

①⑨



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①①

Veröffentlichungsnummer: **0 242 324 B1**

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
11.10.89

⑤①

Int. Cl.⁴: **D06P 3/62, D06P 3/66,
D06P 1/62, D06P 1/64**

②①

Anmeldenummer: **87810172.4**

②②

Anmeldetag: **24.03.87**

⑤④

Verfahren zum endengleichen Färben von Cellulosefasern.

③①

Priorität: **07.04.86 CH 1347/86**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.10.89 Patentblatt 89/41

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI

⑤⑥

Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 023 341
EP-A- 0 114 360
DE-A- 2 003 362
DE-B- 1 059 399
GB-A- 482 345
GB-A- 1 318 879**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, Nr. 26, 30. Juni 1975,
Seite 81, Zusammenfassung Nr. 172505c, Columbus,
Ohio, US; & JP-A-74 101 678 (MITSUBISHI CHEMICAL
INDUSTRIES CO. LTD) 26-09-1974
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 10, 11.
März 1985, Seite 65, Zusammenfassung Nr. 80212h,
Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 192 783 (SUMITOMO
CHEMICAL CO. LTD) 01-11-1984
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, Nr. 20, 14.**

⑦③

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel(CH)**

⑦②

Erfinder: **Sire, Jean-Marie, Rue du Jura 10,
F-68200 Hégenheim(FR)
Erfinder: Scheibli, Peter, Dr., Nussbaumweg 3,
CH-4103 Bottmingen(CH)**

⑤⑥

Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)
**März 1984, Seite 86, Zusammenfassung Nr. 158175d,
Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 15 581 (GUNZE
LTD) 26-01-1984**

EP 0 242 324 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum endengleichen Färben von textilen Cellulosefasern mit Direkt- und/oder Reaktivfarbstoffen nach dem Foulard-, Klotz- oder Pad-Verfahren, indem man eine wässrige Flotte verwendet, die ausser mindestens einem Direkt- und/oder Reaktivfarbstoff mindestens eine wasserlösliche, anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung enthält.

Das Foulard-, Klotz- oder Pad-Verfahren ist ein für Cellulosefasern bekanntes Färbeverfahren, welches es erlaubt, durch Tränken bzw. Imprägnieren der Faser mit der Farbstofflösung in einem Trog bei kürzestem Flottenverhältnis und meist nur einmaliger Warenpassage auf dem Foulard bei kurzer Färbedauer grosse Metragen von textilen Fasermaterialien zu färben und anschliessend zu fixieren.

Ein bekannter Nachteil dieser Verfahrensweise ist die in vielen Fällen zu beobachtende Endenungleichheit der gefärbten Fasermaterialien (Partien).

Unter Endenungleichheit (tailing/reversed tailing) versteht man die Differenzen in der Stärke und Nuance zwischen dem Anfang und dem Ende einer Partie. Bei der Verwendung nur eines Farbstoffes macht sich die Endenungleichheit in Stärkedifferenzen bemerkbar, während bei Kombinationsfärbungen oft auch noch Verschiebungen in der Nuance auftreten können.

Unter tailing versteht man eine Abschwächung der Farbstärke zwischen Anfang und Ende der Partie, die auf eine Abnahme der Farbstoffkonzentration im Trog zurückzuführen ist. Diese Farbstoffverarmung der Flotte wird durch ein Aufziehen des Farbstoffes bei dem Foulardierprozess verursacht. Auf dem tailing beruhende Stärke- und Nuancendifferenzen treten insbesondere bei Farbstoffen mit mittlerer bis hoher Substantivität, und ganz besonders häufig beim Färben heller Nuancen auf.

Unter reversed tailing versteht man eine Zunahme der Farbstärke zwischen Anfang und Ende der Partie, die auf der Zunahme der Farbstoffkonzentration im Trog beruht. Diese Farbstoffanreicherung in der Foulardflotte wird durch eine bevorzugte Wasseradsorption bei dem Foulardierprozess verursacht. Auf dem reversed tailing beruhende Stärke- und Nuancendifferenzen treten bei Farbstoffen niedriger Substantivität, besonders beim Färben dunkler Nuancen auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum endengleichen Färben von Cellulosefasern vorzugsweise in hellen Nuancen.

Die aufgrund der Untersuchungen zur Endenungleichheit [Journal of the Society of Dyers and Colourists, 71 (1955), Seiten 13 bis 20; oder SVF (Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten) - Fachorgan 16 (1961), Seiten 341 bis 351] bisher ergriffenen Massnahmen zur Verbesserung dieses nachteiligen Effekts, wie z.B. Verkürzung der Tauchzeit, spezifische Farbstoffauswahl und die der Affinität des Farbstoffes auf der jeweiligen Faser bzw. dem Färbeverfahren angepasste Farbstoffkonzentration der Foulardflotte, die kontinuierlich nachgesetzt wird, haben sich in der Praxis nicht durchsetzen können. So wirkt sich für schwere, dichtgeschlagene bzw. ungenügend hydrophile und langsam quellende Waren eine zu kurze Tauchzeit nachteilig aus; die Verwendung weniger, ausgewählter Farbstoffe bedingt geringere Möglichkeiten zur Nuanceneinstellung und beschränkten Einsatz solcher Farbstoffe auf nur helle oder nur dunkle Nuancen; und die variierte Farbstoffkonzentration in der Nachsatzflotte ist für die Praxis oft zu kompliziert, u.a. wegen mangelnder Reproduzierbarkeit.

