalischen, wäßrigen Lösung durch Einbringen des Fasermaterials in diese Lösung oder durch Foulardieren (Klotzen), so wird das imprägnierte Material anschließend von überschüssiger Flotte abgequetscht, so daß die Aufnahme an dieser wäßrigen, alkalischen Lösung zwischen 50 und 120 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 100 Gew.-%, bezogen auf das Fasermaterial, beträgt. In der Regel erfolgt das Imprägnieren (durch Klotzen, Pflatschen oder Behandlung in der Lösung selbst) bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15 und 30 °C. Beim Aufsprühen der Lösung auf das Fasermaterial, das in der Regel bei einer Temperatur zwischen 10 und 40 °C erfolgt, wird eine Flüssigkeitsaufnahme von bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-% gewählt.

Ist das Fasermaterial ein mercerisiertes Cellulosefasermaterial, so kann die erfindungsgemäß verwendbare amino- und estergruppenhaltige Verbindung auch vorteilhaft auf das zu modifizierende Cellulosefasermaterial direkt nach dem Mercerisierungsprozeß aufgebracht werden, bei welchem das mercerisierte Material das Alkali noch enthält, indem man beispielsweise das nach dem Mercerisierungsprozeß erhältliche, mit dem wäßrigen Alkali imprägnierte Material gegebenenfalls auf einen erforderlichen Flüssigkeitsgehalt abquetscht und das alkalisch imprägnierte Material mit der wäßrigen Lösung der erfindungsgemäß verwendbaren amino- und estergruppenhaltigen Verbindung imprägniert, wobei die Imprägnierung durch Überklotzen, durch Aufsprühen und ähnliche, in der Technik übliche und bekannte Verfahrensschritte vorgenommen werden kann.

Nach Imprägnieren des Fasermaterials auf einem der oben angegebenen verschiedenen Wege, ausgenommen der Ausziehverfahrensweise, wird das imprägnierte Material getrocknet; mit der Trocknung wird gleichzeitig die Fixierung der die Faser modifizierenden, aminogruppenhaltigen Verbindung durchgeführt, wobei man für die Trocknung und Fixierung eine Temperatur zwischen 100 und 230 °C, bevorzugt zwischen 130 und 190 °C, wählt. In der Regel erfolgt die Trocknung und gleichzeitige Fixierung durch Behandlung mittels Heißluft während 0,5 bis 3 Minuten. Die Fixierung der die Faser modifizierenden, aminogruppenhaltigen Verbindung auf dem Fasermaterial kann aber auch durch einfaches Trocknen bei höheren Temperaturen erfolgen; so kann es zur Trocknung und zur Fixierung der modifizierenden Verbindung auf dem Fasermaterial in Trockenschränken aufgehängt und den erforderlichen höheren Temperaturen, wie bspw. 80 bis 105 °C, ausgesetzt werden.

Die Nachbehandlung des modifizierten Fasermaterials erfolgt durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser und gegebenenfalls durch Behandeln in einem eine geringe Menge einer Säure, wie Essigsäure, enthaltendem wäßrigen Bad zur Entfernung des Alkalis aus dem Fasermaterial und anschließendes Trocknen. In den Färbeprozess soll möglichst ein neutral reagierendes Fasermaterial eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Färben solchermaßen modifizierter Fasermaterialien erfolgt analog bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben bzw. Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen

textilen Farbstoffen, wie anionischen Farbstoffen, insbesondere faserreaktiven Farbstoffen, und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen, jedoch mit der erfindungsgemäßen Ausnahme, daß für die Färbebäder, Klotzflotten und Druckpasten der erfindungsgemäßen Färbeverfahren ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur

5 Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natronlauge und Wasserglas, zum wesentlichen Teil oder gar gänzlich ausgeschlossen werden kann und des weiteren der übliche Zusatz an Elektrolytsalzen, die insbesondere die Migration des Farbstoffes auf der Faser erhöhen sollen, nicht oder nur in geringem Maße, beispielsweise bis zu höchstens 10 g pro Liter Färbebad oder Färbeflotte, erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren erfolgt demgemäß

10 innerhalb eines pH-Bereiches zwischen 4 und 8, vorzugsweise zwischen 4,5 und 7.

Färbeverfahren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer oder kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach dem Klotz-Kaltverweil-Verfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren. Beim Ausziehverfahren kann man im üblichen Flottenverhältnis

15 von 1:3 bis 1:20 arbeiten. Die Färbetemperatur kann zwischen 30 und 90 °C betragen, bevorzugt liegt sie bei einer Temperatur unterhalb 60 °C; wie sich aus der oben erwähnten erfindungsgemäßen Anwendung des Klotz-Kaltverweil-Verfahrens ergibt, ist das Färben auch vorteilhaft bei Raumtemperatur (10 bis 30 °C) möglich.

In dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren kann auf die Verwendung der üblichen, oftmals notwendigen Färbehilfsmittel, wie Tenside (Netzmittel), Thioharnstoff, Thiodiethylenglykol, Verdickungsmittel, Egalisierhilfsmittel, Hilfsmittel, die die Löslichkeit von Farbstoffen in den konzentrierten Klotzflotten verbessern, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und gegebenenfalls alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäuren, und insbesondere Harnstoff, ganz oder zu einem erheblichen Anteil verzichtet werden. In der Regel kann das erfindungsgemäße, modifizierte Fasermaterial unter Verwendung einer rein wäßrigen

20 Farbstofflösung gefärbt werden, in der zusätzlich lediglich äußerst geringe Mengen an Elektrolytsalzen (wie Natriumchlorid und Natriumsulfat), die als Stellmittel in den Farbstoffpulvern enthalten sind, gelöst sind.

Die vorliegende Erfindung kann auch vorteilhaft für einbadige Färbeverfahren zum Färben von Mischungen aus Cellulose- und Polyesterfasern Verwendung finden, wenn zusätzlich ein Dispersionsfarbstoff, der zum Färben von Polyesterfasermaterialien geeignet ist, mit einem Reaktivfarbstoff in das gemeinsame

30 Färbebad eingesetzt wird. Da viele Dispersionsfarbstoffe insbesondere bei Anwendung höherer Temperaturen alkaliempfindlich sind, können sie beim einbadigen Färben von Cellulose-/Polyester-Mischfasermaterialien nicht verwendet werden, da die Anwendung der hohen Temperaturen im alkalihaltigen Bad bei der Färbung der Polyesterfaser durch den Dispersionsfarbstoff zur Schädigung des Dispersionsfarbstoffes führt. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es jedoch, alkalifrei zu färben, so daß in der wäßrigen, alkalifreien

35 Färbeflotte zunächst bei niedriger Temperatur, wie beispielsweise bei einer Färbetemperatur zwischen 30 und 80 °C, der Reaktivfarbstoff, auf dem modifizierten Fasermaterial fixiert werden kann und anschließend die Polyesterfaser mit dem Dispersionsfarbstoff in üblicher Weise bei Temperaturen oberhalb 100 °C, wie beispielsweise zwischen 110 und 140 °C, gefärbt wird.

Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können außer der Klasse der faserreaktiven Farbstoffe der Klasse der Azo-Entwicklungsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Küpenfarbstoffe und der Säurefarbstoffe angehören, die beispielsweise Azofarbstoffe, Kupferkomplex-, Kobaltkomplex- und Chromkomplex-

40 Azofarbstoffe, Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-, Kupferformazan- und Triphendioxazinfarbstoffe sein können. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben und dem Fachmann allseits geläufig.

Von den oben erwähnten, für das erfindungsgemäße Färbeverfahren verwendbaren Farbstoffen werden bevorzugt die faserreaktiven Farbstoffe eingesetzt. Faserreaktive Farbstoffe sind solche organischen Farbstoffe, die 1, 2, 3 oder 4 faserreaktive Reste der aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Reihe

50 enthalten. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben. Die Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, wie beispielsweise der Klasse der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplex-Azo-, wie 1:1-Kupfer-, 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltkomplex-Monoazo- und -Disazo-Farbstoffe, weiterhin der Reihe der Anthrachinonfarbstoffe, Kupfer- und Kobaltphthalocyaninfarbstoffe, Kupferformazanfarbstoffe, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Triphendioxazin-, Phenazin- und Stilbenfarbstoffe. Unter faserreaktive Farbstoffen werden solche verstanden, die eine "faserreaktive" Gruppe besitzen, d.h.

55 eine Gruppe, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiogruppen von Wolle und Seide oder mit den Amino- und eventuellen Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung covalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Der faserreaktive Rest kann direkt

oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden sein; vorzugsweise ist er direkt oder über eine gegebenenfalls monoalkylierte Aminogruppe, wie beispielsweise eine Gruppe der Formel -NH-, -N(CH₃)-, -N(C₂H₅)- oder -N(C₃H₇)-, oder über einen aliphatischen Rest, wie einen Methylen-, Ethylen- oder Propylen-Rest oder einen Alkylrest von 2 bis 8 C-Atomen, der durch eine oder zwei Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen sein kann, oder über ein eine Aminogruppe enthaltendes Brückenglied, wie beispielsweise

5 eine Phenylaminogruppe, an den Farbstoffrest gebunden. Faserreaktive Reste sind beispielsweise: Vinylsulfonyl, β -Chloretethylsulfonyl, β -Sulfatoethylsulfonyl, β -Acetoxy-ethylsulfonyl, β -Phosphatoethylsulfonyl, β -Thiosulfatoethylsulfonyl, N-Methyl-N-(β -sulfatoethyl-sulfonyl)-amino, Acryloyl, -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CHCl, -CO-CCl=CH-CH₃, -CO-CBr=CH₂, -CO-CH=CH-Br, -CO-CBr=CH-CH₃, -CO-CCl=CH-COOH, -CO-CH=CCl-COOH, -CO-CBr=CH-COOH, -CO-CH=CBr-COOH, -CO-CCl=CCl-COOH, -CO-CBr=CBr-COOH, β -Chlor- oder β -Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 3-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorocyclobutan-2-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutan-1-carbonyl oder -1-sulfonyl, β -(2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1)acryloyl, α - oder β -Methylsulfonylacryloyl, Propionyl, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β -Chloretethyl-sulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonyl-butyryl, 5-(β -Chloretethyl-sulfonyl)-valeryl, 5-Vinylsulfonyl-valeryl,

