

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 202 436
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 86104441.0

(51)

 Int. Cl.⁴: **D06P 3/66**, C09B 62/04 ,
D06P 3/852, D06P 3/87

(22)

Anmeldetag: 01.04.86

(30)

Priorität: 06.04.85 DE 3512630

(43)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 26.11.86 Patentblatt 86/48

(84)

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71)

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

(72)

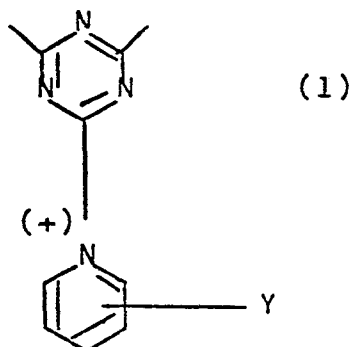
 Erfinder: **Meininger, Fritz, Dr.**
Loreleistrasse 7
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
 Erfinder: **Mischke, Peter, Dr.**
Eichhornweg 2
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)
 Erfinder: **König, Gerd, Dr.**
Breckenheimer Strasse 32
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)
 Erfinder: **Springer, Hartmut, Dr.**
Am Erdbeerstein 27
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

(54)

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Cellulosefasern oder Cellulosemischfasern.

(57)

 Verfahren zum Färben von Cellulosefasern oder
 Cellulosemischfasern, dadurch gekennzeichnet, daß
 man die genannten Fasern mit wasserlöslichen

 Reaktivfarbstoffen, die im Farbstoffmolekül minde-
 stens einmal das Strukturelement der Formel

EP 0 202 436 A2

 enthalten, in welcher Y eine Hydroxyl-,
 Hydroxymethyl-, Alkoxy_{c₁-C₄}, Aldehyd-, Car-
 bonsäureamid-, Carbonsäure-monoalkyl _{c₁-C₄} amid-,
 Carbonsäure-dialkyl _{c₁-C₄} -amid-, Car-
 bonsäuremonophenylamid-, Cyano-, Car-
 bonsäurealkyl _{c₁-C₄} ester oder Sulfonsäuregruppe

 oder ein Halogenatom bedeutet, in wäßrigem Medi-
 um im pH-Bereich 4-11 färbt.

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Cellulosefasern oder Cellulosemischfasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Cellulosefasern oder Cellulosemischfasern mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen mit einem bestimmten Strukturelement. Im Falle von Fasermischungen ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für das einbadige Färben von Mischungen aus Cellulose- und Polyesterfasern mit Kombinationen aus wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen enthaltend ein bestimmtes Strukturelement und Dispersionsfarbstoffen geeignet.

Die Verwendung von Farbstoffen, die einen Pyridiniumrest bzw. einen durch eine Methylgruppe substituierten Pyridiniumrest über den s-Triazinring an den Farbstoffrest gebunden enthalten, zum Färben von Textilmaterialien, insbesondere Cellulosefasermaterialien, ist aus der DE-OS 1 419 859, DE-PS 1 209 544, GB-PS 946 998, GB-PS 1 005 240 und GB-PS 1 012 625 bekannt. Die Applikation der Farbstoffe erfolgt hierbei in Verbindung mit der Anwendung säurebindender Mittel, wie Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Trinatriumphosphat oder Natriummetasilikat, d.h. in alkalischem Medium bei Temperaturen von 0 bis 100°C.

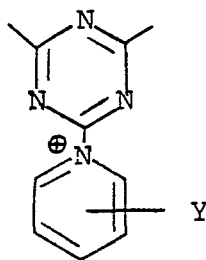
Das Färben von Cellulosefasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, die einen in 3-Stellung durch eine Carboxylgruppe bzw. Natriumcarboxylatgruppe substituierten Pyridiniumrest über den s-Triazinring an den Farbstoffrest gebunden enthalten, wobei in Gegenwart säurebindender Mittel, wie Hydroxiden, Carbonaten oder Alkalitriphosphaten bei Temperaturen von 30 bis 90°C gearbeitet wird, ist aus der DE-OS 1 544 352 und der DE-OS 1 544 356 bekannt.

Gegenüber den erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Reaktivfarbstoffen zeigen die nach den Verfahren der vorstehend zitierten Literaturstellen eingesetzten Farbstoffe deutliche Nachteile hinsichtlich ihres geringeren Aufziehvermögens beim Ausziehverfahren beim Färben von Cellulosefasermaterialien.

Die Verwendung von Reaktivfarbstoffen, die einen in 3-Stellung durch eine Carboxyl- bzw. Alkali-metallcarboxylatgruppe substituierten Pyridiniumrest über den s-Triazinring an den Farbstoffrest gebunden enthalten, zum Färben von Cellulosefasern, oder zusammen mit Dispersionsfarbstoffen zum Färben von Cellulosemischfasern, wie Cellulose/Polyester-Mischfasern, nach einem Einbadverfahren innerhalb eines pH-Bereichs von 4-10 bei Temperaturen von 95-150°C ist in der DE-OS 33 14 663 beschrieben.

Gegenüber den nach diesem bekannten Verfahren zur Anwendung gelangenden Farbstoffen liegt das Fixieroptimum der erfindungsgemäß angewandten Reaktivfarbstoffe nicht im alkalischen Bereich, sondern vorzugsweise um den Neutralbereich, wodurch sie im Gemisch mit Dispersionsfarbstoffen für das einbadige Färben von Cellulose/Polyester-Fasermischungen besser geeignet sind. Dadurch können die durch die beim einstufigen Färbeverfahren zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe üblicherweise erforderlichen alkalischen Mittel verursachten Schädigungen der Dispersionsfarbstoffe vermieden werden, welche sich in Farbtonabweichungen, Verringerung des Echtheitsniveaus und Farbstärkeverlusten äußern. Hinzu kommt, daß die im Temperaturbereich 110 - 140°C, welcher zum Färben des Polyesterfaserteils mit Dispersionsfarbstoffen erforderlich ist, im alkalischen Bereich verstärkt auftretende Hydrolyse der gleichzeitig eingesetzten Reaktivfarbstoffe mit der Folge einer verminderten färberischen Ausbeute verhindert werden kann.

Es wurde gefunden, daß man Cellulosefasern oder Cellulosemischfasern sehr vorteilhaft färben kann, indem man die genannten Fasern mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen, die im Farbstoffmolekül mindestens einmal das Strukturelement der Formel (1)



enthalten, in welcher Y eine Hydroxyl-, Hydroxymethyl-, Alkoxy_{C₁-C₄}, Aldehyd-, Carbonsäureamid-, Carbonsäuremonoalkyl_{C₁-C₄} amid-,

Carbonsäure-dialkyl _{C₁-C₄} amid-, Carbonsäuremonophenylamid-, Cyano-, Carbonsäure-alkyl_{C₁-C₄} ester- oder Sulfonsäuregruppe oder ein Halogena-

tom, beispielsweise ein Chlor-oder Bromatom, bedeutet, in wäßrigem Medium im pH-Bereich 4-11 färbt.

Im Gemisch mit den Cellulosefasern können sowohl synthetische Fasern, wie beispielsweise Polyester-, Polyamid-, sauermodifizierte Polyacrylnitrilfasern oder Cellulosetriacetatfasern als auch native Fasern, wie beispielsweise Seide oder Wolle, enthalten sein, wobei die Fasermaterialien in jeder beliebigen Form, beispielsweise als Fasern, Filamente, Stränge oder Gewebe vorliegen können.

Beim Färben von Mischfasern, die neben der Cellulosefaser native Fasern, wie beispielsweise Seide oder Wolle, oder die synthetische Polyamidfaser enthalten, wird sowohl der Cellulosefaseranteil als auch der Anteil an nativer Faser bzw. synthetischer Polyamidfaser durch die erfindungsgemäß angewandten (sauen) Reaktivfarbstoffe allein gefärbt.

Zum Färben von Cellulosefasern aus beispielsweise regenerierter Cellulose, Leinen oder insbesondere Baumwolle, oder von Cellulosefasern in Mischung mit Seide oder Wolle sind die Reaktivfarbstoffe mit dem Strukturelement der genannten Formel (1) sowohl nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen von etwa 30-90°C, vorzugsweise etwa 40-80°C, als auch nach dem Foulardverfahren bei Temperaturen von zweckmäßigerweise etwa 20-50°C geeignet, wobei sich die jeweils anzuwendende optimale Färbetemperatur nach der zu färbenden Cellulosefaser bzw. Cellulosemischfaser richtet. Beim Färben nach dem Foulardverfahren wird das Fasermaterial mit wäßrigen, gegebenenfalls salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert und die Farbstoffe werden anschließend gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung fixiert.

Beim Färben von Mischfasern, die neben der Cellulosefaser synthetische Fasern, wie Polyester- oder sauermodifizierte Polyacrylnitrilfasern, oder Cellulosetriacetatfasern enthalten, werden die genannten Reaktivfarbstoffe gemeinsam mit den für die synthetischen Fasern geeigneten Farbstoffen, beispielsweise Dispersionsfarbstoffen im Falle des Vorliegens von Mischfasern aus Cellulose- und Polyester- oder Cellulosetriacetatfasern im Temperaturbereich von etwa 95°C bis etwa 150°C bei pH-Werten zwischen etwa 4 und 8 eingesetzt, wobei im allgemeinen der Zusatz alkalisch wirkender Mittel entbehrlich ist. Für die Einhaltung eines genau definierten pH-Wertes ist die Zugabe eines

geeigneten Puffersystems zweckmäßig. Da die Fixierung von Farbstoffen mit dem Strukturelement der Formel (1) auch ohne alkalisch wirkende Mittel erfolgt, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Cellulose-Polyester-bzw. Cellulose-Cellulosetriacetat-Mischfasern gleichmäßig aus einem Bad färben, ohne daß es bei den gleichzeitig eingesetzten Dispersionsfarbstoffen zu einer Schädigung kommen kann.

Beim Färben von Mischfasern aus Cellulosefasern und sauer modifizierten Polyacrylnitrilfasern wendet man die genannten Reaktivfarbstoffe zusammen mit kationischen Farbstoffen an.

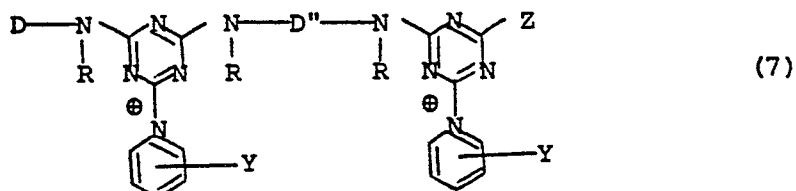
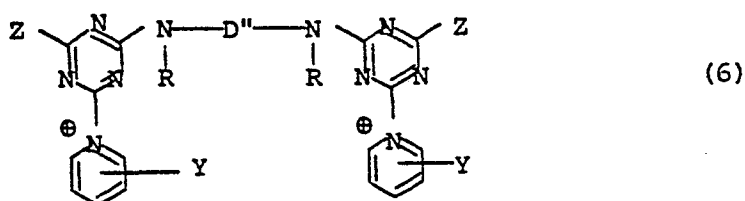
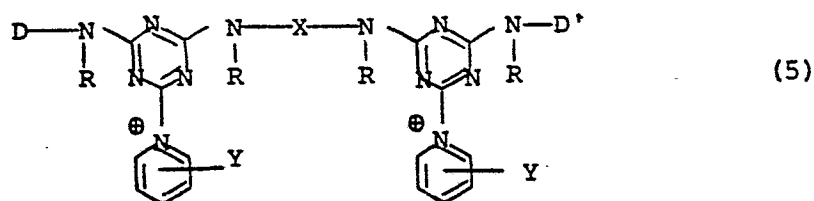
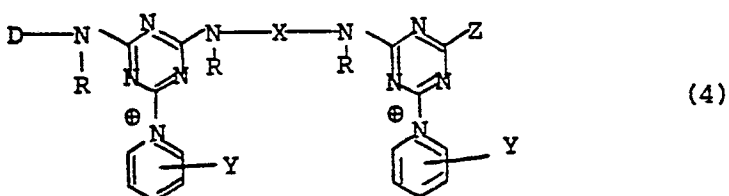
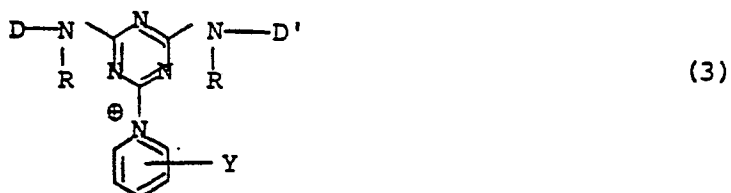
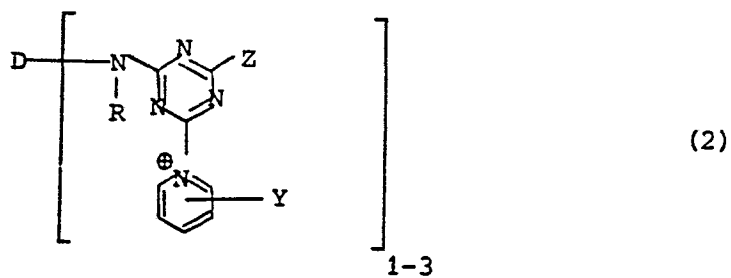
Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Färben von Fasermischungen aus Cellulosefasern und Polyester- oder Cellulosetriacetatfasern werden die beiden Farbstoffkategorien - (Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffe) in herkömmlicher Weise gelöst bzw. vordispersiert und mit der für Ausziehverfahren üblichen Menge an Elektrolyt der wäßrigen Färbeflotte zugesetzt. Der pH-Wert der Färbeflotte wird auf einen pH-Wert zwischen 4 und 8 eingestellt.