So besteht seit langem ein Bedürfnis, die Endenungleichheit einer Partie zu verbessern.

Ueberraschenderweise wurde nun ein neues Verfahren gefunden, das die genannten Nachteile nicht aufweist und welches erlaubt, auf einfache Art und Weise textile Cellulosefasern mit Direkt- oder/und Reaktivfarbstoffen insbesondere in hellen Nuancen nach dem Foulard-, Klotz- oder Pad-Verfahren endengleich zu färben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum endengleichen Färben von Cellulosefasern oder cellulosehaltigen Mischfasern mit Direkt- und/oder Reaktivfarbstoffen nach dem Foulardverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Flotte verwendet, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen Direkt- und/oder Reaktivfarbstoff und mindestens eine wasserlösliche anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung mit einem Affinitätsfaktor A bei einer Konzentration von 0,2-0,3 g/l auf mercerisierter Baumwolle von 1,1 bis 4, wobei der Faktor A der Quotient der Konzentration der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung in einer farbstofffreien Flotte vor dem Imprägnieren zu der Konzentration der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung in der farbstofffreien abgequetschten Flotte ist.

Als farblos werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Verbindungen bezeichnet, deren Absorptionsmaximum ausserhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt, bzw. deren Absorption im sichtbaren Bereich sehr gering ist.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendete wasserlösliche, faseraffine, farblose organische Verbindung ist eine Verbindung mit "Farbstoffcharakter", d.h. das Verhalten dieser Verbindung unter Färbebedingungen entspricht dem Verhalten eines substantiven Farbstoffes, d.h. die Verbindung besitzt eine gewisse Substantivität für Cellulose.

Die faseraffinen, farblosen organischen Verbindungen enthalten vorteilhafterweise 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 saure wasserlöslichmachende Gruppen, die insbesondere Carboxylgruppen oder vor allem Sulfonsäuregruppen sind. Vorzugsweise enthalten die wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindungen keine weiteren ionischen Gruppen und keine halogenhaltigen Heterocyclen aromatischen Charakters, wie Halogentriazine.

Ueberraschenderweise ist das erfindungsgemässe Verfahren sowohl für sämtliche reinen Cellulosefasern, wie z.B. mercerisierte bzw. laugierte oder gebleichte Baumwolle oder Zellwolle, wie auch für cellulosehaltige Mischfasern, wie z.B. Polyester/Cellulose-Mischgewebe, gleich gut anwendbar, ohne auf bestimmte Direkt- oder Reaktivfarbstoffe oder bestimmte faserreaktive Gruppen der Reaktivfarbstoffe beschränkt zu sein; überraschend ist ferner, dass unabhängig von der Konzentration der Farbstoffe, unabhängig vom Elektrolytgehalt bzw. Alkali, unabhängig von üblichen Färbereihilfsmitteln (Netzmittel) und unabhängig von der Tauchzeit und dem Troginhalt endengleiche Färbungen erhalten werden.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Direktfarbstoffe sind die üblichen Direktfarbstoffe, beispielsweise die in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2005 bis 2478 genannten "Direct Dyes".

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, die mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die in Colour Index, in Band 3 (3. Auflage, 1971) auf den Seiten 3391 bis 3560 und in Band 6 (revidierte 3. Auflage, 1975) auf den Seiten 6268 bis 6345 aufgeführten "Reactive Dyes".

Insbesondere verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren Direkt- oder Reaktivfarbstoffe mit einem Affinitätsfaktor B für mercerisierte Baumwolle bei einer Konzentration von 0,1 Gramm pro Liter von mindestens 1,1, wobei der Affinitätsfaktor B der Quotient der Konzentration des Farbstoffes in der ursprünglichen Flotte ohne Zusatz der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung zu der Konzentration des Farbstoffes in der abgequetschten Flotte ist.

Werden Farbstoffmischungen in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet, wie z.B. Mischungen verschiedener Reaktivfarbstoffe oder verschiedener Direktfarbstoffe oder Mischungen verschiedener Direkt- und Reaktivfarbstoffe, so sollte mindestens einer der eingesetzten Farbstoffe einen Affinitätsfaktor B von mindestens 1,1 besitzen.