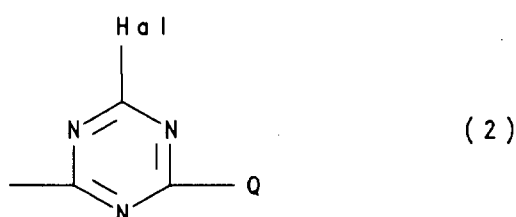
15 6-(β -Chloretethyl-sulfonyl)-caproyl, 6-Vinylsulfonyl-caproyl, 4-Fluor-3-nitrobenzoyl, 4-Fluor-3-nitrophenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methyl-sulfonylbenzoyl, 4-Fluor-3-cyano-benzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-benzoyl, 2,4-Dichlortriazinyl-6, 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-methylsulfonylpyrimidinyl-6, 2,5-Dichlor-4-methylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2-Fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5-Difluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-chlor-methyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-phenyl oder -5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2,4-Di-(methylsulfonyl)-pyrimidinyl-4, 2,5-Di-(methyl-sulfonyl)-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonylpyrimidinyl-4,

35 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,5,6-Tri-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4, 2-Ethylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidinyl-4, 2,6-Di-(methylsulfonyl)-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-sulfopyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-carboxypyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlorpyrimidinyl-4, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,4-Dichlorpyrimidin-6-carbonyl oder -6-sulfonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl oder -5-sulfonyl, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonyl oder -5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl, 2,6-Di-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Di-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl- oder -5-carbonyl, 2-Chlorchinoxalin-3-carbonyl, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-carbonyl, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-sulfonyl, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl oder -6-carbonyl, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2,4,6-Trichlorchinazolin-7- oder -8-sulfonyl, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlor-pyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl oder -carbonyl, β -(4',5'-Dichlorpyridazinon-6'-yl-1')-propionyl, 3,6-Dichlorpyridazin-4-carbonyl

55 oder -4-sulfonyl, 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, 2-Arylsulfonyl- oder 2-Alkylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-

Sulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlorbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl oder -4- oder -5-sulfonyl; ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie 2-Trimethylammonium-4-phenylamino- und 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- und 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-(2-Isopropyl-1,1-dimethyl-hydrazinium)-4-phenylamino- und 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-N-Aminopyrrolidinium-, 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 4-Phenylamino- oder 4-(Sulfophenylamino)-triazinyl-6, die in 2-Stellung über eine Stickstoffbindung das 1,4-Bis-aza-bicyclo[2,2,2]octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]octan quartär gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-triazinyl-6 sowie entsprechende 2-Oniumtriazinyl-6-Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino, wie Methylamino, Ethylamino oder β -Hydroxy-ethylamino, oder Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, oder Aryloxy, wie Phenoxy oder Sulfophenoxy, substituiert sind.

Besonders interessante faserreaktive Reste sind Fluor- und Chlor-1,3,5-triazinreste der Formel (2)



in welcher Hal Chlor oder Fluor ist und Q eine Amino-, Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Cycloalkylamino-, N,N-Dicycloalkylamino-, Aralkylamino-, Arylamino-, N-Alkyl-N-cyclohexylamino-, N-Alkyl-N-arylaminogruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die einen heterocyclischen Rest enthält, welcher einen weiteren ankondensierten carbocyclischen Ring aufweisen kann, oder Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, sowie Hydrazino- und Semicarbazidogruppen, wobei die genannten Alkylreste geradkettig oder verzweigt und niedrigmolekular und höhermolekular sein können, bevorzugt solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind. Als Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste kommen insbesondere Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenethyl-, Phenyl- und Naphthylreste in Frage; heterocyclische Reste sind vor allem Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Benzthiazol- und Benzoxazolreste. Als Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, kommen vorzugsweise Reste von sechsgliedrigen N-heterocyclischen Verbindungen in Betracht, die als weitere Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten können. Die oben genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste, die heterocyclischen Reste sowie die N-heterocyclischen Ringe können zusätzlich substituiert sein, z.B. durch Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylamino oder Benzoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Als Beispiele für derartige Aminogruppen seien genannt: -NH₂, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Hexylamino, β -Methoxyethylamino, γ -Methoxypropylamino, β -Ethoxyethylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, β -Chlorethylamino, β -Cyanethylamino, γ -Cyanpropylamino, β -Carboxyethylamino, Sulfomethylamino, β -Sulfoethylamino, β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -hydroxyethylamino, γ -Hydroxypropylamino, Benzylamino, Phenethylamino, Cyclohexylamino, Phenylamino, Toluidino, Xylidino, Chloranilino, Anisidino, Phenetidino, N-Methyl-N-phenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N- β -Hydroxyethyl-N-phenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfoanilino, 2,5-Disulfoanilino, 4-Sulfomethylanilino, N-Sulfomethylanilino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-Carboxy-5-sulfophenylamino, 2-Carboxy-4-sulfophenylamino, 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino, 3,6-Disulfonaphthyl-(1)-amino, 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino, 4,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino, 1-Sulfonaphthyl-(2)-amino, 1,5-Disulfonaphthyl-(2)-amino, 6-Sulfonaphthyl-(2)-amino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, Hydrazino und Semicarbazido.

Weiterhin kann Q ein Aminorest der allgemeinen Formel -NR¹⁰R¹¹ sein, in welcher R¹⁰ Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl oder Ethyl, ist und R¹¹ Phenyl bedeutet, das durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe direkt oder über eine Methylamino-, Ethylamino-, Methylene-, Ethylen- oder Propylengruppe substituiert ist und das noch durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Chlor, Carboxy und Sulfo substituiert sein kann, oder R¹¹ Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen ist, wie Ethyl oder n-Propyl, das durch eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe substituiert

ist, oder Alkylenphenyl mit einem Alkylenrest von 1 bis 4 C-Atomen ist, dessen Phenyl durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe substituiert ist, oder in welcher R¹⁰ und R¹¹ beide Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und n-Propyl, sind, die durch eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe substituiert sind, oder in welcher R¹⁰ und R¹¹ beide Alkylen von 3 bis 8 C-Atomen bedeuten, die durch 1 oder 2 Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen sind und an die endständig eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe gebunden ist.

Faserreaktive Gruppen der Vinylsulfonreihe sind solche der allgemeinen Formel -SO₂-Y, in welcher Y Vinyl bedeutet oder Ethyl ist, das in β -Stellung durch einen alkalisch eliminierbaren Substituenten substituiert ist, wie beispielsweise durch Chlor, Sulfato, Phosphato, Thiosulfato, Acetyloxy, Sulfobenzoyloxy und Dimethylamino.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen Färbungen der modifizierten Cellulosefasermaterialien benötigen nach der Entnahme aus dem Färbebad bzw. nach Beendigung der Fixierung des Farbstoffes auf dem Substrat keine weitere Nachbehandlung, insbesondere keinen aufwendigen Nachbehandlungsprozeß unter Einbeziehung einer Wäsche. In der Regel genügt ein übliches ein- oder mehrmaliges Spülen des gefärbten Substrates mit warmem oder heißem und gegebenenfalls kaltem Wasser, das gegebenenfalls ein nichtionogenes Netzmittel oder ein faserreaktives Nachbehandlungsmittel enthalten kann, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus einem Mol Cyanurchlorid und zwei Mol 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin, aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-(β -Sulfatoethylsulfoanyl)-anilin und 4,8-Disulfo-2-amino-naphthalin oder aus äquivalenten Mengen an Cyanurchlorid, 4-Sulfo-anilin und 4,8-Disulfo-2-aminonaphthalin. Die Verwendung eines faserreaktiven Nachbehandlungsmittels empfiehlt sich dann, wenn das erfindungsgemäß modifizierte Fasermaterial nur in leichten Farbtiefen gefärbt wurde oder ein Farbstoff eingesetzt wurde, der keine zufriedenstellende Faserreaktivität besitzt. In diesen Fällen sind noch ausreichend färbeaktive Stellen auf der modifizierten Faser vorhanden, die beispielsweise mit anderen Farbstoffen in mit diesen Farbstoffen verunreinigten Spülbädern zu reagieren vermögen. Durch diese Nachbehandlung werden die noch aktiven Stellen der erfindungsgemäß modifizierten Faser deaktiviert, und man erhält auch bei einem in einem technischen Prozeß verwendeten, mit Farbstoffen verunreinigten Spülwasser die ursprünglich gewünschte klare Färbung. Darüberhinaus ist eine Kochendbehandlung des gefärbten Substrates mit einer Waschlösung zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften ist nicht erforderlich.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozent dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel A

Zu einer Mischung aus 750 Vol.-Teilen einer 100%iger Schwefelsäure und 75 Vol.-Teilen einer 20 % Schwefeltrioxid enthaltenden Schwefelsäure (20 %iges Oleum) von 10 °C gibt man unter Rühren langsam 500 Vol.-Teile N-(β -Hydroxyethyl)-piperidin hinzu, wobei man unter ständigem Kühlen die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 25 °C hält. Nach Beendigung der Umsetzung rührt man das Reaktionsgemisch in 1000 Teile Eiswasser ein, stellt mit Calciumcarbonat einen pH-Wert von 4 ein, erwärmt den Ansatz kurzzeitig auf 50 °C und filtriert danach das gebildete Calciumsulfat ab. Noch vorhandene Calciumionen werden aus dem Filtrat mit Natriumoxalat gefällt. Nach Abtrennung des Calciumoxalats wird die wäßrige Lösung des N-(β -Sulfatoethyl)-piperidins unter reduziertem Druck zur Trockene eingedampft. Es wird ein gelbes, öliges Produkt erhalten, das kristallisiert und bei 124 °C unter Zersetzung schmilzt.