Dann wird die das Färbegut enthaltende Färbeflotte aufgeheizt und bei 95°C bis 150°C, vorzugsweise 110°C und 135°C, 30 bis 90 Minuten gefärbt, oder man färbt mit einer einen Dispersionsfarbstoff enthaltenden Färbeflotte voraus und - schleust beispielsweise 20 Minuten vor Beendigung des Färbvorgangs die Lösung des Reaktivfarbstoffs in den in Gang befindlichen Hochtemperatur-Färbeprozess ein.

Die nach erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Färbungen werden einem gründlichen Spülen mit kaltem und heißem Wasser unterzogen, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels.

Für das Färben von Cellulosefasern bzw. des Cellulosefaseranteils und gegebenenfalls des anderen, nicht synthetischen Faseranteils von Fasermischungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen, wie schon dargelegt, Reaktivfarbstoffe in Betracht, die ein- oder mehrmals das Strukturelement der Formel (1) enthalten, wobei solche Farbstoffe bevorzugt werden, die sich durch eine hohe Affinität zur Cellulosefaser auszeichnen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktivfarbstoffe sind beispielsweise solche der folgenden Formeln:



worin D, D' und D" Reste eines organischen Farbstoffs der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin-, Azomethin-, Xanthen-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbonsäureimid-Reihe, R ein Wasserstoffatom oder eine gegebene

50

nenfalls substituierte Alkyl_{C₁-C₄} Gruppe, X einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diaminrest, Y eine Hydroxyl-, Cyano-, Hydroxymethyl-, Alkoxy_{C₁-C₄}, Aldehyd-, Carbonsäureamid-, Carbonsäure-monalkyl_{C₁-C₄} amid-, Carbonsäure-dialkyl_{C₁-C₄} amid-, Carbonsäure-

55

monophenylamid-oder Carbonsäure-alkyl_{C₁-C₄} estergruppe, beispielsweise die Carbonsäuremethyl-, Carbonsäureethyl-, Carbonsäuren- oder i-propylestergruppe, ferner eine Sulfonsäuregruppe oder ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor-oder Bromatom, und Z eine unsubstituierte, mono-oder -disubstituierte Aminogruppe, eine Alkoxy_{C₁-C₄} oder Phenoxygruppe bedeuten.

Die Farbstoffreste D und D' der allgemeinen Formeln (3) und (5) können gleich (D = D') oder voneinander verschieden sein (D ≠ D').

Die Farbstoffreste D, D' und D'' der allgemeinen Formeln (2) bis (7) können in üblicher Weise substituiert sein, insbesondere durch einen oder mehrere Sulfonsäuregruppen. Als weitere Substituenten seien beispielsweise genannt Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl; Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und

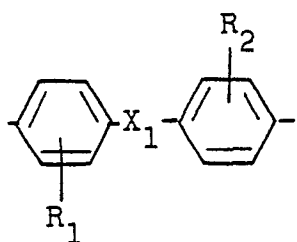
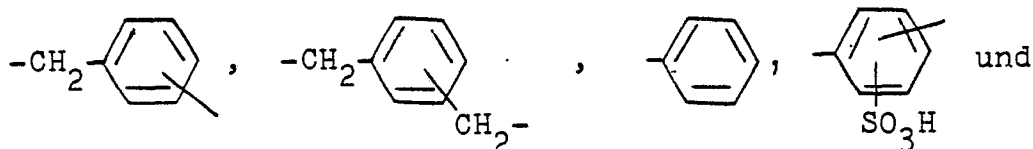
Butoxy; Acylaminogruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere Acetylaminogruppen und Propionylaminogruppen; die Aminogruppe, Alkylaminogruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylaminogruppen und Alkoxy-carbonylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest; ferner Hydroxy-, Carboxy-, Sulfonsäure, Nitro-, Cyano-, Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Ureidogruppen sowie Halogenatome, wie beispielsweise Chlor- oder Bromatome.

Für R kommt in den Formeln (2) bis (7) ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl_{C₁-C₄}-rest in Betracht, der durch beispielsweise Hydroxy-, Sulfonsäure, Sulfato- oder Cyangruppen substituiert sein kann. Beispiele für R sind Methyl, Ethyl, Sulfomethyl, β-Hydroxyethyl, β-Hydroxypropyl, β-Sulfatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Cyanoethyl.

Als Zwischenglieder X in den allgemeinen Formeln (4) und (5) kommen Reste eines Diamins in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

20

$\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ mit $n = 2$ bis 6 , wobei die Kohlenwasserstoffkette auch durch Heteroatome wie O, S und N unterbrochen sein kann,



wobei R_2 $\text{---SO}_3\text{H}$, ---Cl , ---Br oder ---OAlkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und X_1 eine direkte Bindung oder die Gruppen $\text{---CH}_2\text{---}$; $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$; ---NH--- ; ---CONH--- ; ---CO--- ; ---O--- ; ---S--- ; $\text{---SO}_2\text{---}$; ---NHCONH--- ; ---NHCSNH--- und ---CH=CH--- bedeuten.

Als Substituenten Z in den allgemeinen Formeln (2), (4), (6) und (7) kommen in Betracht die Aminogruppe und Alkyl_{C₁-C₄} aminogruppen, wobei die Alkylgruppen beispielsweise substituiert sein können durch Hydroxy, Methoxy, Carboxy, Sulfato, Sulfo, Cyan, Alkyl_{C₁-C₄} amino oder Di(alkyl)_{C₁-C₃} amino, wobei die Alkylreste ihrerseits substituiert sein können, beispielsweise durch Hydroxy, Me-

thoxy und Sulfato, und ein Alkylrest in Di(alkyl)_{C₁-C₃}-amino substituiert sein kann durch Hydroxy, Methoxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy und Halogen, wie Chlor und Brom, weiterhin Reste cyclischer Amine wie Piperidino, Morpholino und Piperazino, Anilino, letzter gegebenenfalls substituiert durch Alkyl_{C₁-C₄}, Alkoxy _{C₁-C₄}, Chlor, Carboxy, Sulfo und Nitro; weiterhin kommen als Substituenten Z Alkoxy_{C₁-C₄}

gruppen, die substituiert sein können durch Alkoxy_{C₁-C₄}, wie Methoxy, Ethoxy oder Propoxy, und ferner die Phenoxygruppen, die beispielsweise durch Methyl, Chlor, Sulfo, Carboxy oder Nitro substituiert sein kann, in Betracht.

An Einzelbeispielen für den Substituenten Z seien beispielsweise folgende Gruppen genannt:

Amino-, Methyl-, Ethyl-, n- und i-Propyl und n- und i-Butylamino-, β -Hydroxyethyl-, β -Methoxyethyl-, β -Carboxyethyl-, β -Sulfatoethyl-, β -Sulfoethyl-, β -Cyanoethyl-, Carboxymethyl-, β -Dimethylaminoethyl-, γ -Dimethylaminopropyl-, β -Hydroxypropyl- und β -Sulfatopropylamino-, Dimethyl-, Diethyl-, Diethanol-, Methyl- β -hydroxyethylamino-, Methyl- β -methoxyethylamino-, Methyl- β -sulfoethylamino-, Methyl- β -sulfatoethylamino-, Methyl- β -carboxyethylamino-, Methyl-carboxymethylamino- und Methyl- β -chloroethylamino-, Anilino, o-, m- oder p-Toluidino-, o-, m- oder p-Methoxyanilino-, o-, m- oder p-Chloranilino-, o-, m- oder p-Carboxyanilino-, 2,4- und 2,5-Dicarboxyanilino-, o-, m- oder p-Sulfoanilino-, 2,4- und 2,5-Disulfoanilino-, m-Nitroanilino-, 2-Methyl- und 2-Methoxy-4-sulfoanilino-, 4-Chlor- und 4-Methyl-2-sulfoanilino-, N-Methylanilino-, N-Methyl-m-toluidino-, N-Methyl-p-sulfoanilino-, N-Ethylanilino-, N- β -Hydroxyethylanilino- und N- β -Hydroxyethylm-toluidino-, weiterhin Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Methoxyethoxy-, Methoxypropoxy-, Ethoxyethoxy- und Propoxy-, ethoxy-, Phenoxy-, o-, m- und p-Chlorphenoxy-, o-, m- und p-Sulfophenoxy-, o-, m- und p-Carboxyphenoxy- oder p-Nitrophenoxy-.

Die Farbstoffe der genannten allgemeinen Formeln (2) bis (7) können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der entsprechenden Halogentriazinfarbstoffe, wobei Halogen für Fluor,

Chlor oder Brom steht, mit Pyridinderivaten in wäßriger Lösung im Temperaturbereich von etwa 40°C bis 120°C im schwach sauren bis alkalischen pH-Bereich (pH ca. 5 bis 9).

Als Pyridinderivate sind beispielsweise die folgenden geeignet:

Pyridin-3-carbonamid, Pyridin-4-carbonamid, Pyridin-3-carbonsäuremethylester, Pyridin-3-carbonsäureethylester, Pyridin-4-carbonsäuremethylester und -4-carbonsäureethylester, Pyridin-3-carbonitril, Pyridin-4-carbonitril, 3- und 4-Chlor-pyridin, 3- und 4-Brom-pyridin, 3- und 4-Methoxy-pyridin, Pyridin-3-sulfonsäure, Pyridin-3- und 4-aldehyd, Nicotinsäure-dimethyl- und -diethylamind, Isonicotinsäure-dimethyl- und -diethylamind, 3- und 4-Hydroxypyridin und 3- und 4-(Hydroxymethyl)-pyridin.

Bei Farbstoffstrukturen der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), (5) und (7), bei denen D und D' die Reste von Monoazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazo-Farbstoffen bedeuten, kann der Reaktivrest der allgemeinen Formel (1) entweder an den Rest der Diazokomponente oder an den Rest der Kupplungskomponente gebunden sein.

Im Falle von D" der allgemeinen Formeln (6) und (7) sind die Reaktivreste der allgemeinen Formel (1) sowohl mit dem Rest der Diazokomponente als auch mit dem Rest der Kupplungskomponente verbunden.