Die Bestimmung des Affinitätsfaktors A für die wasserlösliche, faseraffine, farblose organische Verbindung bzw. die Bestimmung des Affinitätsfaktors B für die Direkt- oder Reaktivfarbstoffe erfolgt durch Messung der Konzentration der ursprünglichen Flotte und der abgequetschten Flotte, indem man das Verhältnis der gemessenen Konzentrationen bildet, d.h.

$$A \text{ bzw. } B = \frac{\text{Konzentration in der ursprünglichen Flotte}}{\text{Konzentration in der abgequetschten Flotte}}$$

Die Konzentration der ursprünglichen Flotte entspricht den eingesetzten Mengen an Farbstoff bzw. farbloser organischer Verbindung. Die Messung der Konzentration in der abgequetschten bzw. ursprünglichen Flotte erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie z.B. spektrophotometrisch z.B. beim Absorptionsmaximum oder auf chromatographischem Wege (z.B. HPLC).

Sowohl für die Bestimmung des Affinitätsfaktors A von 1,1 bis 4 wie auch für die Bestimmung des Affinitätsfaktors B von mindestens 1,1 wird mercerisierte Baumwolle verwendet, wobei die Konzentration an wasserlöslicher, faseraffiner, farbloser organischer Verbindung 0,2 bis 0,3 g/l und an Direkt- oder Reaktivfarbstoff 0,1 g/l in der ursprünglichen Flotte beträgt.

Zur Bestimmung des Affinitätsfaktors A bzw. B wird die wasserlösliche, faseraffine, farblose organische Verbindung allein oder der Direkt- oder Reaktivfarbstoff allein verwendet.

Bei der Bestimmung der Affinitätsfaktoren A und B geht man dabei so vor, dass die mercerisierte Baumwolle [140 g/m², Fadenzahl/cm²: Kette/Schuss 25/22, Garn-Nummer: Tex Kette/Schuss 30/30] bei 25°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit bis zur Gewichtskonstanz konditioniert wird, das Gewebe mit einer Flüssigkeitsaufnahme von ca. 200 Gewichtsprozent bei Raumtemperatur mit der ursprünglichen ein Salz, insbesondere Na₂SO₄ z.B. 10 g/l Na₂SO₄, enthaltenden Flotte imprägniert wird, nach einer Tauchzeit von ca. 2 - 4 Sekunden (inklusive Luftgang) auf 70 % Gewichtszunahme abgequetscht wird und die Konzentration der abgequetschten Flotte an Farbstoff bzw. farbloser Verbindung bestimmt wird.

Die Menge der Farbstoffe in dem erfindungsgemässen Verfahren richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke, wobei sich Endenungleichheit insbesondere bei hellen Nuancen, d.h. bei einer Konzentration von 0,05 g/l oder weniger bis ca. 20 g/l bemerkbar macht.

Bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemässen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine wässrige Flotte verwendet, worin die Konzentration an Direkt- oder Reaktivfarbstoff zusammen mit der wasserlöslichen faseraffinen, farblosen organischen Verbindung maximal 20 g/l, insbesondere maximal 10 g/l und vorzugsweise 3 g/l bis 8 g/l ist.

b) eine wässrige Flotte verwendet, worin die Konzentration an Direkt- oder Reaktivfarbstoff insgesamt geringer als 5 g/l, insbesondere geringer als 3 g/l ist.

c) eine wasserlösliche anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung mit einem Affinitätsfaktor A von 1,15 bis 2,5 vorzugsweise 1,2 bis 1,6 gemäss den oben angegebenen Testbedingungen verwendet.

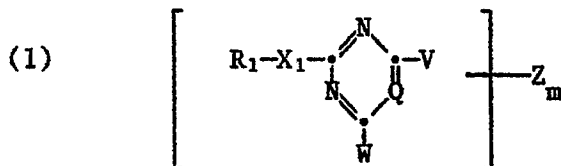
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus (1) mindestens einem Direkt- oder Reaktivfarbstoff oder mindestens einem Direkt- und mindestens einem Reaktivfarbstoff und (2) mindestens eine wasserlösliche anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung verwendet, so dass der Farbstoff-Affinitätsfaktor (B) in der Mischung 0,9 bis 1,15, insbesondere 0,95 bis 1,1 ist.

Die angegebene Bezeichnung g/l bedeutet Gramm pro Liter.

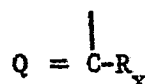
Die Menge der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung in dem erfindungsgemässen Verfahren richtet sich insbesondere nach der eingesetzten Farbstoffmenge und dem Faktor B, wobei sich eine Mindestmenge von 0,5 g/l als vorteilhaft erwiesen hat.