¹H-NMR-Analyse (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid; 300 Hz):

1,5 ppm (d, br, 2H); 1,7 ppm (t, 4H); 3,15 ppm (s, 4H); 3,25 ppm (t, 2H); 4,15 ppm (t, 2H).

Beispiel B

Zur Herstellung eines Gemisches der Verbindungen 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan und 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan trägt man unter Rühren 92,9 Teile 2,3-Dihydroxy-1-amino-propan in 98 Teilen 96%iger Schwefelsäure ein, wobei die Reaktionstemperatur durch Außenkühlung bei 20 bis 25 °C gehalten wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Isolierung der Sulfato-hydroxy-1-amino-propan-Verbindungen erfolgt in gleicher Weise, wie im Beispiel A beschrieben.

Beispiel C

Man trägt bei einer Temperatur von 20 °C langsam unter Rühren 100 Teile 2,3-Dihydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-chlorid in 110 Teile 100%ige Schwefelsäure ein, rührt den Ansatz zur Beendi-

gung der Umsetzung noch einige Stunden weiter und isoliert die gebildete Esterverbindung in der im Beispiel A angegebenen Weise. Man erhält ein öliges Produkt als Gemisch aus 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan- und 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat.

¹H-NMR-Analyse (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid; 300 Hz):

5 3,68 und 3,8 ppm (2dd, 2H); 2,94 und 2,7 ppm (2dd, 2H); 4,3 ppm (m, 1H).

Beispiel D

Zur Herstellung von N-(γ-Sulfato-β-hydroxy-propyl)-piperidin gibt man langsam unter Rühren bei 20 ° C
 10 100 Teile N-(β,γ-Dihydroxy-propyl)-piperidin in 67 Teile 100%ige Schwefelsäure ein. Man rührt den Ansatz noch einige Stunden weiter und isoliert die erfindungsgemäße Piperidinverbindung in der im Beispiel A beschriebenen Weise. Sie wird zunächst als öliges Produkt erhalten, das nach einiger Zeit kristallisiert. Es schmilzt bei 170 bis 175 ° C unter Zersetzung.

¹H-NMR-Analyse (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid; 300 Hz):

15 1,5 ppm (s, br, 2H); 3,1-3,3 ppm (m, 8H); 3,0/3,15 ppm (2dd, 2H); 3,68/3,8 ppm (2dd, 2H); 4,1 ppm (m, 2H).

Beispiel E

Zur Herstellung von N-(γ-Sulfato-β-hydroxy-propyl)-pyrrolidin trägt man langsam unter Rühren bei
 20 20 ° C 50 Teile N-(β,γ-Dihydroxy-propyl)-pyrrolidin in 98 Teile 100%ige Schwefelsäure ein. Man rührt den Ansatz noch einige Stunden weiter und isoliert sodann die gebildete Verbindung in der im Beispiel A angegebenen Weise als öliges Produkt.

¹H-NMR-Analyse (in D₆-Dimethylsulfoxid):

4,0 ppm (m, 1H); 3,76/3,68 ppm (2dd, 2H); 3,0 ppm (m, 2H); 1,95 ppm (s, br, 4H); 3,1 ppm (s, br, 4H).

25

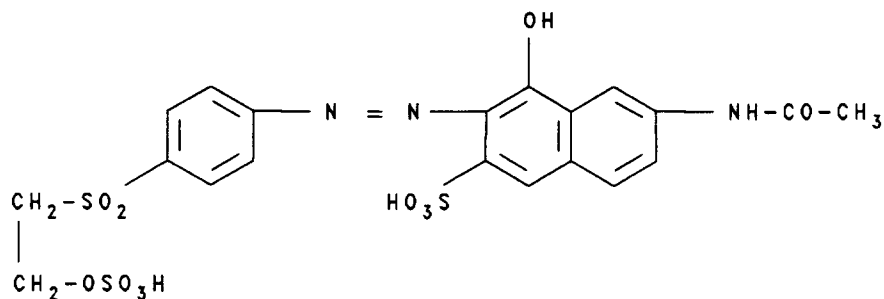
Beispiel 1

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 20 bis 25 ° C warmen wässrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 50 Teilen 1-N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin in 1000
 30 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 90 % imprägniert. Anschließend wird das Material während 2,5 min mit Heißluft von 150 ° C behandelt, wobei sowohl die Trocknung als auch die Fixierung der Piperazinverbindung auf dem Gewebe erfolgt. Anschließend wird das so erhaltene Material in kaltem und 60 ° C heißem Wasser und gegebenenfalls in einem essigsäurehaltigen wässrigen Bad behandelt, bis restliches Alkali aus dem Gewebe entfernt ist.

35

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Auszieh färbeverfahren gefärbt: 100 Teile des modifizierten Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wässrigen Farbstofflösung gegeben, die 2 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des bspw. aus der Europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 061 151 bekannten Farbstoffes der
 40 Formel

40



45

50

in Form des Alkalimetallsalzes (d.h. 1 Teil dieses Farbstoffes und 1 Teil des Elektrolyts) gelöst enthält,
 55 das Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 ° C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das gefärbte Gewebe mit kaltem und mit heißem Wasser gespült, wobei das heiße Wasser ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbter orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel 2

5

a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 50 Teilen 1-N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin in 1000 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 85 % auf einem Foulard geklotzt. Das so behandelte Gewebe wird anschließend zur Fixierung der Piperazinverbindung auf der Cellulosefaser und zur

10

gleichzeitigen Trocknung des geklotzten Gewebes etwa 3 Minuten mit Heißluft von 150 °C behandelt. Das modifizierte Gewebe wird danach zur Entfernung des Alkalis in Bädern mit kaltem und 60 °C heißem Wasser behandelt und getrocknet.

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird sodann gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 bis 25 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches

15

20

Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

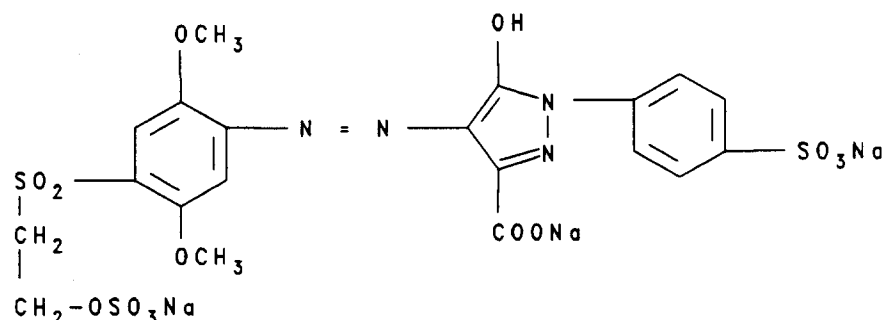
25 Beispiel 3

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 20 bis 25 °C warmen wäßrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 50 Teilen des Monosulfats des 2,3-Dihydroxy-1-aminopropan in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 90 % geklotzt. Das imprägnierte Material wird danach 2,5 Minuten mit Heißluft von 150 °C zur Fixierung der Aminopropanverbindung auf dem Material unter gleichzeitiger Trocknung behandelt und danach in kaltem und 60 °C heißem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Alkalis gewaschen und danach getrocknet.

30

b) Das so modifizierte Gewebe wird gemäß einem üblichen Klotzverfahren, beispielsweise analog der Verfahrensweise des Beispiels 2, gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Färbeflotte, die in 1000 Vol.-Teilen 28 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des bspw. aus der belgischen Patentschrift Nr. 715 420 bekannten Farbstoffes der Formel

35



40

45

50

und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittel gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das geklotzte Gewebe wird sodann auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 °C liegen lassen und anschließend mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

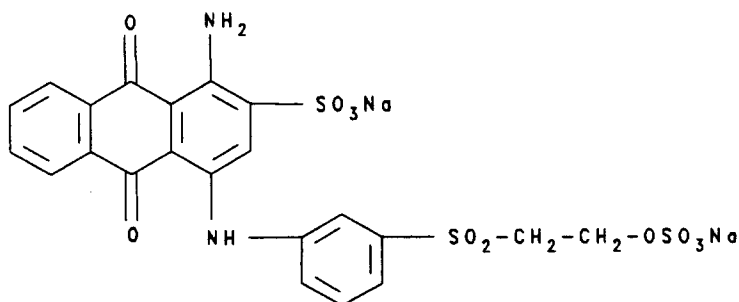
55

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung mit den üblichen guten Echtheiten erhalten.

Beispiel 4

Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 100 Teilen des Monosulfats des 2,3-Dihydroxy-1-aminopropan in 1000 Teilen Wasser bei einer Temperatur zwischen 25 und 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 85 % imprägniert und anschließend zur Fixierung der Aminopropanverbindung auf dem Fasermaterial etwa 3 Minuten mit Heißluft von 150 °C behandelt, wobei gleichzeitig die Trocknung des imprägnierten Gewebes erfolgt. Das modifizierte Material wird anschließend durch Behandlung mit kaltem und 60 °C heißem Wasser von überschüssigem Alkali befreit.