Bevorzugte Farbstoffstrukturen von D-N(R)-, D'-N(R)- und -(R)N-D"-N(R)-der allgemeinen Formeln - (2) bis (7) sind beispielsweise die folgenden, wobei n₁ und n₂ Null oder 1 sein kann und bei D und D' entweder n₁ oder n₂ Null ist und bei D" n₁ und n₂ jeweils 1 bedeuten:

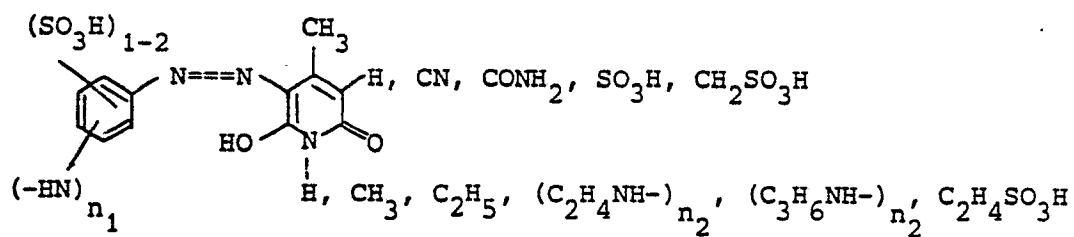
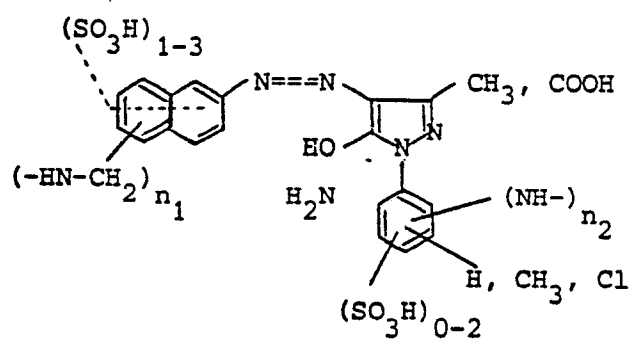
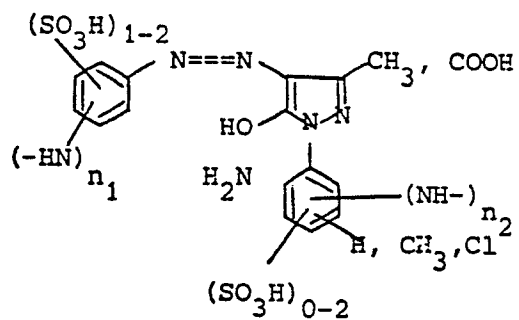
40

45

50

55

6



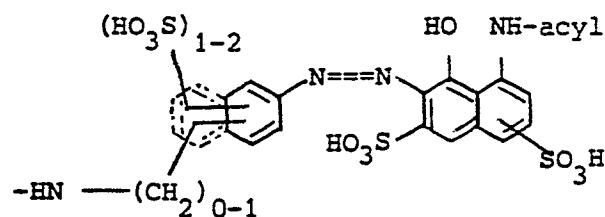
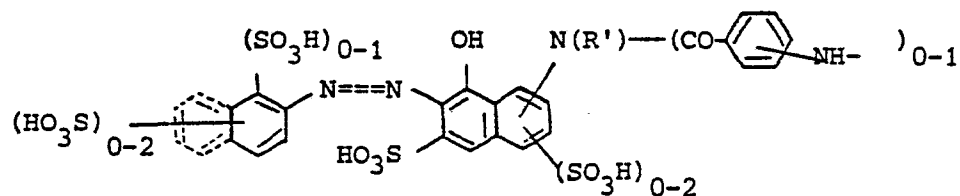
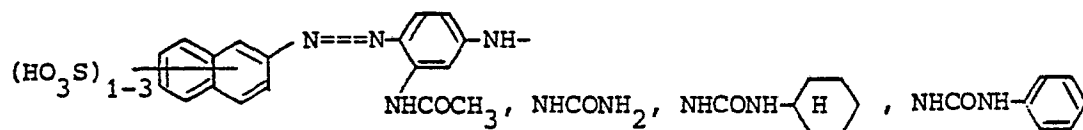
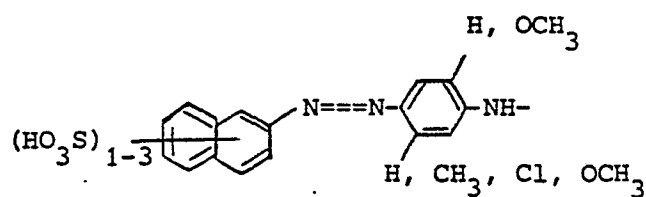
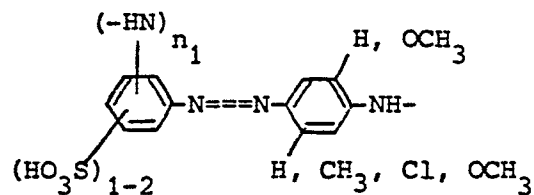
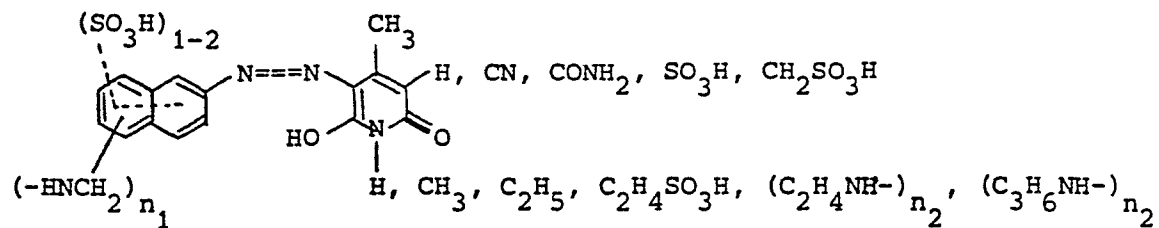
40

45

50

55

7

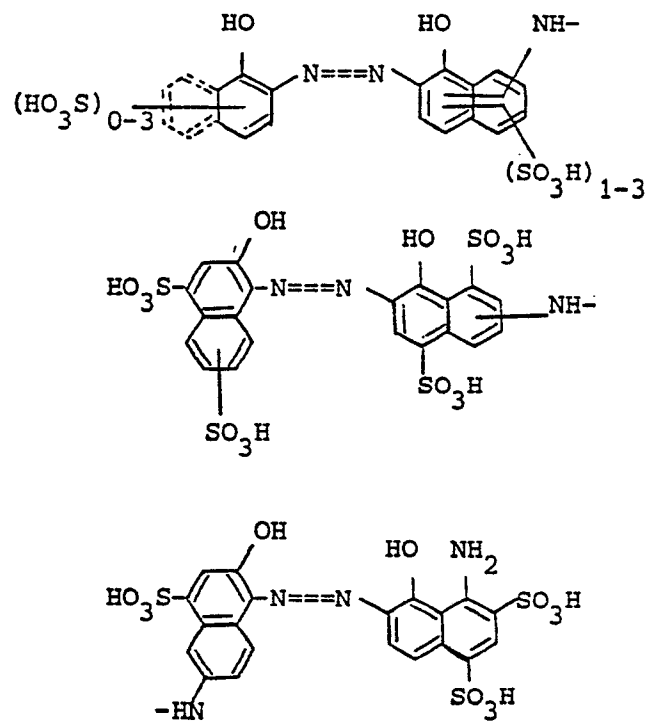


worin $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 , und Acyl beispielsweise Acetyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzoyl bedeuten.

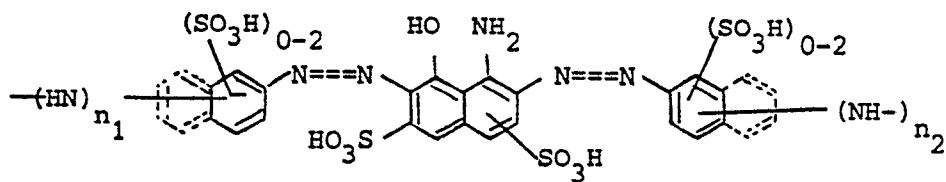
Metallkomplexe von Farbstoffen der folgenden Strukturen:

50

55



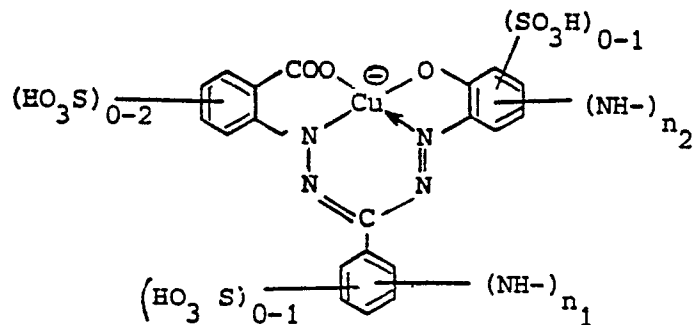
Bevorzugt sind dabei 1:1-Cu-Komplexe oder 1:2-Cr- und 1:2-Co-Komplexe. 25



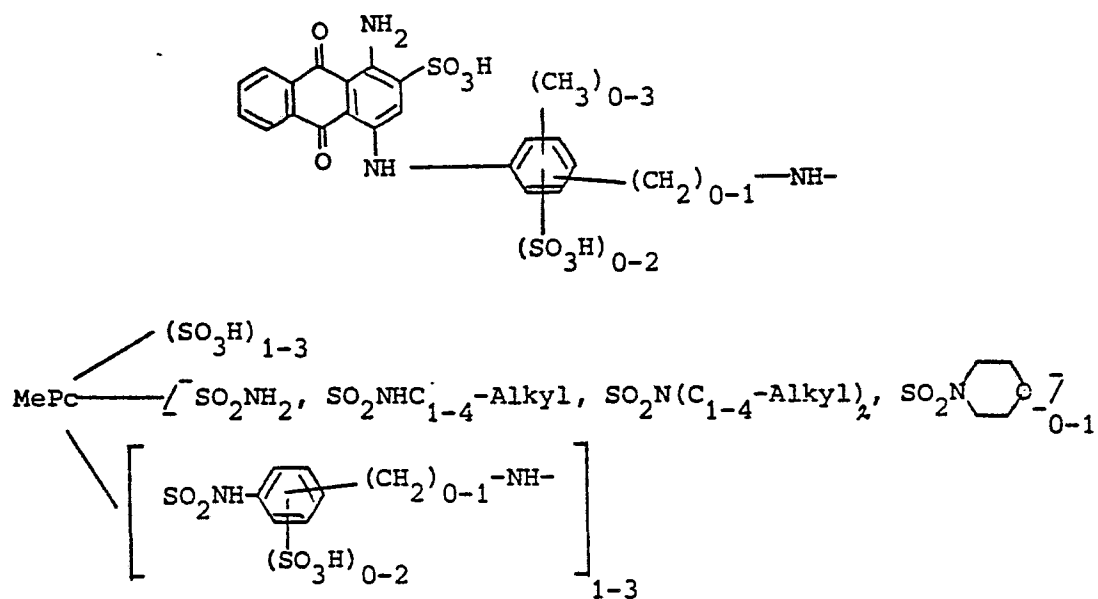
35

Die durch Strichelung markierten Ringsysteme sollen alternativ mögliche Naphthalinringe symbolisieren.

40



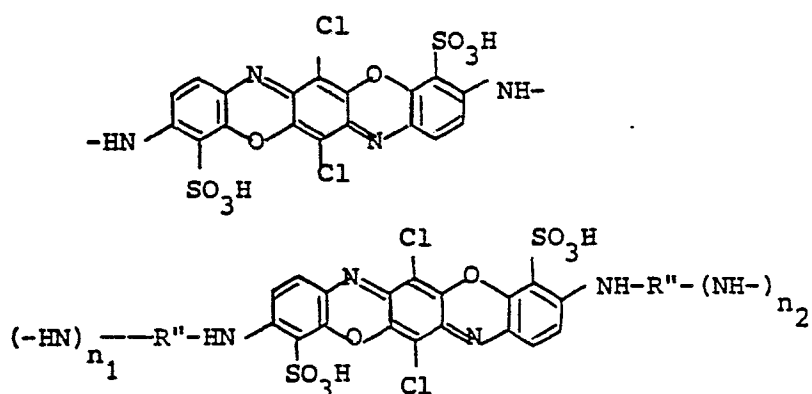
55



wobei MePc den Cu-oder Ni-Phthalocyaninrest bedeutet und die Anzahl der Substituenten am Metallphthalocyaninrest im Durchschnitt 3 bis 4 ist.

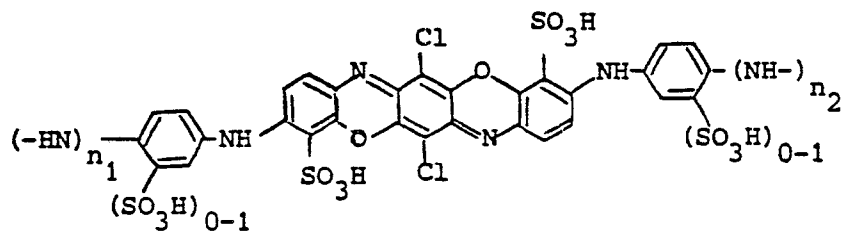
Dioxazin-Farbstoffreste der folgenden Strukturen:

25



40

wobei R'' einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest bedeutet,



55

Die Farbstoffreste aller genannten Strukturen können dabei in den Alkyl- oder Arylresten weiter-substituiert sein, insbesondere durch die bei der Charakterisierung von D, D' und D'' genannten Substituenten.