Bevorzugte, erfindungsgemäss verwendbare farblose Verbindungen entsprechen

(a) den Azinverbindungen der Formel



worin



R_x Wasserstoff, Halogen, Cyan, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl-sulfonyl,

V und W, unabhängig voneinander, je R₂-X₂-, R₃-X₃-, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder eine unsubstituierte oder durch einen C₁-C₄-Alkylrest mono- oder disubstituierte Aminogruppe, wobei der Alkylrest unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Sulfo (-SO₃H) oder Sulfato (-OSO₃H) substituiert ist,

R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander, je einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

X₁, X₂ und X₃, unabhängig voneinander, je -O-, -S-, $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array}$ oder

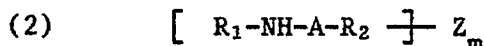
-NH-CO-Phen-NH-,

R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

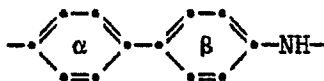
Phen eine unsubstituierte oder substituierte Phenylengruppe,

Z eine saure, wasserlöslichmachende Gruppe und m 1 bis 6 bedeuten, oder

(b) den Verbindungen der Formel

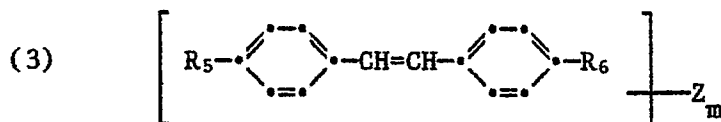


worin R₁, R₂, Z und m die angegebene Bedeutung haben, A die direkte Bindung, -CO-, -CONH- oder



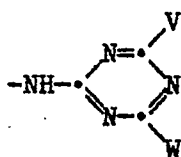
bedeutet und die Ringe α und β unsubstituiert oder substituiert sind, oder

(c) den Verbindungen der Formel



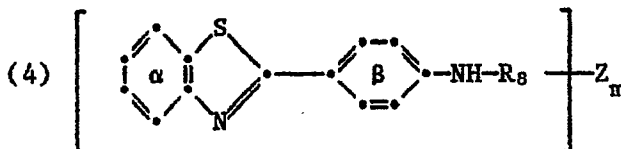
worin

R₅ und R₆, unabhängig voneinander, je -NH₂, -NH-CO-R₇, -NO₂ oder



(3a)

R₇ C₁-C₈-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, oder Aryl, wie z.B. Phenyl bedeuten und V, W, Z und m die oben angegebene Bedeutung haben, oder (d) den Verbindungen der Formel



worin

R₈ Wasserstoff oder R₉-CO- und

R₉ einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest, insbesondere C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten, die Ringe α und β unsubstituiert oder substituiert sind und Z und m die oben angegebene Bedeutung haben.

C₁-C₄-Alkyl bedeutet Alkylreste oder Alkylbestandteile, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, Isobutyl und tert. Butyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Acyl ist besonders Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl.

Als wasserlöslichmachende Gruppe Z kommen insbesondere Carboxylgruppen oder vor allem Sulfonsäuregruppen in Betracht. Dabei kann eine Verbindung sowohl nur Carboxygruppen oder nur Sulfogruppen wie auch beide Carboxy- und Sulfogruppen enthalten.

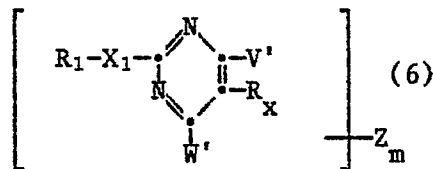
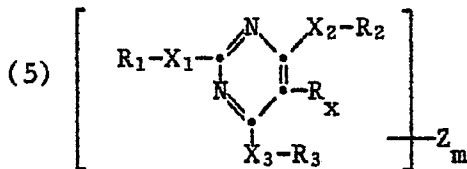
m ist vorzugsweise 1 bis 4. Dabei enthalten Verbindungen der Formel (1) bis (3) bevorzugt 2 bis 4 saure wasserlöslichmachende Gruppen Z, während die übrigen Verbindungen der Formel (4) insbesondere 1 oder 2 wasserlöslichmachende Gruppen Z enthalten.

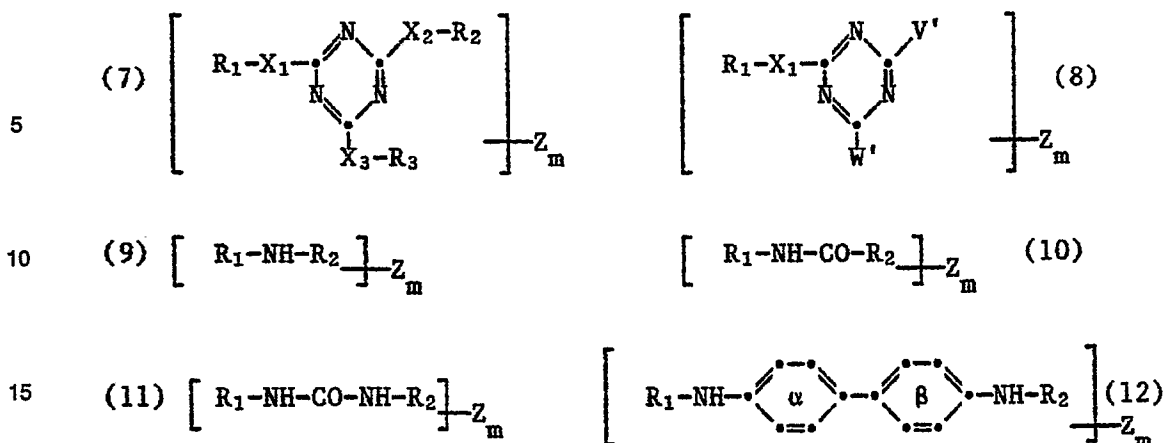
Als Substituenten können die Phengruppe und die Ringe α und β Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, Amino, Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Ureido, C₁-C₇-Acylamino, wie z.B. Acetylamino, Propionylamino oder Benzoylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, Sulfomethyl oder Sulfatoethyl enthalten.