Das so modifizierte, getrocknete Material wird in einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt. Hierzu gibt man 10 Teile dieses Materials in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung, die 0,2 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers des aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 24 12 964 bekannten Farbstoffes der Formel

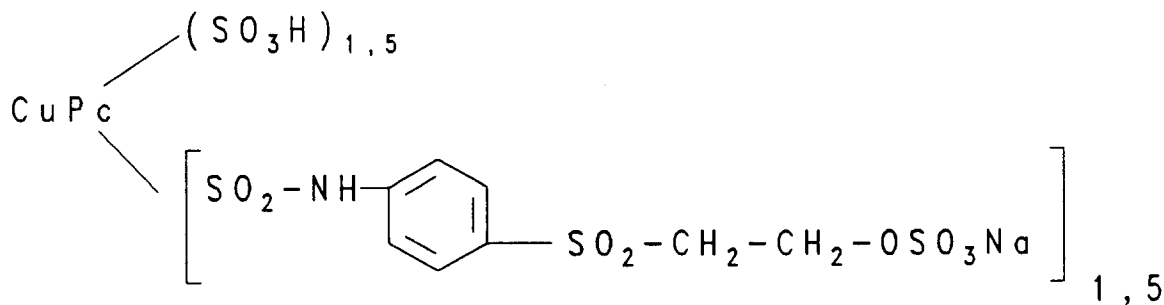


gelöst enthält. Die Färbung erfolgt während 60 Minuten bei 60 °C. Das gefärbte Gewebe wird anschließend mit kaltem und mit warmem Wasser von 30 bis 35 °C, das gegebenenfalls ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, gespült, danach gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine farbstärke blaue Färbung, die bezüglich der Echtheitseigenschaften und ihrer anderen Qualitäten Färbungen gleicht, die unter den üblichen Färbeweisen des Standes der Technik erhalten werden.

Beispiel 5

Ein gemäß den Angaben des Beispiels 3 a) modifiziertes Baumwollgewebe wird gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Volumenteilen 20 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers des bspw. aus der deutschen Patentschrift Nr. 1 179 317 bekannten Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel



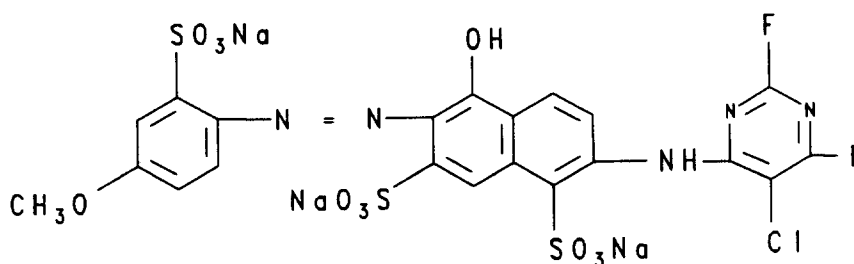
und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine

Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 bis 25 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte türkisfarbene Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel 6

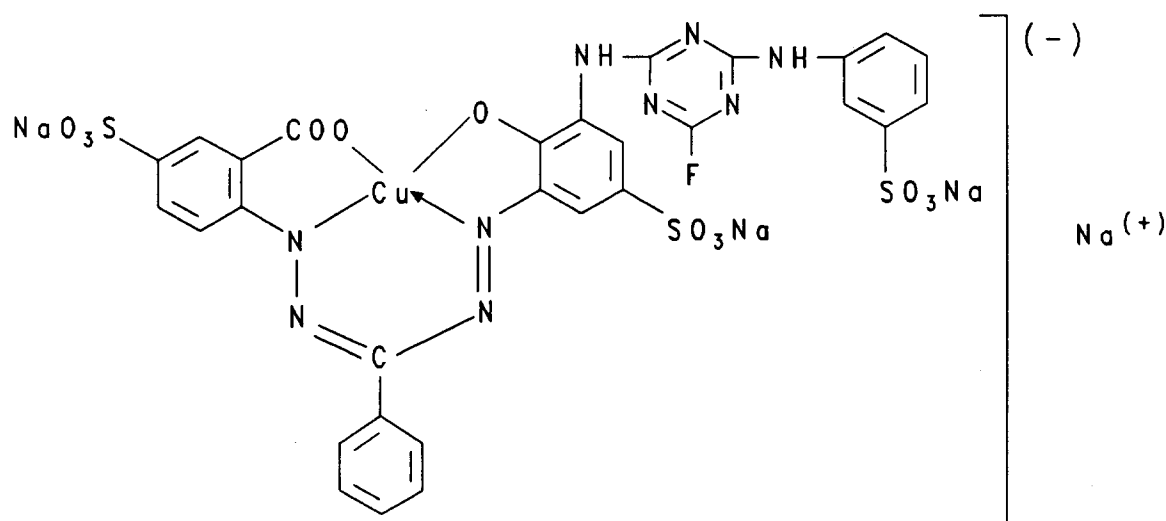
Ein gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wässrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel



(bekannt aus Beispiel 258 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1 644 204) und 400 Teile einer etwa 4 %igen wässrigen Natriumalginat-Verdickung enthält. Das bedruckte Baumwollgewebe wird zunächst bei 60 bis 80 °C getrocknet und anschließend 5 Minuten mit Heißdampf von 101 bis 103 °C gedämpft, danach durch Spülen mit kaltem und mit heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem ein neutrales, nichtionogenes Waschmittel enthaltenden Bad behandelt, wiederum mit kaltem und heißem Wasser gespült und getrocknet. Es wird ein gleichmäßiger, scharlachfarbener Druck erhalten, der gute Gebrauchsechtheiten aufweist.

Beispiel 7

Ein gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifiziertes Baumwollgewebe wird mit einer wässrigen Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des Farbstoffes der Formel



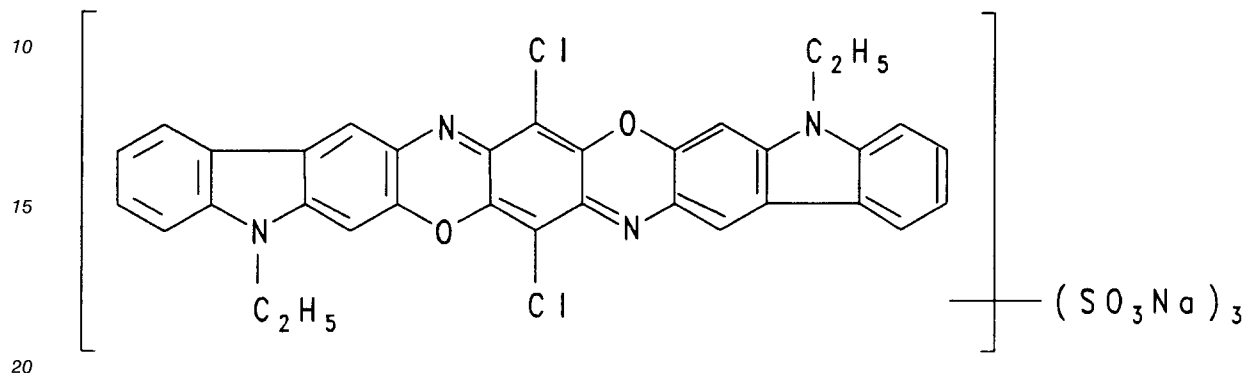
(bekannt aus Beispiel 3 der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 557 141) und 400 Teile einer wässrigen, 4 %igen Natriumalginat-Verdickung enthält. Das bedruckte Gewebe wird zunächst bei etwa 60 bis 80 °C getrocknet und sodann 5 Minuten mit Heißdampf von 101 bis 103 °C gedämpft. Der erhaltene Druck, der

gemäß den Angaben des Beispiels 6 fertiggestellt wird, zeigt ein brillantes, blaues Druckmuster, das gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, aufweist.

Beispiel 8

5

10 Teile eines gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifizierten Baumwollgewebes wird in 200 Teile einer wäßrigen Lösung von 0,2 Teilen des Farbstoffes der Formel



(bekannt aus Colour Index unter C.I. Nr. 51320) gegeben. Man färbt das Baumwollgewebe in dieser Farbstofflösung während 60 Minuten bei 60 °C. Die Nachbehandlung der erhaltenen Färbung erfolgt in üblicher Weise, wie beispielsweise analog den Angaben des Beispiels 6. Es wird eine farbstarke blaue Färbung erhalten, die sehr gute Gebrauchsechtheiten, wie insbesondere eine gute Waschechtheit, aufweist.

25

Beispiel 9

10 Teile ein gemäß den Angaben des Beispiels 1 a) modifiziertes Baumwollgewebe wird in 200 Teile einer wäßrigen Lösung von 0,2 Teilen des bspw. aus der britischen Patentschrift Nr. 1 046 520 bekannten Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel

30



gegeben und während 60 Minuten bei einer Färbetemperatur von 80 °C gefärbt. Die erhaltene Färbung wird danach mit kaltem und warmen Wasser von 30 bis 35 °C, das ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, und anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine hochwertige türkisfarbene Färbung mit guten Echtheiten.

40

45

Beispiel 10

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird bei 20 bis 25 °C mit einer Lösung von 50 Teilen N-(β-Sulfatoethyl)-piperidin und 50 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 75 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, geklotzt. Anschließend wird das geklotzte Gewebe während 45 Sekunden einer Behandlung von 180 °C heißer Luft unterworfen, wobei das Gewebe getrocknet und die Piperidinverbindung gleichzeitig auf dem Material fixiert wird. Das so modifizierte Material wird mit kaltem und mit 60 °C heißem Wasser zur Entfernung überschüssigen Alkalis gewaschen.

50

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Auszieh färbeverfahren gefärbt: 100 Teile des modifizierten Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 2 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Farbstoffpulvers gelöst enthält; das Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weiterge-

55

führt. Anschließend wird das gefärbte Gewebe mit kaltem und mit heißem Wasser gespült, wobei das heiße Wasser ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechnheiten, besitzt.

Beispiel 11

a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat oder von 50 Teilen eines Gemisches aus 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat und 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat und von 25 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 85 % imprägniert. Die Fixierung der Sulfatverbindung(en) auf der Baumwollfaser und die gleichzeitige Trocknung des geklotzten Gewebes erfolgen durch eine 150 bis 180 Sekunden dauernde Behandlung des geklotzten Gewebes mit heißer Luft von 150 °C. Anschließend wird das modifizierte Gewebe einem Waschprozeß mit kaltem und 60 °C heißem Wasser unterworfen.