In einer speziellen Variante läßt sich das erfindungsgemäße Färbeverfahren auch so durchführen, daß im Färbebad die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (2) bis (7) aus den entsprechenden halogen-triazin-haltigen Farbstoffen und den genannten Pyridinderivaten im pH-Bereich von 5 bis 8 unmittelbar vor oder während des Färbeverfahrens hergestellt werden. Unter halogen-triazin-haltigen Farbstoffen versteht man hierbei solche, die am s-Triazinylring ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom enthalten.

Die Färbeflotten können die allgemein üblichen Zusätze enthalten, wie beispielsweise anorganische Salze, wie Alkalimetallchloride oder Alkalimetallsulfate, oder Harnstoff, sowie Dispergierungsmittel und Egalisierungsmittel.

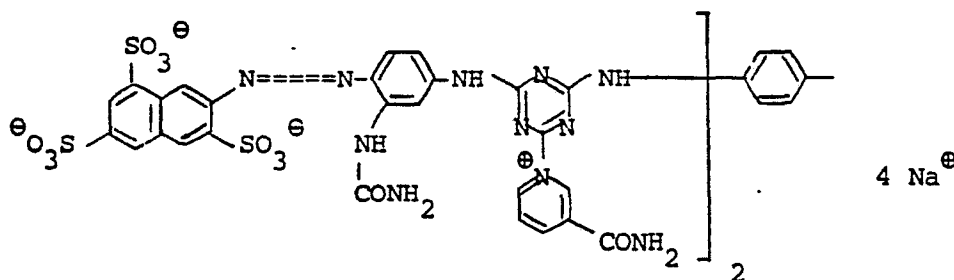
Die mit den erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Farbstoffen hergestellten Färbungen zeichnen sich aus durch klare Nuancen sowie durch eine hohe Farbstoff-Faser-Bindungsstabilität, durch gute bis sehr gute Lichtechtheit und sehr gute Naßechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Überfärbe- und Schweißechtheiten, sowie durch gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie auf den Inhalt der Beispiele zu limitieren.

Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Temperaturangaben beziehen sich auf Grad Celsius.

Beispiel 1

Man bereitet ein Färbebad durch Auflösen von 2 Teilen des Farbstoffs der Formel



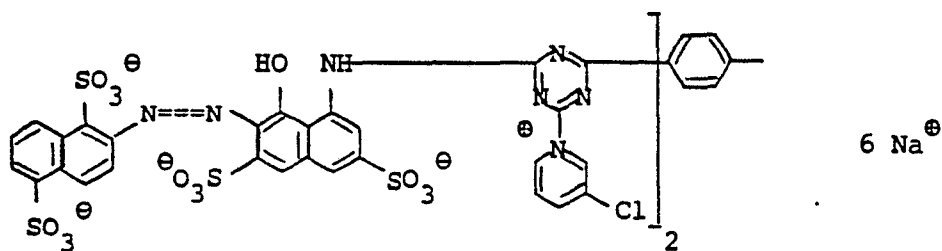
sowie 50 Teilen Na_2SO_4 und 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 900 Teilen Wasser.

In das Färbebad geht man bei 40°C mit 50 Teilen eines Baumwollgewebes ein und fügt nach 45 Minuten 100 Teile einer Lösung, die 2 Teile calcinierte Soda enthält, zu. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird das gefärbte Baumwollgewebe gespült, ca. 10 Minuten mit einem nichtionogenen

Waschmittel kochend geseift, nochmals nachgespült und schließlich getrocknet. Es wird eine intensiv goldgelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Beispiel 2

2 Teile des Reaktivfarbstoffs der Formel

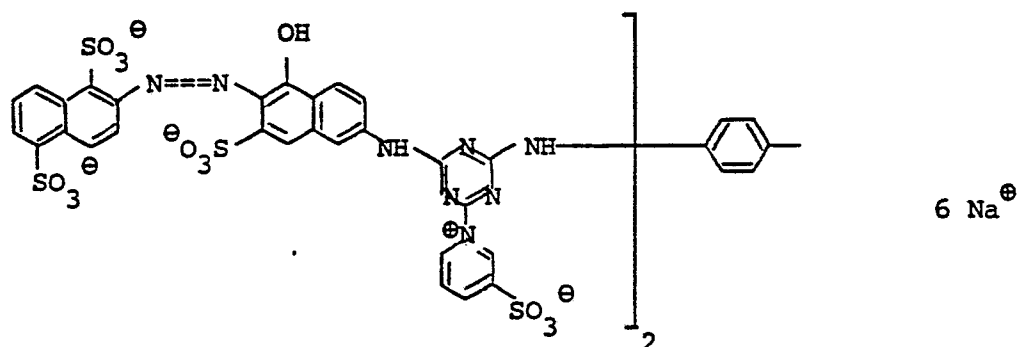


werden in 200 Teilen Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 800 Teile einer wäßrigen Lösung, die 50 Teile Na_2SO_4 enthält, und stellt mit 2 Teilen Phosphatpuffer (aus NaH_2PO_4 und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) einen pH-Wert von 6,5 ein. In dieses Färbebad bringt man 100 Teile eines Baumwollgewebes ein. Dann wird unter statischem Druck die Temperatur innerhalb von ca. 20 Minuten auf 125°C gesteigert und das Färben 1 Stunde lang bei dieser Temperatur fortgesetzt. Danach läßt man das Färbebad abkühlen.

Anschließend wird die gefärbte Ware mit Wasser gespült, etwa 15 Minuten mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals mit Wasser gespült und getrocknet. Es wird eine tiefe blautichig rote Färbung erhalten, die sehr gute Echtheitseigenschaften aufweist.

Beispiel 3

Man bereitet ein Färbebad aus 800 Teilen Wasser, 1 Teil eines Reaktivfarbstoffs der folgenden Formel



2 Teilen C.I. Disperse Orange 25, 11 227, 20 Teilen Na_2SO_4 , 1 Teil Natrium-m-nitrobenzolsulfonat und 2 Teilen eines bei Dispersionsfarbstoffen gebräuchlichen Dispersionsmittels, wie Ligninsulfonsäure.

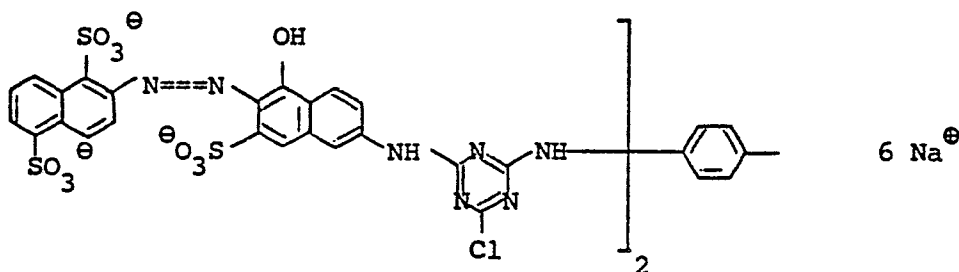
Man geht bei 40°C mit 100 Teilen Baumwolle/Polyestermischgewebe (50 : 50) in das auf pH 6,5 gestellte Färbebad ein, heizt die Flotte unter statischem Druck rasch auf die

Färbetemperatur von 130°C und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt durch Spülen und Seifen in üblicher Weise.

Es resultiert eine lebhaft Orange färbung auf beiden Faseranteilen, die gute Echtheitseigenschaften besitzt.

Der für die Färbung des Baumwollanteils verwendete Reaktivfarbstoff der vorstehend genannten Struktur wurde wie folgt hergestellt:

15,7 Teile des Chlortriazinfarbstoffs der Formel



werden in 350 Teilen Wasser verrührt und mit einer alkalisch gestellten Lösung von 2,1 Teilen Pyridin-3-sulfonsäure in 20 Teilen Wasser versetzt. Man erhitzt bei dem pH-Wert 6,5 auf 80°C und rührt bei

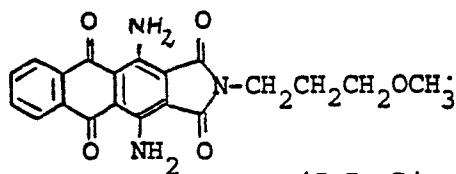
dieser Temperatur 12 bis 16 Stunden lang, wobei der Fortgang der Reaktion durch Dünnschichtchromatogramm verfolgt wird.

Nach Beendigung der Umsetzung wird der entstandene Farbstoff mit Natriumchlorid bei Raumtemperatur ausgesalzen, abgesaugt, mit einer 5 %igen Natriumchloridlösung nachgewaschen und getrocknet.

Die gemäß den Beispielen 1 und 2 eingesetzten Reaktivfarbstoffe wurden ganz analog durch Umsetzung der entsprechenden Monochlortriazinfarbstoffe mit Nicotinsäureamid bzw. 3-Chlorpyridin hergestellt.

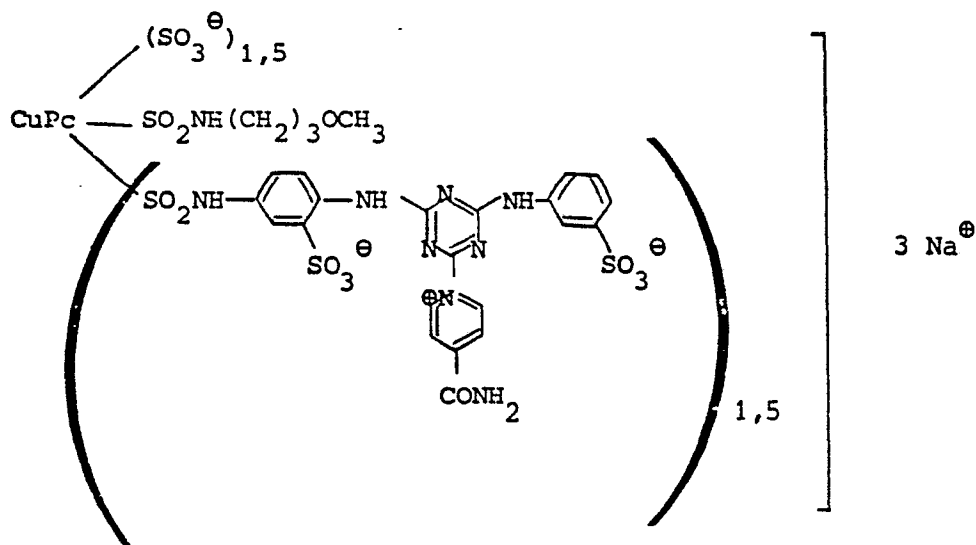
Beispiel 4

In einer HT-Färbeapparatur wird bei einem Flottenverhältnis von 1:20 ein Mischgewebe aus 67 % Polyesterfasern und 33 % Baumwolle mit einer wäßrigen Flotte gefärbt, die - bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware - 1,5 % des Dispersionsfarbstoffs (in handelsüblicher Form und Beschaffenheit) der Formel



(C.I. Disperse Blue 87)

1,5 % des Reaktivfarbstoffs der Formel



CuPc = Kupferphthalocyanin

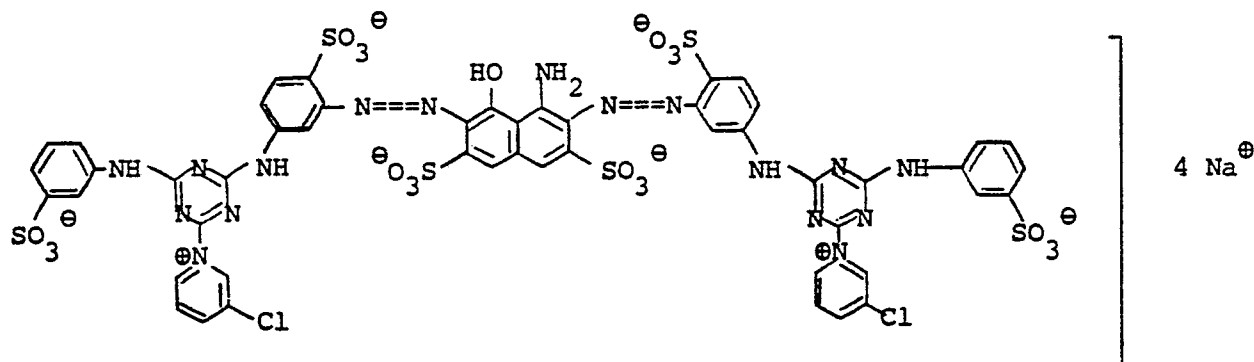
und 60 g/l Natriumchlorid enthält. Der pH-Wert der Färbeflotte wird auf 6,0 eingestellt.