In den Verbindungen der Formel (1) bedeutet V vorzugsweise R₂-X₂- und W ist vor allem R₃-X₃-. Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (1), worin X₁, X₂ und X₃ -NH- bedeuten oder V und W, unabhängig voneinander, vorzugsweise -OH oder -NH₂ darstellen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), in der R₁, R₂ und R₃ einen Arylrest, wie z.B. einen Naphthyl- oder besonders einen Phenylrest darstellen.

Desweiteren sind Verbindungen der Formel (3), in der R₅ und R₆ je einen Triazinylaminorest der Formel (3a) darstellen, von grossem Interesse.

Aus der grossen Zahl möglicher wasserlöslicher, faseraffiner, farbloser organischen Verbindungen kommen beispielsweise Verbindungstypen der folgenden Formeln in Betracht:



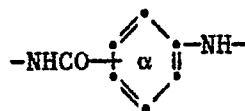


worin R_x die angegebene Bedeutung hat,

V' und W' , unabhängig voneinander, je Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, oder eine unsubstituierte oder durch einen C_1 - C_4 -Alkylrest mono- oder disubstituierte Aminogruppe, wobei der Alkylrest unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Sulfo oder Sulfato substituiert ist und V' auch den Rest R_2-X_2 ,

R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest darstellen, wie z.B. den Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinyrest bedeuten, wobei R_1 , R_2 und R_3 ausser Z beliebige weitere nicht-ionogene Substituenten enthalten können, wie z.B. Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl-, Amino, Mono- oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Phenylamino, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Sulfamoyl, Carbamoyl, Ureido, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, oder Sulfomethyl (HO_2S-CH_2-),

X_1 , X_2 und X_3 , unabhängig voneinander, je $-O-$, $-S-$, $-N(R_4)-$ oder

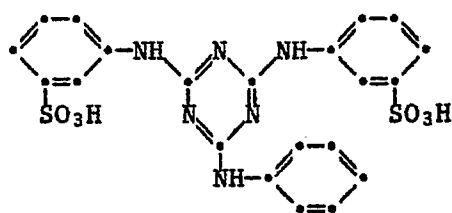


sind, wobei R_4 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist und die Benzringe α und β durch einen oder mehrere der für R_1 angegebenen nicht-ionogenen Substituenten substituiert sein können, Z eine wasserlöslichmachende Gruppe, wie z.B. die Carboxyl- oder vorzugsweise Sulfonsäuregruppe ist und $m = 2, 3, 4, 5$ oder 6 , vorzugsweise 2 bis 4 ist.

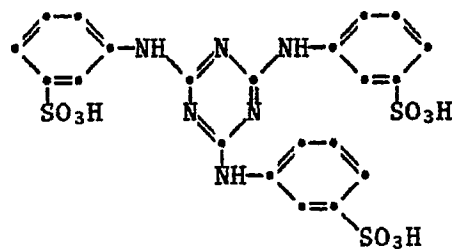
Im Vordergrund des Interesses stehen Triazinverbindungen der Formel (7), in der X_1 , X_2 und X_3 jeweils $-NH-$, R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, Phenyl oder Naphthyl, Z die Sulfonsäuregruppe und m 2 oder vorzugsweise 3 bedeutet.

Besonders interessante Verbindungen entsprechen z.B. den Formeln

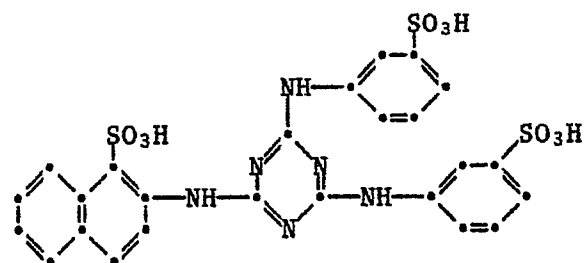
(13)