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird sodann gemäß einem Klotz-Kaltverweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffpulvers, 100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während 16 Stunden bei 20 bis 25 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechnheiten, besitzt.

Beispiel 12

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer Flottenaufnahme von 75 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, mit einer 20 bis 25 °C warmen Lösung von 50 Teilen N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin und 50 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser geklotzt. Das imprägnierte Material wird anschließend etwa 2,5 Minuten mit Heißluft von 150 °C getrocknet, wobei gleichzeitig die Fixierung der Piperidinverbindung auf dem Fasermaterial erfolgt. Das modifizierte Material wird danach mit kaltem und heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

b) Das so modifizierte Gewebe wird gemäß einem üblichen Klotzverfahren, beispielsweise analog der Verfahrensweise des Beispiels 11, gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Färbeflotte, die in 1000 Vol.-Teilen 28 Teile des in Beispiel 3 beschriebenen Farbstoffpulvers und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 20 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das geklotzte Gewebe wird sodann auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während acht Stunden bei 30 bis 40 °C liegen lassen und anschließend mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches nicht-ionogenes Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung mit den üblichen guten Echtheiten erhalten.

Beispiel 13

a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer Lösung von 100 Teilen N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin und 100 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser bei 20 bis 25 °C mit einer Flottenaufnahme von 85 % imprägniert. Die Fixierung der Pyrrolidinverbindung auf dem Fasermaterial und die gleichzeitige Trocknung des geklotzten Gewebes erfolgen durch eine Behandlung mit 180 °C heißer Luft während 45 Sekunden. Anschließend wird das modifizierte Material einem Waschprozeß mit kaltem und heißem Wasser unterworfen.

b) Das modifizierte Gewebe wird in einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt. Hierzu gibt man 10 Teile des Gewebes in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung, die 0,2 Teile eines 50%igen elektrolyt-

haltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des aus dem Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift Nr. 0 032 187 bekannten Farbstoffes gelöst enthält. Die Färbung erfolgt während 60 Minuten bei 60 °C. Das gefärbte Gewebe wird anschließend mit kaltem und mit 30 bis 40 °C warmem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches nicht-ionogenes Tensid enthält, gespült, danach gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine farbstarke rote Färbung, die bezüglich der Echtheitseigenschaften und ihrer Qualitäten Färbungen gleicht, die unter den üblichen Färbeweisen des Standes der Technik erhalten werden.

Beispiel 14

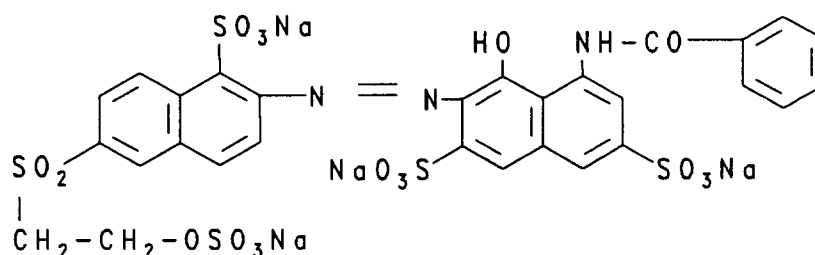
Ein Gewebe aus Baumwolltrikot wird nach einem üblichen Ausziehverfahren in einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer Lösung von 50 Teilen N-(β-Sulfatoethyl)-piperidin und 50 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser während 30 Minuten bei 130 °C behandelt. Danach wird das modifizierte Material mit kaltem und 60 °C heißem Wasser gewaschen, um überschüssiges Alkali zu entfernen, und getrocknet.

Das erhaltene modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt: 100 Teile des Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wässrigen Färbstofflösung gegeben, die 2 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen 50%igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers gelöst enthält. Das Gewebe wird darin bewegt und das Färbebad innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt und die Färbung danach während 60 Minuten bei 60 °C weitergeführt. Das gefärbte Material wird aus dem Bad entnommen und mit kaltem und mit heißem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines handelsüblichen Netzmittels, gespült, gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte orange Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel 15

10 Teile eines Baumwolltrikots werden in 200 Teilen einer wässrigen Lösung von 10 Teilen 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat und 5 Teilen Natriumhydroxid in einem Druckgefäß während 30 Minuten bei 130 °C behandelt. Anschließend wird das modifizierte Material intensiv gewaschen und getrocknet. 10 Teile dieses modifizierten Baumwollgewebes werden in 200 Teilen einer wässrigen Lösung von 0,2 Teilen des bspw. aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 19 43 904 bekannten Farbstoffes der Formel



während 60 Minuten bei 60 °C gefärbt. Die erhaltene Färbung wird danach mit kaltem und warmem Wasser von 30 bis 35 °C, das ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, und anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine hochwertige rote Färbung mit guten Echtheiten.

Beispiel 16

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 20 bis 25 °C warmen wässrigen Lösung von 60 Teilen N-(β-Sulfatoethyl)-piperidin und 50 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 90 % imprägniert und danach einer Behandlung mit Heißluft von 170 °C während 60 Sekunden unterworfen. Hierbei wird das Gewebe getrocknet und gleichzeitig die Piperidinverbindung auf dem Fasermaterial fixiert. Das so behandelte Material wird danach gründlich mit kaltem und heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

b) Das modifizierte Gewebe wird danach mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Teilen 20 Teile des aus Beispiel 1 der Europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 228 348 bekannten Farbstoff-

fes und 400 Teile einer neutralen Natriumalginat-Verdickung enthält. Das bedruckte Gewebe wird mit Heißdampf von 101 bis 103 °C während 5 Minuten gedämpft. Das modifizierte Gewebe wird analog, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, fertiggestellt. Man erhält ein brillantes, blaues Druckmuster mit guten Allgemeinechtheiten, wie insbesondere guten Reib- und Lichtechtheiten.

5

Beispiel 17

Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer Flottenaufnahme von 90 % mit einer 20 bis 25 °C warmen wäßrigen Lösung von 50 Teilen N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin und 50 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser imprägniert und anschließend einer Behandlung mit Heißluft von 150 °C während 2,5 Minuten ausgesetzt, danach gründlich mit kaltem und heißem Wasser gespült und getrocknet.

10

Das erhaltene, modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt: 10 Teile des Materials werden in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung mit 0,2 Teilen des aus Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift Nr. 0 032 187 bekannten Farbstoffes gegeben, die Färbeflotte auf 60 °C erwärmt und die Färbung bei dieser Temperatur noch 60 Minuten weitergeführt. Das gefärbte Gewebe wird danach mit kaltem und heißem Wasser, das ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, gespült, erforderlichenfalls nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Es wird eine farbtensive rote Färbung erhalten, die sehr gute Gebrauchsechtheiten aufweist.

15

20

Beispiel 18

a) 100 Teile eines Baumwolltrikots werden in einer Jet-Apparatur unter kontinuierlicher Warenführung mit 1500 Teilen einer wäßrigen Flotte von 75 Teilen N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin und 45 Teilen Natriumhydroxid behandelt, indem man den Apparat auf 130 °C aufheizt und die Flotte bei dieser Temperatur auf das Material während 30 Minuten einwirken läßt. Die Flotte wird danach auf 80 °C abgekühlt, aus der Apparatur abgelassen und das so modifizierte Material in dem Apparat zunächst mit kaltem, anschließend mit heißem Wasser, dem ein handelsübliches Netzmittel zugesetzt werden kann, und anschließend nochmals mit kaltem Wasser gründlich gespült.

25

b) In den Jet-Färbeapparat werden sodann 2000 Teile Wasser eingelassen und auf 60 °C erwärmt. Man dosiert während einer Zeit von 60 Minuten insgesamt 20 Teile eines 50%igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des im Beispiel 15 beschriebenen Azofarbstoffes zu, führt die Färbung danach noch etwa 5 Minuten weiter und läßt sodann die farblose Restflotte aus der Apparatur ab. Das gefärbte Trikot wird durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem ein nicht-ionogenes Waschmittel enthaltenden Bad, durch erneutes Spülen mit heißem und kaltem Wasser und Trocknen in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine farbstarke tiefrote Färbung mit sehr guten Gebrauchsechtheiten.

30

35

Beispiel 19

a) 10 Teile eines Polyester/Baumwoll-Mischgewebes werden nach einem üblichen Ausziehverfahren in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer wäßrigen Lösung, die 50 Teile N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin und 20 Teile Natriumhydroxid auf 1000 Teile Wasser enthält, während 15 Minuten bei 95 °C behandelt. Das modifizierte Gewebe wurde anschließend mit kaltem und heißem Wasser, dem ein handelsübliches nicht-ionogenes Tensid zugesetzt werden kann, und nochmals mit kaltem Wasser gründlich gespült.

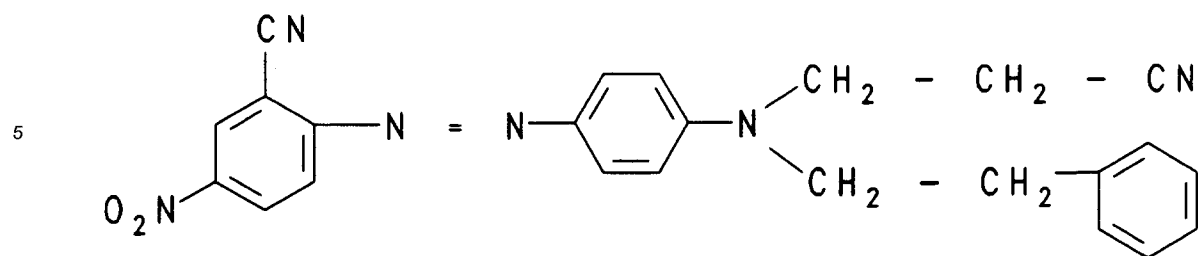
40

b) Die modifizierte Ware kann in nassem Zustand einem einbadigen Färbeprozess in einer Jet-Färbeapparatur zugeführt werden. Hierzu werden 10 Teile des modifizierten Mischgewebes in der Apparatur mit 0,1 Teilen eines 50%igen elektrolythaltigen, im Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift 0 032 187 beschriebenen faserreaktiven Azofarbstoffes und 0,1 Teilen des bspw. aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 23 63 376 bekannten Dispersionfarbstoffes der Formel

45

50

55



in 200 Teilen Wasser auf 60°C erwärmt, während 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 130°C erhitzt. Man färbt 30 Minuten bei 130°C, kühlt auf 60°C ab, läßt die nunmehr farblose Färbeflotte ab und wäscht das gefärbte Material in üblicher Weise, beispielsweise durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, durch kochende Behandlung in einem nicht-ionogenes Waschmittel enthaltenden Bad, durch erneutes Spülen mit Wasser und Trocknen.