Man färbt das Textilgut mit dieser Färbeflotte 1 Stunde lang bei 130°C. Nach dem üblichen Spül- und Seifvorgang erhält man auf beiden Faseranteilen eine lebhafte Türkisblaufärbung, die sehr gute Echtheiten aufweist.

Zur Herstellung des Reaktivfarbstoffs wird gemäß Beispiel 3 der Monochlortriazinfarbstoff mit Iso-Nicotinsäureamid innerhalb von 16 Stunden bei 80°C umgesetzt.

Beispiel 5

In einem HT-Färbeapparat werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 Kreuzspulen aus mercerisiertem Baumwollgarn mit einer Flotte gefärbt, die eine wäßrige Lösung von 1 % (vom Gewicht des trockenen Garns) des Reaktivfarbstoffs der Formel



und 50 g/l Natriumchlorid enthält. Der pH-Wert wird auf 6,2 eingestellt. Man geht mit dem Färbegut bei Raumtemperatur in das Färbegut ein, heizt die Flotte auf die Färbetemperatur von 120°C und färbt die Ware ca. 1 Stunde lang bei dieser Temperatur. Dann läßt man abkühlen, spült die erhaltene Färbung heiß und kalt mit Wasser und trocknet schließlich das gefärbte Baumwollgarn. Man erhält eine intensive marineblaue Färbung, die gute Echtheiten zeigt.

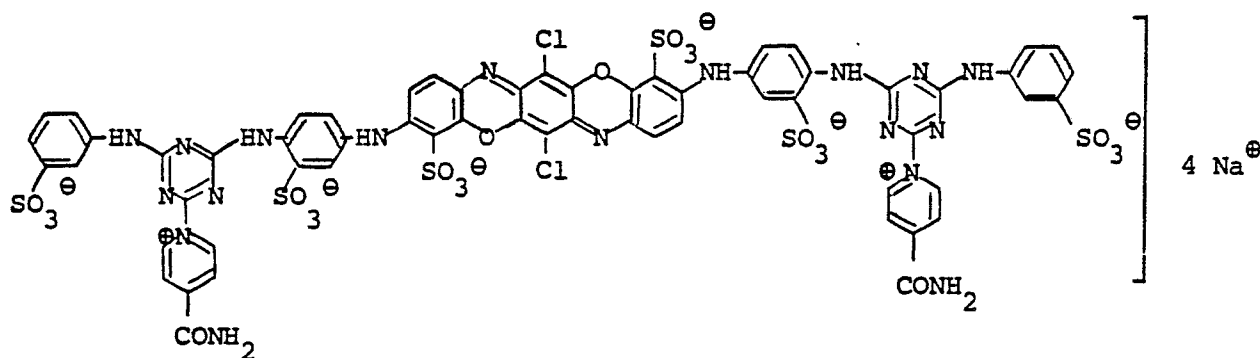
Beispiel 6

Man bereitet ein Färbegut aus 1100 Teilen Wasser, 1 Teil des in Beispiel 5 beschriebenen Reaktivfarbstoffs, 3 Teilen C.I. Disperse Blue 79 (in handelsüblicher Form), 50 Teilen Na₂SO₄ sowie 1 Teil des Natriumsalzes der m-Nitrobenzolsulfonsäure und stellt den pH-Wert auf 6 ein. Es wird ein Baumwolle/Polyester-Mischgewebe (50 : 50)

zugegeben und die Flotte auf die Färbetemperatur von 130°C hochgeheizt. Nach 50 minütigem Färben läßt man abkühlen und erhält durch übliche Nachreinigung eine intensive Marineblaufärbung auf beiden Faseranteilen.

Beispiel 7

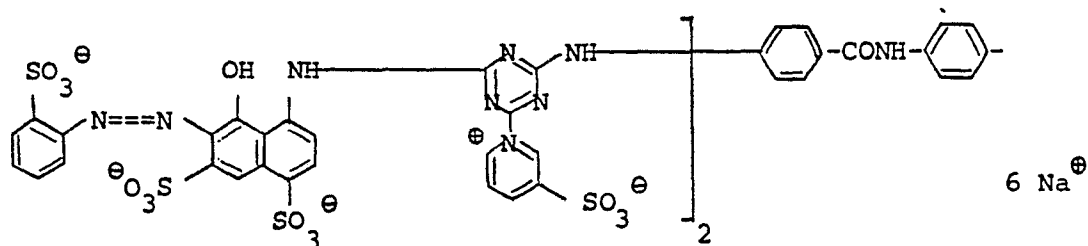
In einer HT-Färbeapparatur wird bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 ein Mischgewebe aus Polyesterfasern und Baumwolle (60 : 40) mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware -1,5 % des Dispersionsfarbstoffs C.I. Disperse Blue 333 (in handelsüblicher Form und Beschaffenheit) sowie 40 g/l Natriumchlorid enthält. Man färbt die Fasermischung in dieser Flotte zunächst 45 Minuten bei 130°C und schleust dann eine wäßrige Lösung von -bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware -1,5 % des Reaktivfarbstoffs der Formel



deren Ausgangs-pH-Wert 7,5 beträgt, ein und färbt das Textilgut weitere 45 Minuten unter diesen Bedingungen. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt in üblicher Weise. Man erhält auf beiden Faseranteilen eine tiefe Blaufärbung.

Beispiel 8

In einem Färbegut, das aus 900 Teilen Wasser, 1 Teil des Reaktivfarbstoffs der Formel



2 Teilen C.I. Disperse Red 358 (in handelsüblicher Form) und 50 Teilen Na_2SO_4 bereitet und auf pH 7,2 eingestellt wurde, färbt man ein Polyester/Baumwolle-Mischgewebe (50 : 50) 45 Minuten bei 135°C . Nach üblicher Nachbehandlung erhält man auf beiden Faseranteilen eine intensive klare Rotfärbung.

Beispiel 9

Eine marineblaue Färbung, wie gemäß Beispiel 6 erhalten, kann auch auf einem Polyester-/Baumwolle-Mischgewebe hergestellt werden, indem man den Färbeprozess nach der dortigen Vorschrift durchführt und eine wässrige Flotte verwendet, die - bezogen auf das Gewicht der trock-

nen Ware -

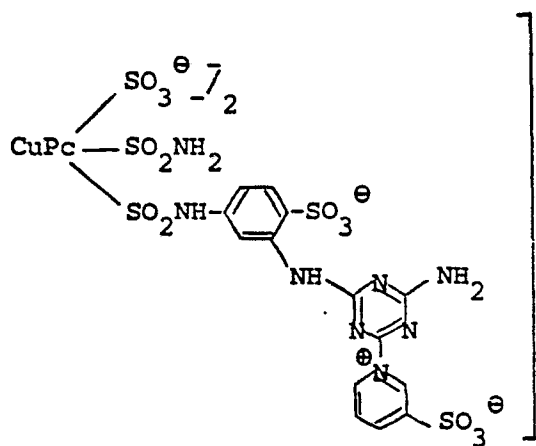
1,8 % des Farbstoffs C.I. Disperse Blue 56, 63 285,

0,5 % des Farbstoffs C.I. Disperse Brown 1, 11 152,

0,5 % des Farbstoffs C.I. Disperse Violet 48 - (jeweils in handelsüblicher Form und Beschaffenheit) sowie

0,9 % des in Beispiel 5 genannten Reaktivfarbstoffs,

0,2 % des Reaktivfarbstoffs der Formel



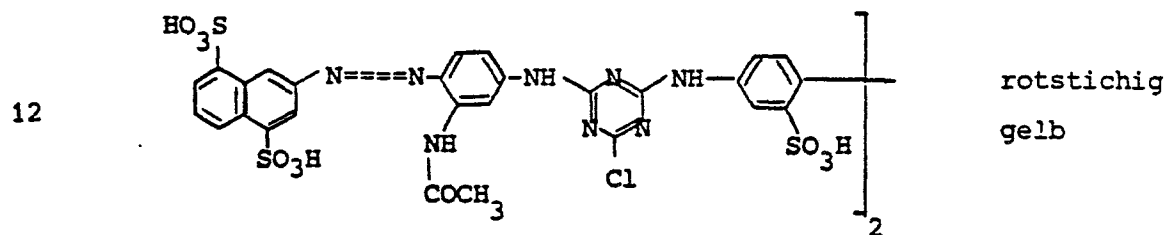
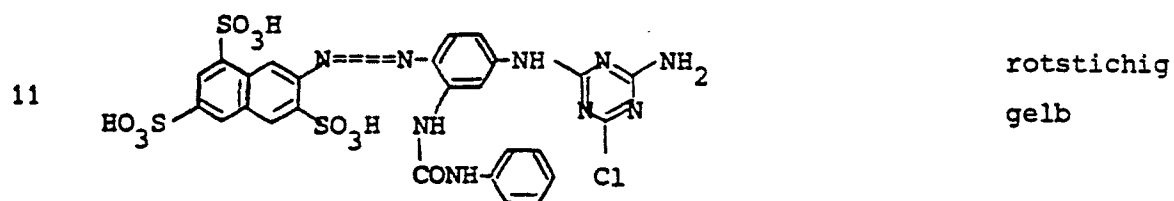
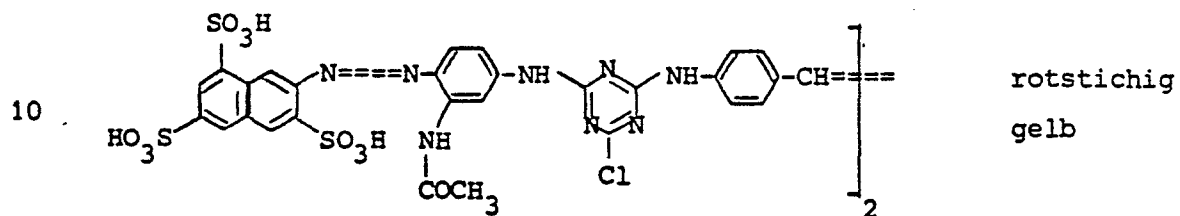
3 Na^+

(CuPc = Kupferphthalocyanin)

sowie 60 Teile Na_2SO_4 enthält.

Gleichgute Färbungen mit vergleichbaren Echtheiten werden auch mit Farbstoffen erhalten, die sich durch Umsetzung der in der folgenden Tabelle aufgelisteten Halogentriazinfarbstoffe mit den auf Seite 6 genannten Pyridinderivaten analog Beispiel 3 herstellen lassen.