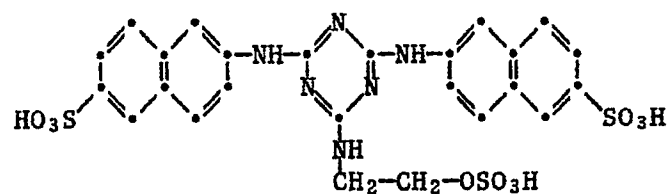
(14)

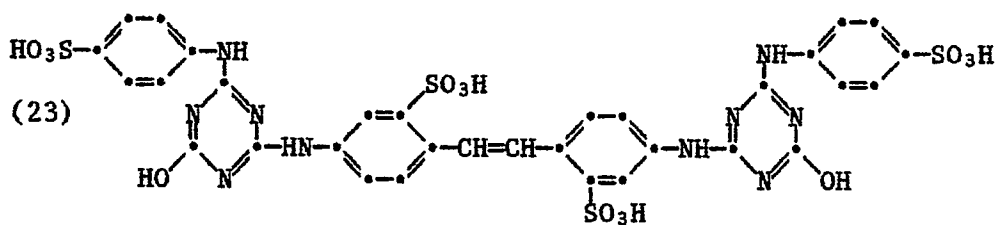
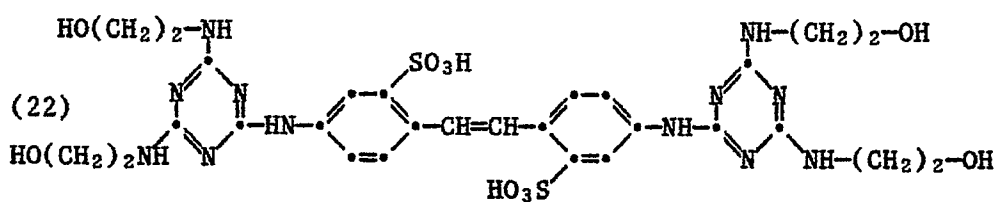
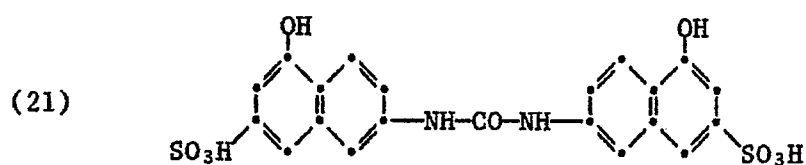
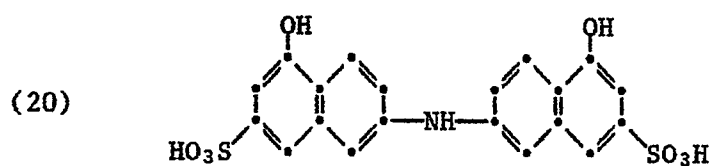
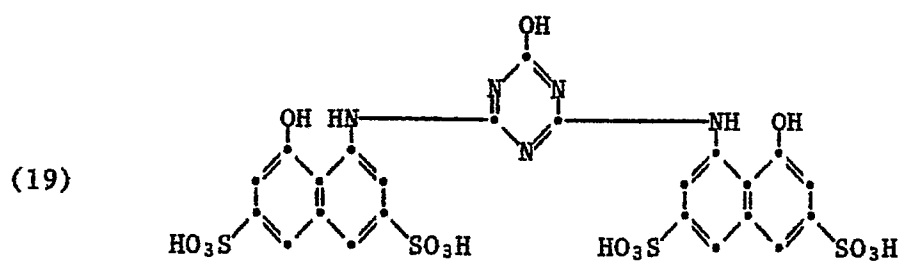
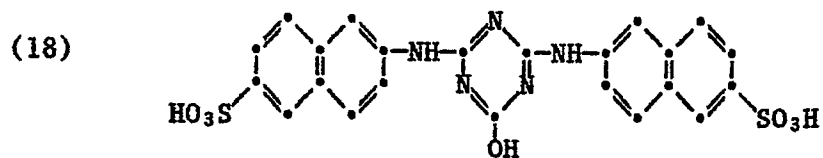
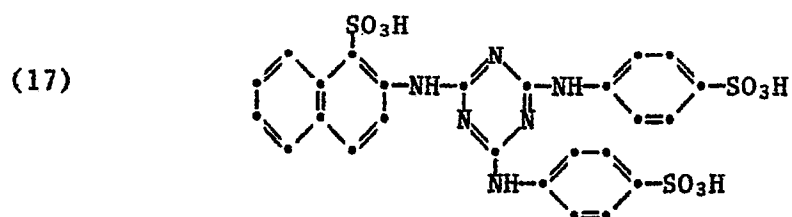


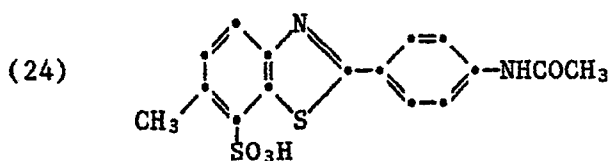
(15)



(16)







Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Verbindungen liegen entweder in der Form der freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vor. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindungen sind an sich bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen wasserlöslichen Reaktivfarbstoff der Formel D-(X)_q (25),

worin D der Rest eines organischen Farbstoffes z.B. der Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin- oder Stilbenreihe, X ein faserreaktiver Rest der aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Reihe, der direkt oder über ein Brückenglied an den Rest D gebunden ist, und q = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, verwendet.