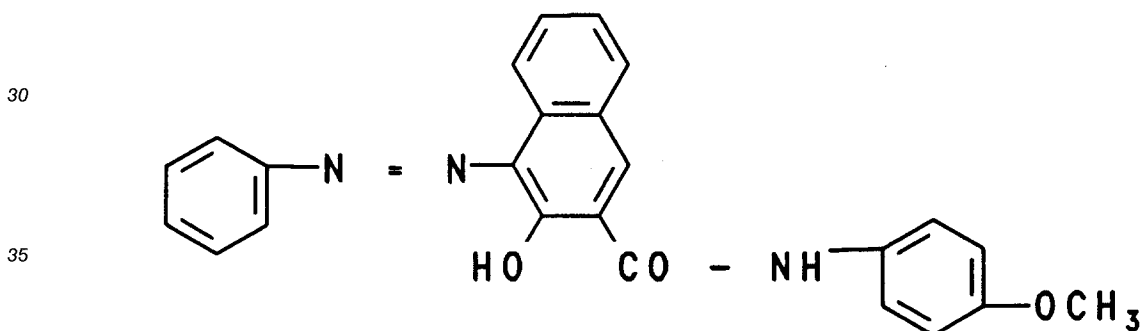
15

Man erhält eine farbstarke egale rote Färbung, die in ihren Echtheitseigenschaften den Echtheiten der nach den Verfahren des Standes der Technik erhältlichen Färbungen gleichwertig ist.

20 Beispiel 20

Ein gemäß dem Beispiel 19a) modifiziertes Polyester/Baumwollmischgewebe wird in einem HT-Färbeapparat mit einer wäßrigen Farbstoffflotte behandelt, die, bezogen auf das Gewicht des trockenen Gewebes, 1,5 % des bspw. aus der deutschen Auslegeschrift Nr. 1 131 639 bekannten Dispersionsfarbstoffes der Formel

25



40 und 1,5 % des im Beispiel 1 beschriebenen faserreaktiven Azofarbstoffes enthält. Man färbt zunächst bei 60°C während 30 Minuten und anschließend nach Erhöhung auf 130°C weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wird die erhaltene Färbung in der im Beispiel 19b) angegebenen Weise fertiggestellt. Man erhält eine lebhafte Orangefärbung auf beiden Faseranteilen.

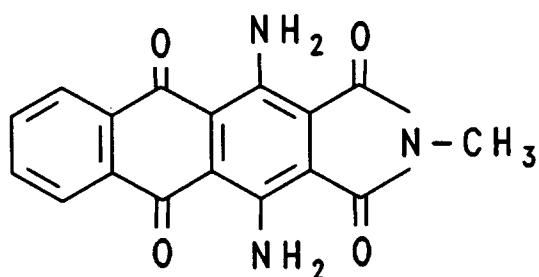
45 Beispiel 21

Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 20 zur Herstellung einer Färbung eines Polyester/Baumwollmischgewebes, jedoch unter Verwendung des bspw. aus der japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Sho-54-069139 bekannten Dispersionsfarbstoffes der Formel

50

55

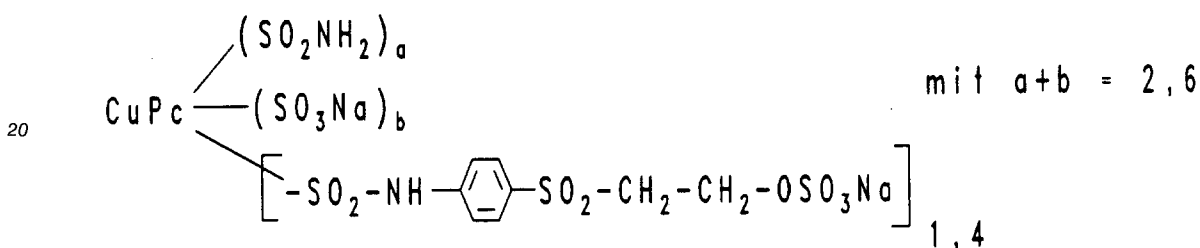
5



10

und unter Verwendung des bspw. aus der deutschen Auslegeschrift Nr.1 283 997 bekannten faserreaktiven Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel

15



25

und erhält nach der üblichen Fertigstellung ein lebhaft blau gefärbtes Mischgewebe von hoher Egalität der Färbung und mit hohen Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 22

30

a) Eine Kreuzspule mit 30 Teilen gebleichtem Baumwollgarn wird in einer Garnfärbeapparatur in 450 Teilen einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin und 30 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser unter wechselseitigem Umpumpen der Flotte durch die Kreuzspule bei einer Temperatur von 130 °C während 30 Minuten behandelt. Danach wird die Flotte abgekühlt, abgelassen und die Spule gründlich mit kaltem und heißem Wasser, dem ein nicht-ionogenes Tensid zugesetzt werden kann, gespült.

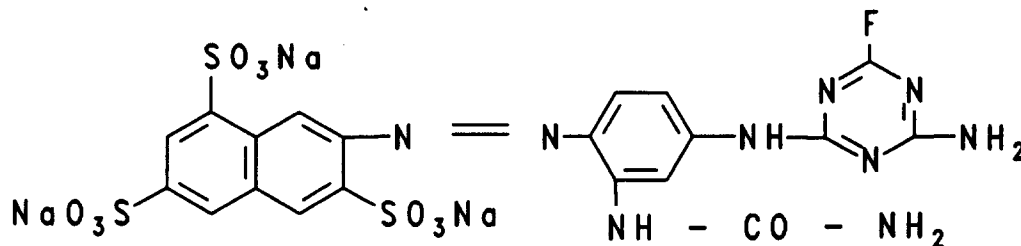
35

b) Nach einem erneuten Spülgang mit kaltem Wasser wird das Garn auf der Kreuzspule direkt einem Färbeprozess unterworfen:

40

Der Färbeapparat wird mit 450 Teilen einer wäßrigen Farbstofflösung mit 0,6 Teilen des bspw. aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 28 40 380 bekannten faserreaktiven Azofarbstoffes der Formel

45



50

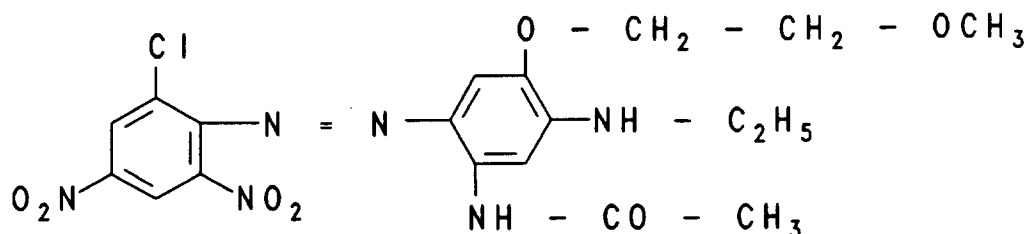
beschickt und auf 60 °C erwärmt. Die Färbung erfolgt bei 60 °C während 30 Minuten durch wechselseitiges Hindurchpumpen der Flotte durch die Kreuzspule. Danach wird das Garn auf der Spule in gleicher Weise durch Spülen mit kaltem und heißem Wasser, dem ein nicht-ionogenes Waschmittel zugesetzt werden kann, und durch erneutes Spülen mit kaltem Wasser fertiggestellt. Man erhält eine egal gelb gefärbte Faser mit den für den Farbstoff guten Echtheitseigenschaften.

55

Beispiel 23

a) 10 Teile eines Polyester/Baumwoll-Mischgewebes werden mit einer wäßrigen Lösung, die 50 Teile N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin und 30 Teile Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser gelöst enthält, mit einer Flottenaufnahme von 80%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, geklotzt. Das imprägnierte Gewebe wird anschließend einer Thermofixierung bei 180 °C für 30 Sekunden ausgesetzt, danach gründlich mit kaltem und heißem Wasser, dem ein nicht-ionogenes Netzmittel zugesetzt werden kann, gewaschen und nochmals mit kaltem Wasser gespült.