Beispiel	Monohalogentriazinfarbstoff	Farbton auf Cellulosefasern
----------	-----------------------------	--------------------------------



35

40

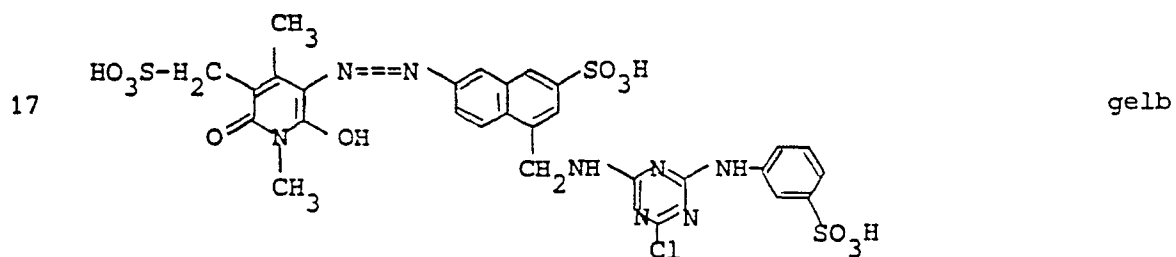
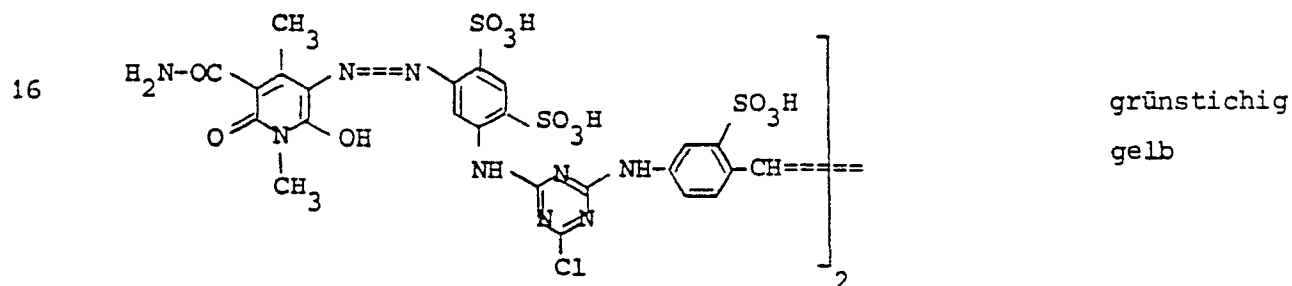
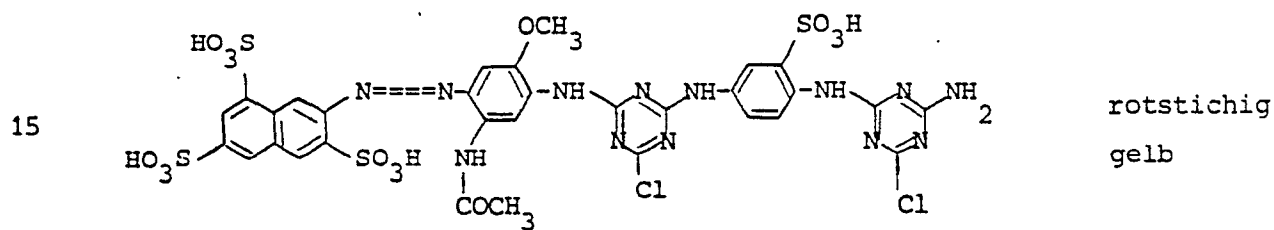
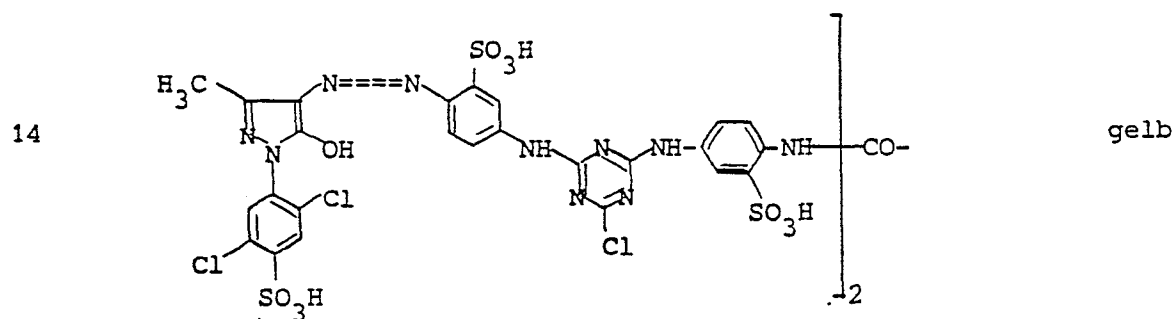
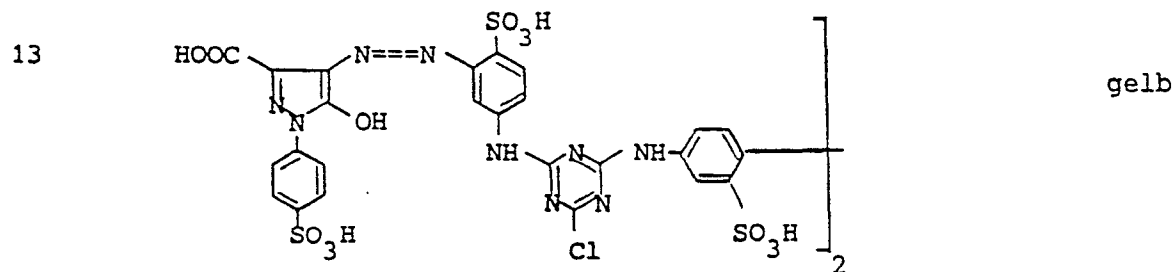
45

50

55

Beispiel

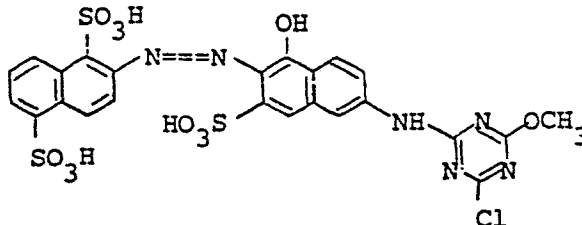
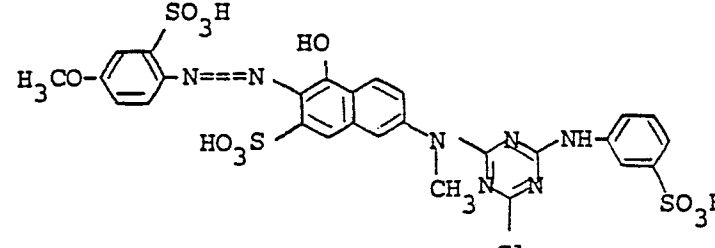
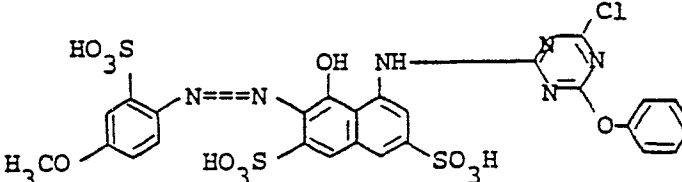
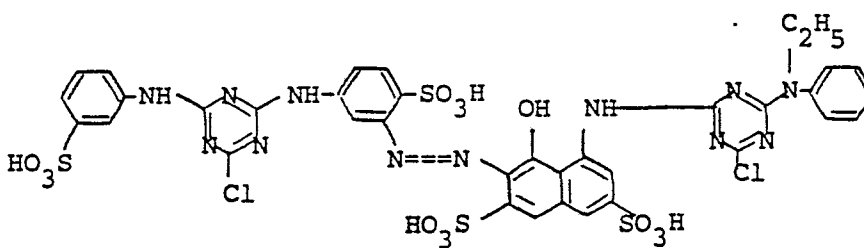
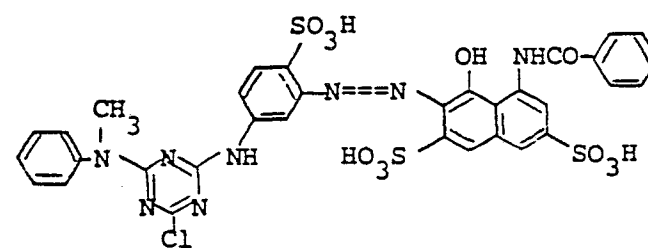
Monohalogentriazinfarbstoff

Farbton auf
Cellulosefasern

Beispiel

Monohalogen triazinfarbstoff

Farbton auf
Cellulosefasern

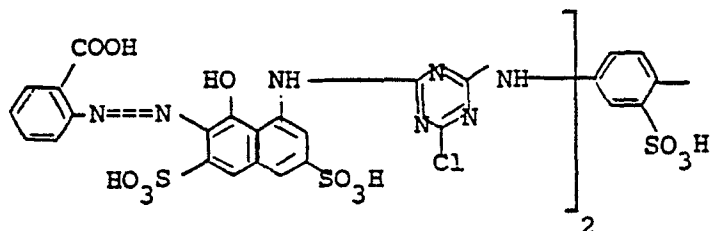
- 18  orange
- 19  scharlach
- 20  blaustichig
rot
- 21  rot
- 22  rot