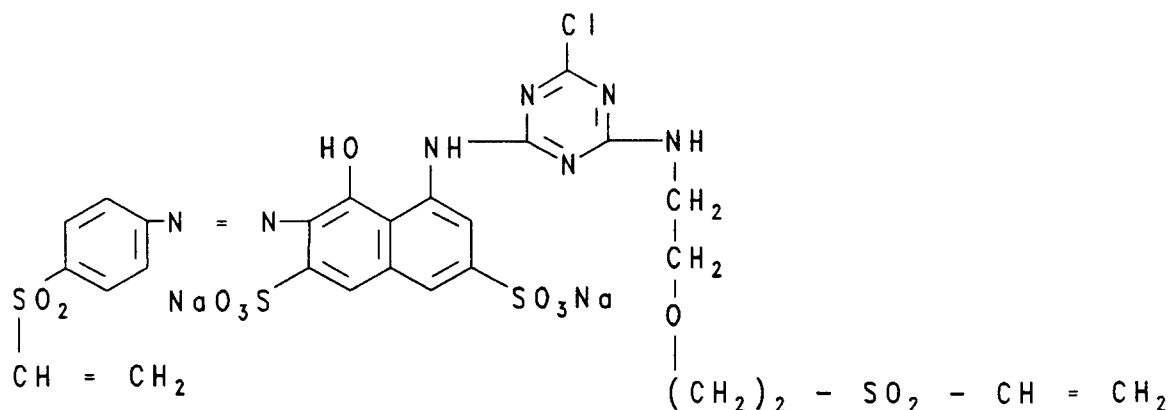
b) Das modifizierte Material wird in eine HT-Färbeapparatur eingelegt und bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer wäßrigen Färbeflotte, die, bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware, 0,1 Teile des aus Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift Nr. 0 028 788 bekannten faserreaktiven Kupferformazanfarbstoffes und 0,1 Teile des bspw. aus der deutschen Auslegeschrift Nr. 2 833 854 bekannten Dispersionsfarbstoffes der Formel



enthält, zunächst während 30 Minuten bei 60 °C und anschließend nochmals 30 Minuten bei 130 °C behandelt. Das gefärbte Gewebe wird anschließend in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine tiefblaue Färbung auf beiden Faseranteilen mit guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 24

100 Teile eines gebleichten Baumwollgewebes werden in einem Jigger mit 1000 Teilen einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen N-(β-Sulfatoethyl)-piperazin und 25 Teilen Natriumhydroxid während 30 Minuten bei 95 °C imprägniert. Die Flotte wird anschließend abgelassen und das textile Material in der gleichen Apparatur zunächst einem herkömmlichen Waschprozeß, sodann einem Färbeprozeß unter Verwendung von 1500 Teilen einer wäßrigen Lösung mit 2 Teilen eines etwa 50%igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers des bspw. aus dem Beispiel 106 der Europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr.0 457 715 bekannten faserreaktiven Azofarbstoffes der Formel



während 30 Minuten bei 60 °C unterworfen. Die erhaltene Färbung wird in üblicher Weise nachbehandelt und fertiggestellt. Es wird eine farbstärke rote Färbung mit guten Allgemeinechtheiten erhalten.

Beispiele 25 bis 36

Zur Herstellung weiterer Färbungen kann man von einem erfindungsgemäß modifizierten Cellulosefaser-
material ausgehen, wie beispielsweise von einem gemäß den obigen Ausführungsbeispielen modifizierten
5 Cellulosefasermaterial, und dieses nach einer der üblichen Färbeweisen, wie Druckverfahren, Ausziehver-
fahren oder Klotzverfahren, beispielsweise analog einer der in den obigen Ausführungsbeispielen beschrie-
benen Färbeweisen, unter Anwendung eines der in den nachfolgenden Tabellenbeispielen angegebenen,
bspw. aus der deutschen Auslegeschrift Nr. 2 835 035 bekannten Farbstoffe in erfindungsgemäßer Weise,
10 d.h. ohne Verwendung eines Alkalis und ohne oder lediglich mit sehr geringfügiger Verwendung eines
Elektrolyts, einem Färbeprozess unterwerfen, wobei das eingesetzte Material auch ein modifiziertes Cellulo-
sefasermaterial im Gemisch mit einem Polyesterfasermaterial sein kann. Man erhält, hier bezogen auf das
Cellulosefasermaterial, farbstarke, klare Färbungen und Drucke mit dem in dem jeweiligen Tabellenbeispiel
angegebenen Farbton und den für den jeweiligen Farbstoff guten Echtheitseigenschaften.

15

20

25

30

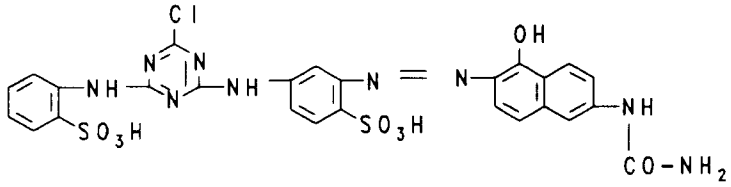
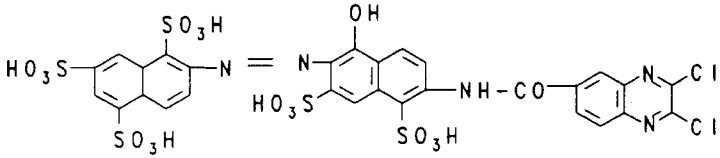
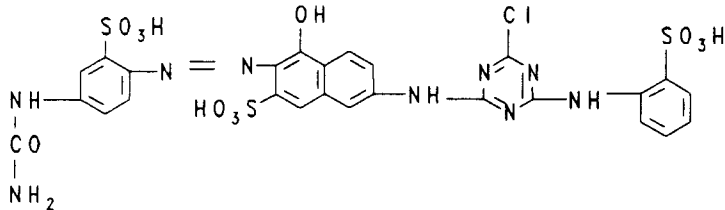
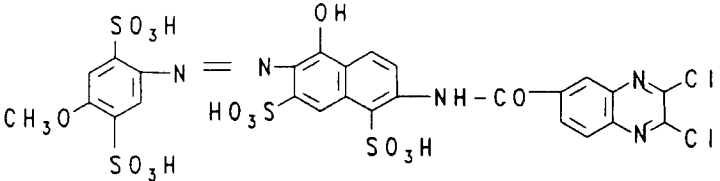
35

40

45

50

55

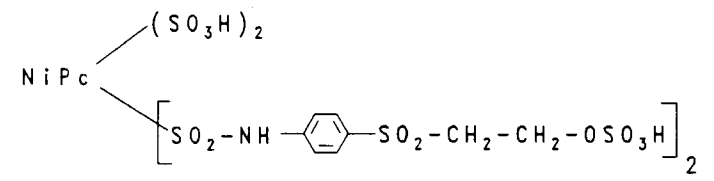
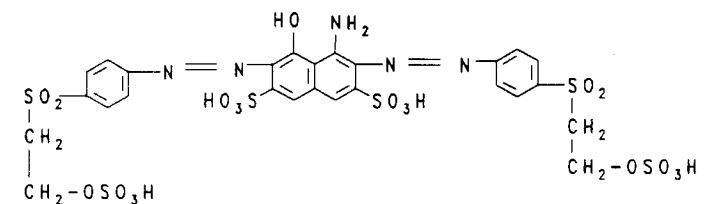
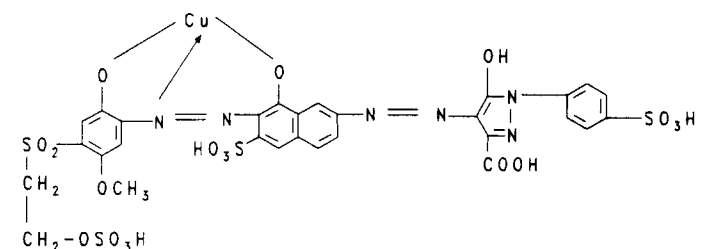
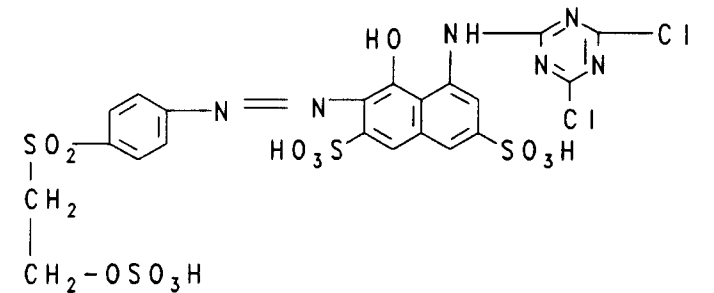
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
5 10		orange
15 20		orange
25 30		scharlach
35 40		scharlach

45

50

55

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
29		rot
30		rot
31		rot
32	<p data-bbox="398 1413 1080 1585"> $\text{CuPc} \begin{cases} (\text{SO}_3\text{H})_2 \\ \left[\text{SO}_2\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{H} \right]_2 \end{cases}$ </p> <p data-bbox="612 1637 1100 1671">CuPc = Kupferphthalocyanin</p>	türkis

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
5 10 15	<p>33</p>  <p style="text-align: center;">NiPc = Nickelphthalocyanin</p>	türkis
20 25	<p>34</p> 	marineblau
30 35	<p>35</p> 	anthrazit
40 45 50	<p>36</p> 	rot

55 **Patentansprüche**

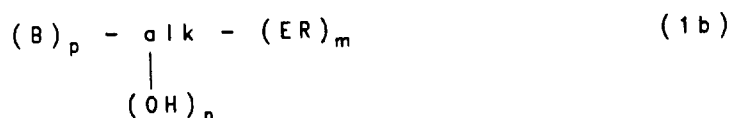
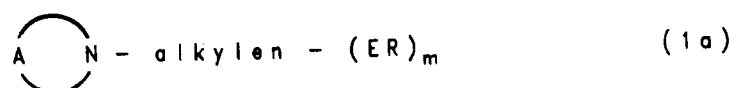
1. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet daß man die Färbung unter Anwendung elektrolytarmer oder gänzlich elektrolytfreier

und/oder alkaliarmer oder gänzlich alkalifreier Farbstofflösungen (Färbeflotten, Druckpasten) und unter Verwendung eines Fasermaterials durchführt, das mittels einer Verbindung modifiziert wurde, die eine gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierte, gesättigte aliphatische Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen ist, die mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine hydrolysierbare Estergruppe enthält, wobei der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), ausgenommen hiervon Verbindungen der allgemeinen Formel (A)