Beispiel

Monohalogentriazinfarbstoff

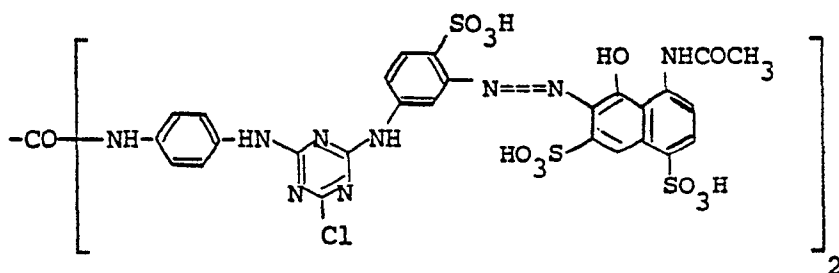
Farbton auf
Cellulosefasern

23



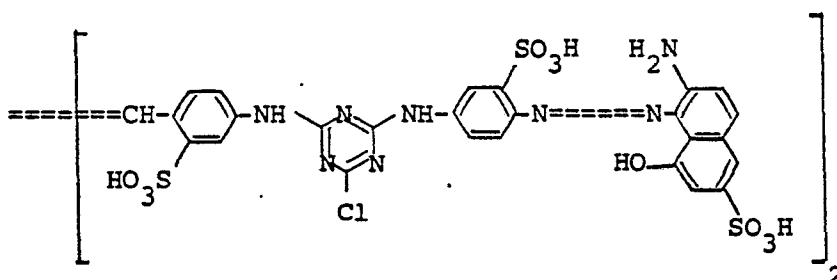
rot

24

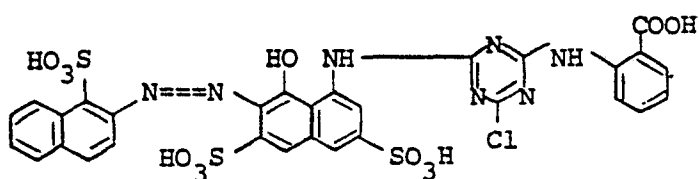


rot

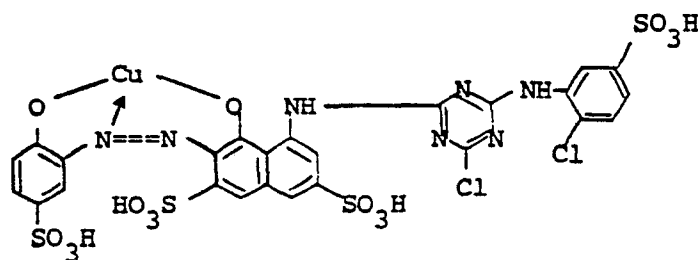
25

blaustichig
rot

26

blaustichig
rot

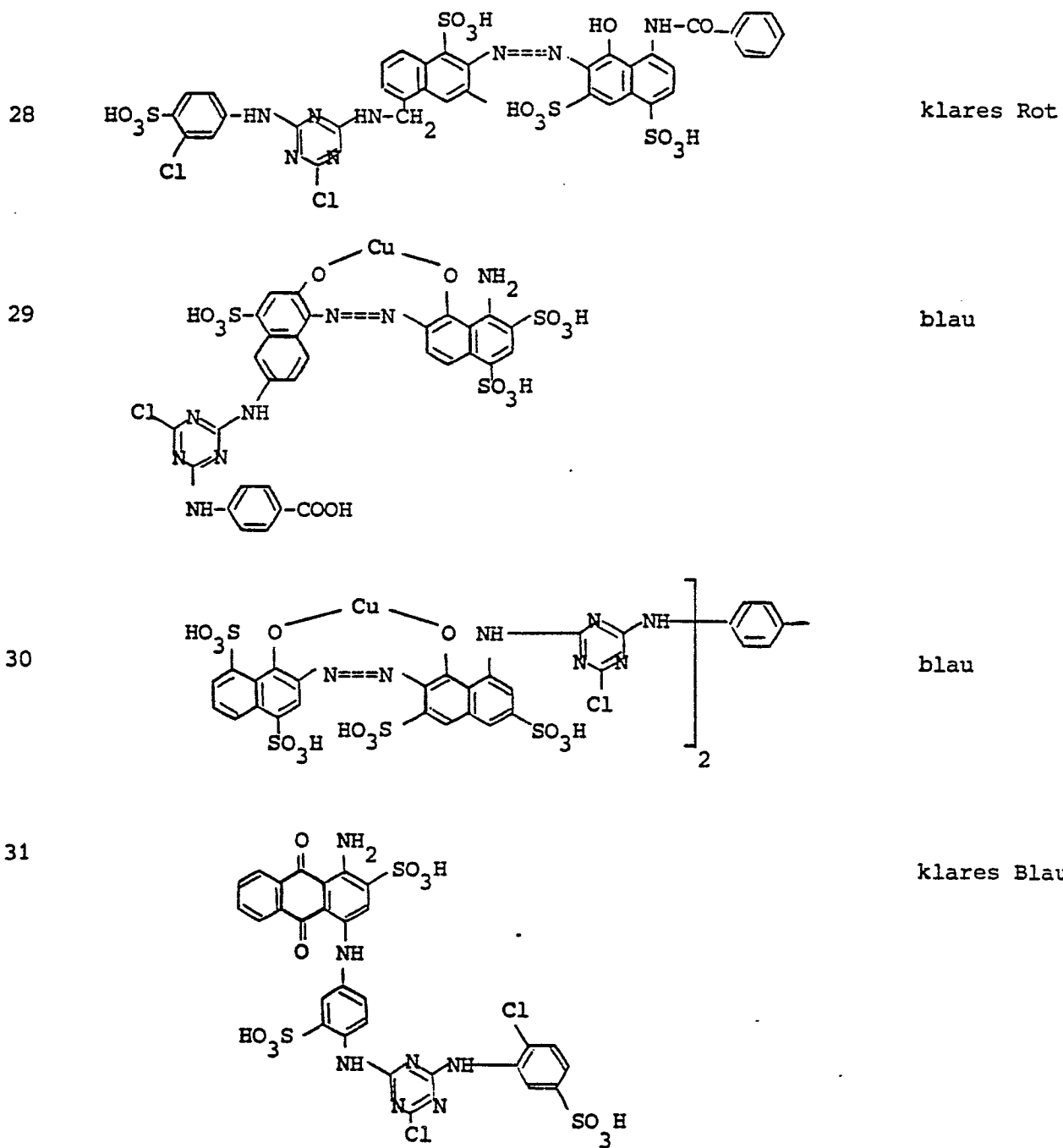
27



violett

Beispiel

Monohalogenotriazinfarbstoff

Farbton auf
Cellulosefasern

50

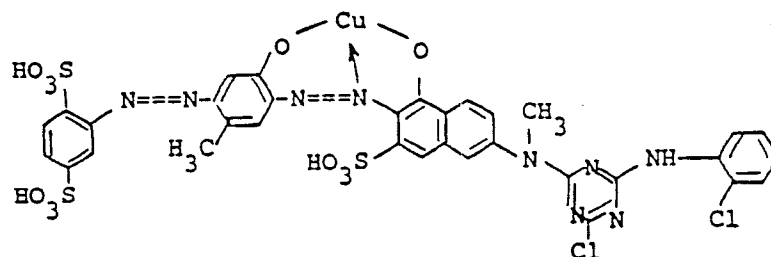
55

Beispiel

Monohalogentriazinfarbstoff

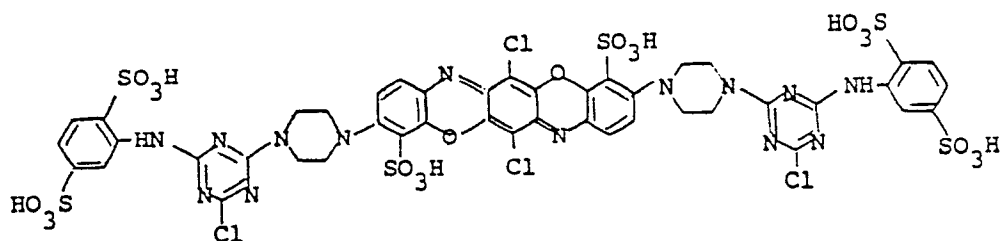
Farbton auf
Cellulosefasern

32



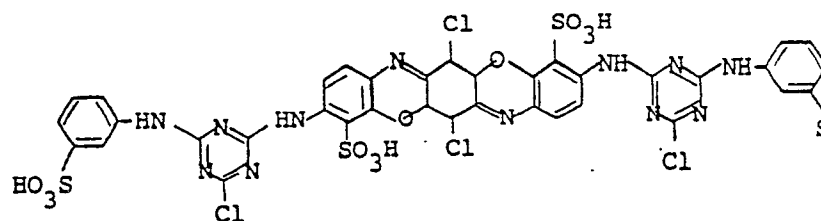
marineblau

33



blau

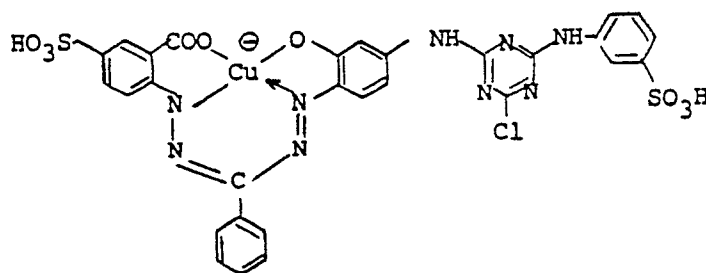
34



rotstichig

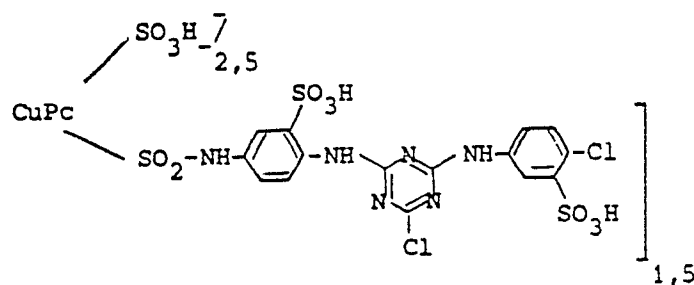
blau

35



blau

36

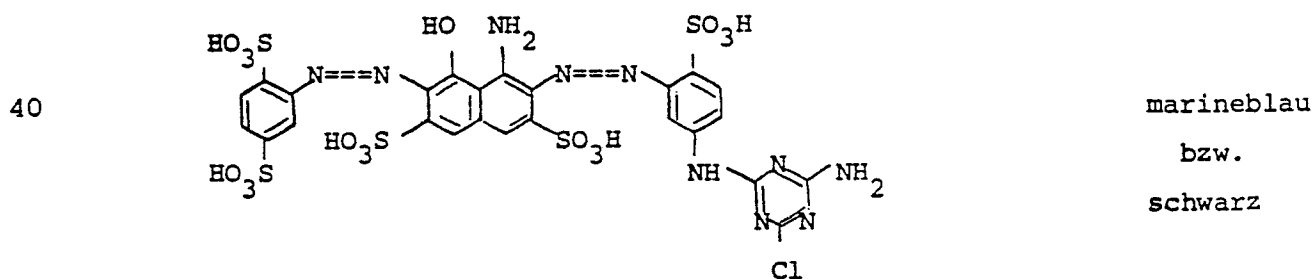
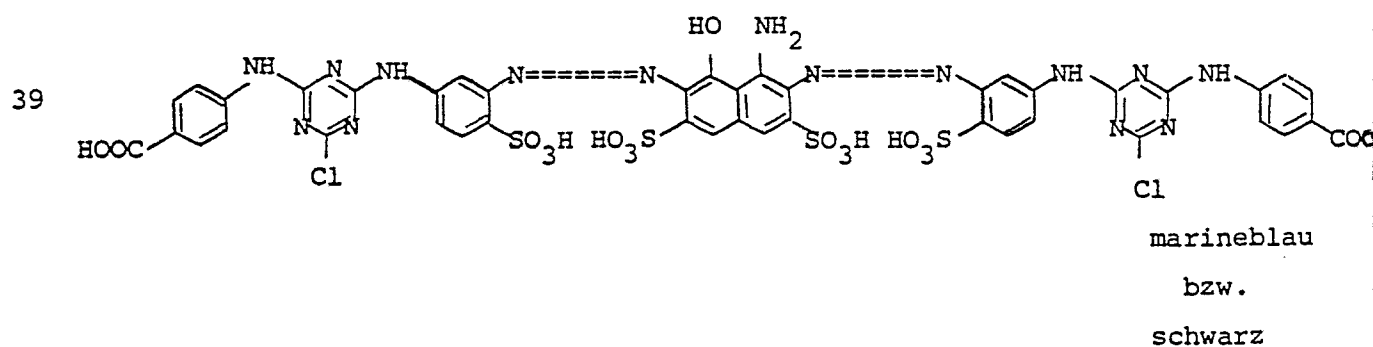
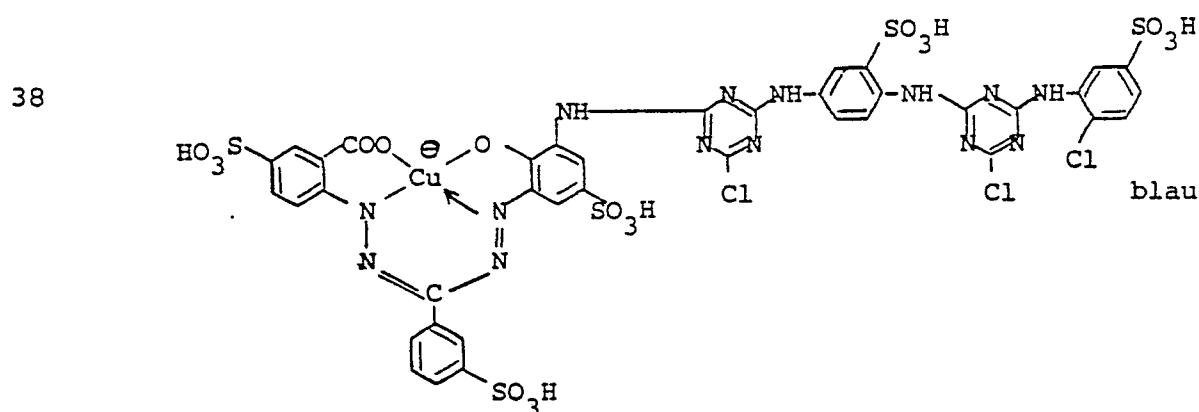
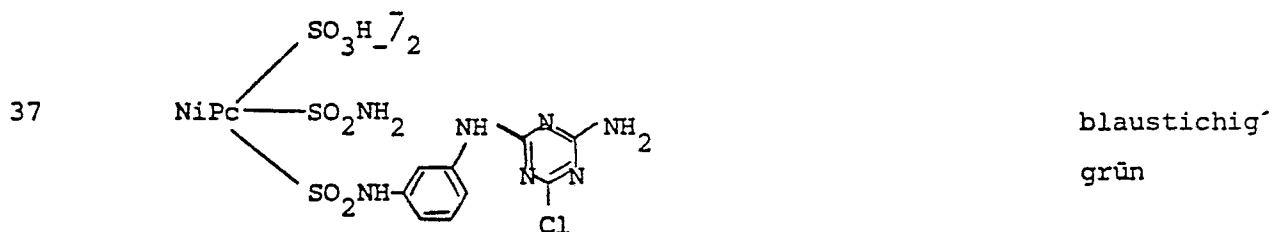


türkisblau

(CuPc = Kupferphthalocyanin)

Beispiel

Monohalogentriazinfarbstoff

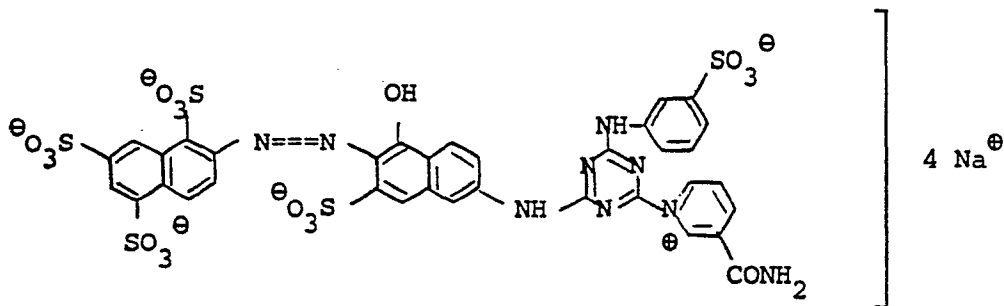
Farbton auf
Cellulosefasern

Beispiel 41

Ein Mischgewebe aus 67 Teilen Polyesterfasern und 33 Teilen Baumwolle wird mit einer Druckpaste bedruckt, die je kg enthält

30 g des Farbstoffes Disperse Red der C.I.-Nr. 60 756,

55 30 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



(die Farbstoffe in handelsüblicher Form und Beschaffenheit),

600 g Alginatverdickung (4 %ig) und

340 g Wasser

1000 g Druckpaste.