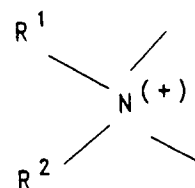
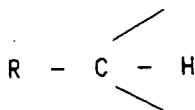
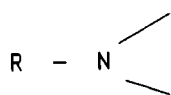
in welcher p die Zahl 1 oder 2 ist, ER eine Estergruppe ist und ALK einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Heterogruppen unterbrochenen Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, der nicht durch eine Hydroxygruppe substituiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine faserreaktive Gruppe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher die Faser modifiziert wurde, eine Verbindung der allgemeinen Formel (1a) oder (1b)



ist, in welchen bedeuten:

- ER ist eine Estergruppe;
 A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes, worin
 A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



(a)

(b)

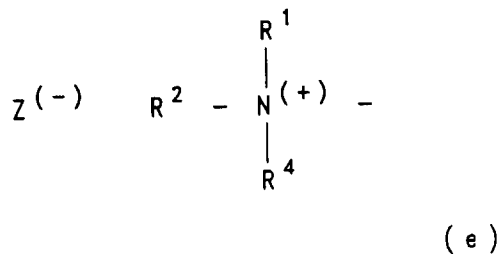
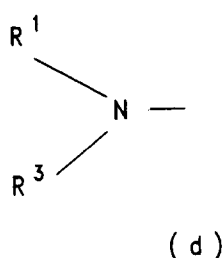
(c)

- R ist, in welchen ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
 R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
 R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet;
 B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- bzw. Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)

5

10



15

R¹, R² und Z⁽⁻⁾ in welchen

R³ eine der obengenannten Bedeutungen besitzen,

R⁴ Methyl oder Ethyl ist und

p Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

20

alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist;

25

alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 6 C-Atomen;

30

m ist die Zahl 1 oder 2;

n ist eine Zahl von 1 bis 4;

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

35

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Estergruppe der Verbindung, mit welcher die Faser modifiziert wurde, die Sulfato- oder Phosphatgruppe ist oder eine niedere Alkanoyloxgruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Nitro substituierte Phenylsulfonyloxygruppe ist.

40

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Fasermaterial ein modifiziertes Polyester/Cellulose-Mischfasermaterial ist und die Färbung gemäß einem einbadigen Färbeverfahren unter Verwendung mindestens eines Reaktivfarbstoffes und mindestens eines Dispersionsfarbstoffes durchgeführt wird.

45

6. Verfahren zur Modifizierung eines Fasermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ester- und aminogruppenhaltige und gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierte, gesättigte aliphatische Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), ausgenommen hiervon Verbindungen der allgemeinen Formel (A)

50

55

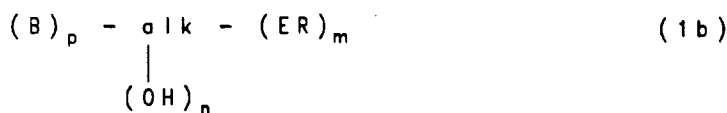
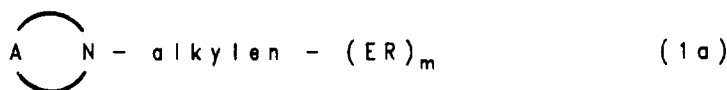


in welcher p die Zahl 1 oder 2 ist, ER eine Estergruppe ist und ALK einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Heterogruppen unterbrochenen Alkylrest von 2

bis 6 C-Atomen bedeutet, der nicht durch eine Hydroxygruppe substituiert ist, in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 60 und 230 °C auf ein Fasermaterial einwirken läßt.

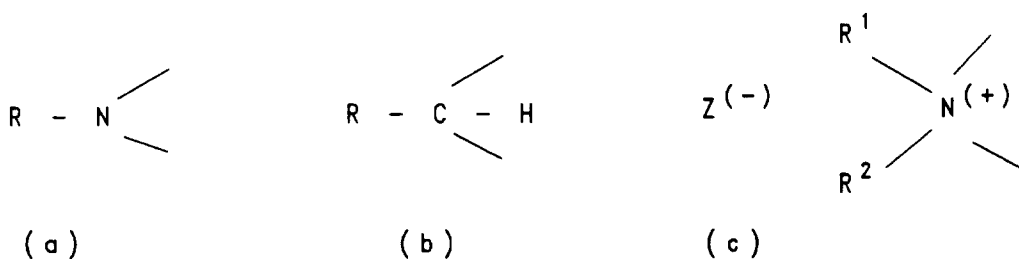
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die ester- und aminogruppenhaltige Verbindung in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 130 und 190 °C auf ein Fasermaterial einwirken läßt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ester- und aminogruppenhaltige Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1a) oder (1b)

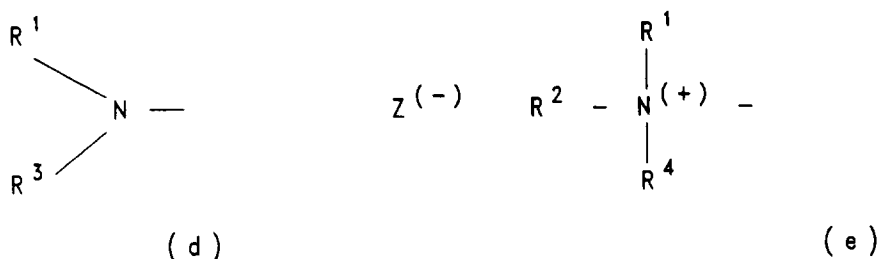


ist, in welchen bedeuten:

- ER ist eine Estergruppe;
- A und N bilden zusammen mit 1 oder 2 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen den bivalenten Rest eines heterocyclischen Ringes, worin
- A ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (a), (b) oder (c)



- R ist, in welchen ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
- R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
- Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet;
- B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- bzw. Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)



in welchen
 R^1 , R^2 und $Z^{(-)}$ eine der obengenannten Bedeutungen besitzen
 R^3 Methyl oder Ethyl ist und
 R^4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
 p ist die Zahl 1 oder 2;
 alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen,
 der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradket-
 tiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2
 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbro-
 chen ist;
 alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen oder
 ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der
 durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt
 sind, unterbrochen ist, und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter
 Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen;
 m ist die Zahl 1 oder 2;
 n eine Zahl von 1 bis 4;
 die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären,
 sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein.

- 9.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Estergrup-
 pe in der die Faser modifizierenden ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen eine Sulfato- oder
 Phosphatogruppe ist oder eine niedere Alkanoyloxgruppe, Phenylsulfonyloxy- oder eine am Benzolkern
 durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Nitro substituierte
 Phenylsulfonyloxygruppe ist.
- 10.** Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die das Fasermaterial modifizierende
 Verbindung die Verbindung N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-[β -(β' -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ -
 Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperi-
 din, ein Salz des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans oder des 2-Sulfato-3-hydroxy-1-
 (trimethylammonium)-propans, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-pro-
 pan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-
 propan oder 1,3-Disulfato-2-amino-propan oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer anderen
 Estergruppe statt der Sulfatogruppe ist.
- 11.** Eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Konstitution: N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato-
 β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-pro-
 pan, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, ein Salz des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-
 propans, ein Salz des 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans und ein Derivat dieser
 Verbindungen mit einer anderen Estergruppe als der Sulfatogruppe.
- 12.** Verwendung einer ester- und aminogruppenhaltigen und gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere
 Hydroxygruppen substituierten, gesättigten aliphatischen Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit
 mindestens einer primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppe und mindestens einer
 hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder
 cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann
 (können), ausgenommen hiervon Verbindungen der allgemeinen Formel (A)

$(\text{H}_2\text{N})_p$ - ALK - ER (A)

5 in welcher p die Zahl 1 oder 2 ist, ER eine Estergruppe ist und ALK einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Heterogruppen unterbrochenen Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, der nicht durch eine Hydroxygruppe substituiert ist, zur Modifizierung eines Fasermaterials.

10 **13.** Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die ester- und aminogruppenhaltige Verbindung die Verbindung N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-[β -(β' -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, ein Salz des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans oder des 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-propan oder 1,3-Disulfato-2-amino-propan oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe statt der Sulfatogruppe ist.

15 **14.** Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die ester- und aminogruppenhaltige Verbindung die Verbindung N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, N-(γ -sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, ein Salz des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans, ein Salz des 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans oder ein Derivat dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe als der Sulfatogruppe ist.

20 **15.** Ein Fasermaterial, das mittels einer ester- und aminogruppenhaltigen und gegebenenfalls durch 1 oder 2 oder mehrere Hydroxygruppen substituierten, gesättigten aliphatischen Verbindung von 3 bis 15 C-Atomen mit mindestens einer primären, sekundären, tertiären ode quartären Aminogruppe und mindestens einer hydrolysierbaren Estergruppe, in welcher der (die) gesättigte(n) Rest(e) geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch ist (sind) und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heterogruppen unterbrochen sein kann (können), ausgenommen hiervon Verbindungen der allgemeinen Formel (A)

25 $(\text{H}_2\text{N})_p$ - ALK - ER (A)

30 in welcher p die Zahl 1 oder 2 ist, ER eine Estergruppe ist und ALK einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere Heterogruppen unterbrochenen Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, der nicht durch eine Hydroxygruppe substituiert ist, modifiziert wurde.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0726

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-580 544 (FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & CO.) * das ganze Dokument * ---	1,6,11, 12,15	D06P1/62 D06P1/642 D06P1/645
A	BE-A-638 513 (SANDOZ) * das ganze Dokument * ---	1,6,11, 12,15	
A	BE-A-635 252 (SANDOZ) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 30 * ---	1,6,11, 12,15	
A	GB-A-479 341 (BRITISH CELANESE LTD) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 45 * ---	1,6,11, 12,15	
D,A	KLGMANN D. 'Methoden der organischen Chemie' 1985, THIEME VERLAG., STUTTGART, DE * Seite 997 - Seite 1004 * ---	1,3	
D,A	KROPF H. ; THIEM J. 'Methoden der organischen Chemie' 1963, THIEME VERLAG., STUTTGART, DE * Seite 452 - Seite 457 * -----	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10 MAERZ 1993	DELZANT J-F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)