Das Gewebe wird nach dem Bedrucken zur Farbstoff-Fixierung 5 Minuten bei 130°C gedämpft. Der erhaltene Druck wird so dann mit Wasser heiß gespült, mit einem wäßrigen Bad unter Zusatz von 0,5 g/l eines nichtionogenen Waschmittels 5 Minuten heiß und neutral geseift, erneut mit Wasser gespült und getrocknet.

15

Es resultieren brillante und egale rote Drucke mit Changeanteffekt auf beiden Faseranteilen.

Beispiel 42

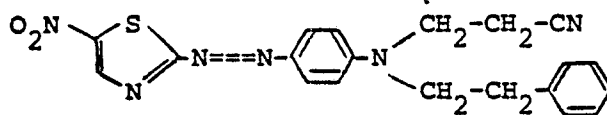
Man klotzt ein Mischgewebe aus Polyesterfasern/Baumwolle (67/33) bei 70 % Flottenaufnahme (vom Gewicht der trockenen Ware) mit einer wäßrigen Klotzflotte enthaltend

18 g/l des Farbstoffes Disperse Blue 56 der C.I.-Nr. 63 285,

5 g/l des Farbstoffes Disperse Brown 1 der C.I.-Nr. 11 152,

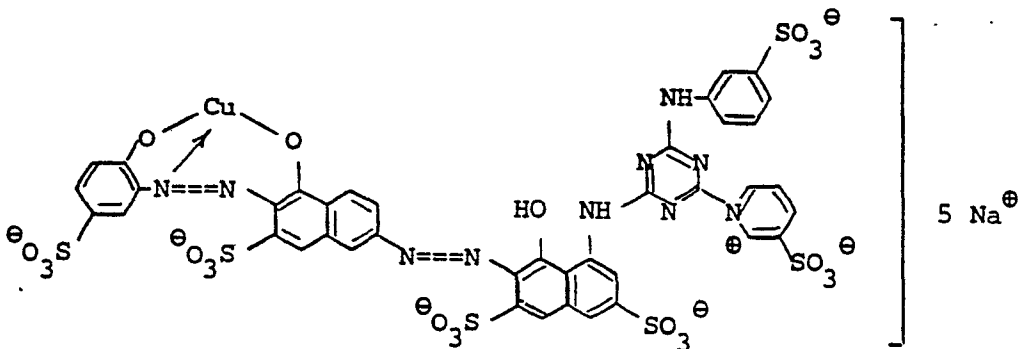
5 g/l des Dispersionsfarbstoffes der Formel

30



20 g/l des Reaktivfarbstoffes der Formel

40



55

(die Farbstoffe in handelsüblicher Form und Beschaffenheit) und 10 g/l eines Hilfsmittels auf Basis eines Gemisches von Alkyl- und Aryloxyäthylaten.

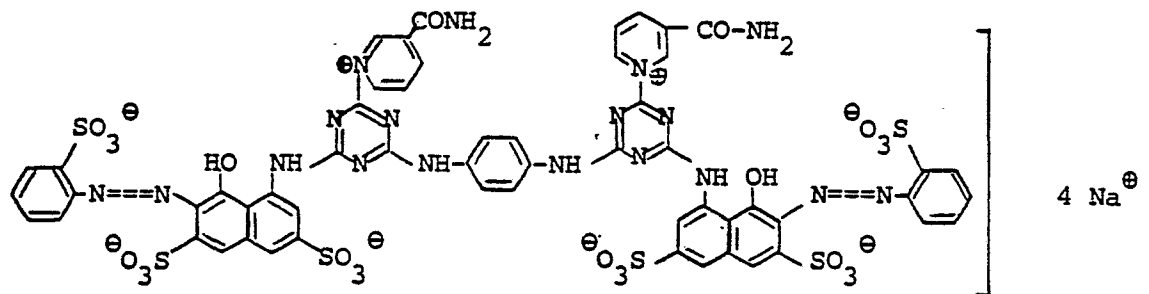
Zur Fixierung der Farbstoffe wird das Gewebe anschließend 10 Minuten bei 125°C mittels Druckdampf gedämpft. Danach wird die Färbung für 10 Minuten mit einem wäßrigen Bad unter Zusatz von 0,5 g/l des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Nonylphenol mit 8 Mol Äthylenoxid kochend nachbehandelt.

Man erhält eine tiefe Blaufärbung des Gewebes mit guter Ton-in-Ton-Deckung beider Faserteile.

5 Beispiel 43

Man bereitet ein Färbebad bestehend aus 250 Teilen Wasser, 20 Teilen Natriumsulfat und 0,5 Teilen des Farbstoffes der Formel

10



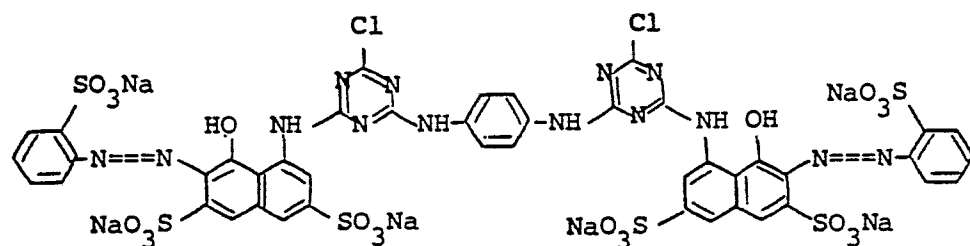
Durch Zugabe von Natriumphosphat wird der pH-Wert 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 40°C mit 12 Teilen eines mercerisierten Baumwollgewebes ein, steigert die Temperatur innerhalb von 10 Minuten auf 95-100°C und färbt 45 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wird das Gewebe mit Wasser kalt und heiß gespült und

25 mit einem nichtionogenen Waschmittel 10 Minuten kochend geseift. Man erhält eine kräftige, brillante Rotfärbung, die gegenüber Waschbehandlungen und Lichteinwirkung sehr beständig ist.

30 Beispiel 44 (Vergleichsbeispiel)

Man bereitet ein Färbebad bestehend aus 250 Teilen Wasser, 20 Teilen Natriumsulfat und 0,5 Teilen des Farbstoffes der Formel

35



45

Durch Zugabe von Natriumphosphat wird der pH-Wert 6,5 eingestellt. In dieses Färbebad geht man bei 40°C mit 12 Teilen eines mercerisierten Baumwollgewebes ein, steigert die Temperatur innerhalb von 10 Minuten auf 95-100°C und färbt 45 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wird das Gewebe mit Wasser kalt und heiß gespült und mit einem nichtionogenen Waschmittel 10 Minuten kochend geseift. Das so erhaltene Baumwollgewebe ist blaßrosa angefärbt.

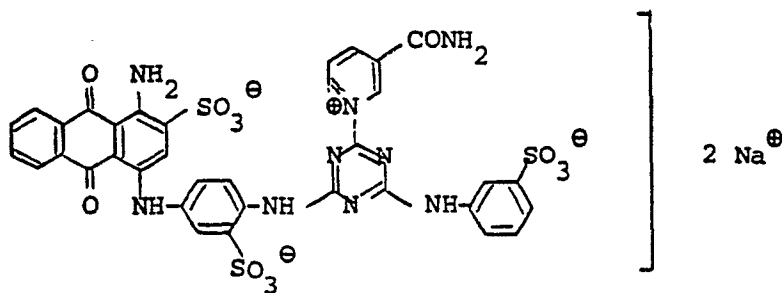
50

55

Das Beispiel zeigt, daß der Farbstoff, der die Chlortriazinyl-Gruppe enthält, in Abwesenheit eines säurebindenden Mittels auf dem Fasermaterial praktisch nicht fixiert wird.

Beispiel 45

100 Teile eines Mischgewebes aus 50 Teilen Zellwolle und 50 Teilen Polyamidfasern werden auf einer HT-Haspelkufe mit einer 70°C warmen Flotte versetzt, bestehend aus 2000 Teilen Wasser, 6 Teilen Natrium-m-nitrobenzolsulfonat, 50 Teilen Natriumsulfat und 3 Teilen des Farbstoffes der Formel

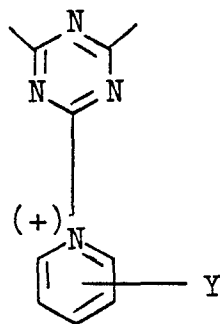


Die Flotte wird unter lebhafter Zirkulation auf 110°C gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Restflotte abgelassen, gespült und 10 Minuten kochend geseift.

Man erhält eine gleichmäßige Blaufärbung auf beiden Faserkomponenten.

Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von Cellulosefasern oder Cellulosemischfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Fasern mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen, die im Farbstoffmolekül mindestens einmal das Strukturelement der Formel



enthalten, in welcher Y eine Hydroxyl-, Hydroxymethyl-, Alkoxy_{C₁-C₄}, Aldehyd-, Carbonsäureamid-, Carbonsäure-monoalkyl_{C₁-C₄} amid-, Carbonsäure-dialkyl_{C₁-C₄} -amid-, Carbonsäuremonophenylamid-, Cyano-, Carbonsäurealkyl_{C₁-C₄} ester oder Sulfonsäuregruppe oder ein Halogenatom bedeutet, in wäßrigem Medium im pH-Bereich 4-11 färbt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulosefasern allein oder in Mischung mit synthetischen Polyamidfasern, Seide oder Wolle nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen von etwa 30-90°C oder nach dem Foulard-

verfahren bei Temperaturen von etwa 20-50°C mit anschließender Fixierung der Reaktivfarbstoffe gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung färbt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulosefasern in Mischung mit Polyesterfasern oder Cellulosetriacetatfasern nach einem Einbadverfahren im pH-Bereich 5-8 und bei einer Temperatur von 95-150°C unter Zusatz von Dispersionsfarbstoffen färbt.

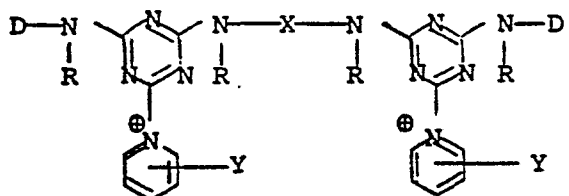
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulosefasern in Mischung mit sauer modifizierten Polyacrylnitrilfasern unter Zu-

satz von kationischen Farbstoffen färbt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 -4, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche Reaktivfarbstoffe aus der Reihe der Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Formazan-, Anthrachinon-,

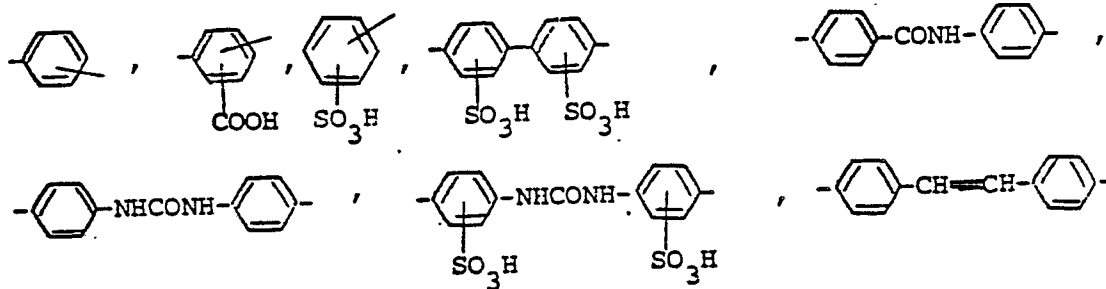
Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin-, Azomethin- oder Xanthen-Farbstoffe verwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel



verwendet, in welcher D, D' Reste eines Farbstoffs der Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Formazan-, Anthrachinon- oder Dioxazin-Reihe darstellen, wobei D und D' gleich oder verschieden

sein können, R ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl_{C₁-C₄} gruppe, X den Rest eines Diamins der Formel



oder bedeutet, und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 -4, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel

45

50

55