In dem erfindungsgemässen Verfahren können die Reaktivfarbstoffe der Formel (25) bis zu sechs gleichartige oder verschiedenartige Reaktivreste enthalten.

Unter faserreaktiven Resten X sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

Vorzugsweise bedeutet X einen faserreaktiven Rest der aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Reihe, der direkt oder über ein Brückenglied an den Rest D gebunden ist.

Vorzugsweise ist X direkt oder über eine gegebenenfalls monoalkylierte Aminogruppe, wie z.B. -NH-, -N(CH₃)-, -N(C₂H₅)- oder -N(C₃H₇)- oder über ein eine Aminogruppe enthaltendes Brückenglied, z.B. Phenylen an den Rest D gebunden.

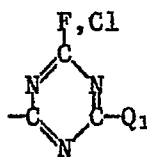
Als faserreaktive Reste X in Formel (25) kommen z.B. die folgenden aliphatischen oder aromatischen Reste in Betracht:

Vinylsulfonyl-, β-Chloräthylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonyl-, Acetoxy-äthylsulfonyl-, Phosphonoxyäthylsulfonyl-, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl, N-Methyl-N-(β-sulfatoäthyl-sulfonyl)-amino, Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl wie -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CHCl, -CO-CCl=CH-CH₃; Mono-, Di- oder Tribromacryloyl wie -CO-CBr=CH₂, -CO-CBr=CHBr, -CO-CH=CH-Br, -CO-CBr=CH-CH₃; sowie -CO-CCl=CH-COOH, -CO-CH=CCl-COOH, -CO-CBr=CH-COOH, -CO-CH=CBr-COOH; -CO-CCl=CCl-COOH, -CO-CBr=CBr-COOH; Vorstufen des Acryloyl-Restes und der Derivate des Acryloyl-Restes wie β-Chlor- oder β-Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 3-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl; sowie 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-2-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-carbonyl-1- oder sulfonyl-1-, β-(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl, α- oder β-Alkenyl- oder Arylsulfonyl-acryloyl-Gruppe wie α- oder β-Methylsulfonylacryloyl, Propioly, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonyl-butyryl, 5-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-valeryl, 5-Vinylsulfonyl-valeryl, 6-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-caproyl, 6-Vinyl sulfonyl-caproyl; sowie 4-Fluor-3-nitro-benzoyl, 4-Fluor-3-nitrophenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methyl-sulfonylbenzoyl, 4-Fluor-3-cyanbenzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-benzoyl.

Des weiteren sind faserreaktive Reste X der heterocyclischen Reihe zu nennen, wie z.B. 2,4-Dichlortriazinyl-6-, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 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-py-

rimidinyl-, 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-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,5-Bis-methyl-sulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonylpyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-äthyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Aethylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-sulfo-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Sulfoäthylsulfonyl-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-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Bis-(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 -5-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'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder -carbonyl, β -(4',5'-Dichlorpyridazinon-6'-yl-1')-propionyl, 3,6-Dichlorpyridazin-4-carbonyl oder 4-sulfonyl, 2-Chlorbenzthiazol-5- oder 6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, 2-Arylsulfonyl- oder -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- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-triazinyl-6-, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, 2-(2-Isopropyliden-1,1-dimethyl)-hydrazinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, ferner 4-Phenylamino- oder 4-(sulfophenylamino)-triazinyl-6-Reste, 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, Aethylamino- oder β -Hydroxy-äthylamino-, oder Alkoxy-, wie Methoxy- oder Aethoxy-, oder Aryloxy-, wie Phenoxy-, oder Sulfophenoxy-Gruppen substituiert sind.

Besonders interessante faserreaktive Reste sind Fluor- oder Chlor-1,3,5-triazinreste der Formel

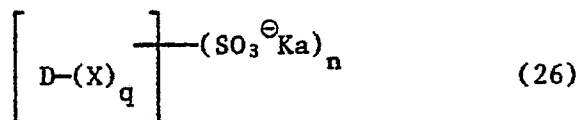


wobei als Substituenten Q_1 am Triazinring insbesondere zu nennen sind:

-NH₂, Alkylamino, N,N-Dialkylamino-, Cycloalkylamino-, N,N-Dicycloalkylamino-, Aralkylamino-, Arylaminogruppen, gemischt substituierte Aminogruppen, wie N-Alkyl-N-cyclohexylamino- und N-Alkyl-N-arylaminogruppen, ferner Aminogruppen, die heterocyclische Reste enthalten, welche weitere ankondensierte carbocyclische Ringe aufweisen können, und Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, sowie Hydrazino und Semicarbazido. Die oben genannten Alkylreste können geradkettig oder verzweigt, niedrigmolekular oder höhermolekular sein, bevorzugt sind Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; als Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste kommen insbesondere Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenyl- und Naphthylreste in Frage; heterocyclische Reste sind vor allem Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Benzthiazol- und Benzoxazolreste; und 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 weitersubstituiert sein, z.B. durch: Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylaminogruppe oder Benzoylaminogruppe, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Als Beispiele für derartige Aminogruppen seien genannt: -NH₂, Methylamino, Aethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Hexylamino, β-Methoxyäthylamino, γ-Methoxypropylamino, β-Aethoxyäthylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diäthylamino, β-Chloräthylamino, β-Cyanäthylamino, γ-Cyanpropylamino, β-Carboxyäthylamino, Sulfomethylamino, β-Sulfoäthylamino, β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-hydroxyäthylamino, γ-Hydroxypropylamino, Benzylamino, Phenäthylamino, Cyclohexylamino, Phenylamino, Toluidino, Xylidino, Chloranilino, Anisidino, Phenetidino, N-Methyl-N-phenylamino, N-Aethyl-N-phenylamino, N-β-Hydroxyäthyl-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.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemässen Verfahren wasserlösliche Reaktivfarbstoffe der Formel



verwendet, worin D der Rest eines Monazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes, Ka ein Kation und n = 1, 2, 3, 4, 5, oder 6 ist, und X und q die unter Formel (25) angegebenen Bedeutungen haben. Insbesondere ist q = 1 oder 2 und unabhängig davon n = 2, 3 oder 4.

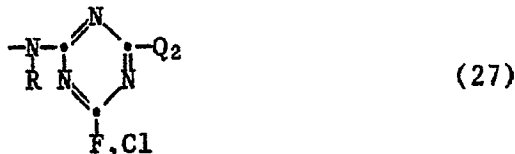
Das Kation Ka in Formel (26) bedeutet z.B. ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammonium-Ion oder das Kation eines organischenamins, wie z.B. des Triäthanolamins.

Als wasserlösliche Reaktivfarbstoffe der Formel (26) kommen die unter Formel (25) angegebenen Farbstoffreste D in Betracht, die einen bis sechs, insbesondere bis zwei Reaktivreste X enthalten.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (25) oder (26) können bis zu sechs gleichartige oder verschiedenartige Reaktivgruppen enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Reaktivfarbstoffe der Formel (25) oder (26) hochreaktive Reste X. Darunter werden solche Reste X verstanden, die reaktiver sind als die 2-Chlor-1,3,5-triazinylreste, die in 4-Stellung durch einen der oben genannten Substituenten Q₁ substituiert sind. Als Beispiele solcher hochreaktiven Reste X kommen z.B. in Betracht: 2-Fluor-4-(Q₁)-triazinyl-6-, wobei die oben für Q₁ angegebenen Substituenten in Betracht kommen, 2,4-Dichlortriazinyl-6-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 5-Cyano- oder 5-Methylsulfonyl-2,4-dichlorpyrimidinyl-6-, Difluorchloropyrimidinyl-, wie 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidinyl-6-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl-, Vinylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonyl-, β-Chloräthylsulfonyl-, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β-Acetoxyäthylsulfonyl-.

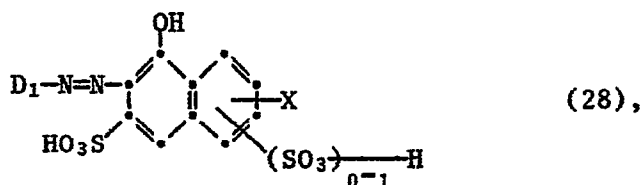
Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Reaktivfarbstoffe der Formel (26) verwendet, worin X einen Rest der Formel



bedeutet, worin R Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, und Q₂ eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe ist, einen über einen Phenylendiaminrest gebundenen Difluorchlorpyrimidinylrest oder einen direkt oder über ein aromatisches oder aliphatisches Brückenglied gebundenen Vinylsulfonyl-, β-Sulfatoäthylsulfonyl-, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β-Chloräthylsulfonyl- oder β-Acetoxyäthylsulfonylrest bedeutet.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (25) oder (26) leiten sich insbesondere von den folgenden Farbstoffen ab:

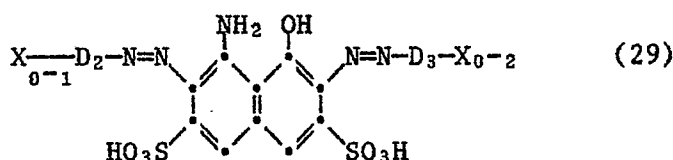
1. Monoazoverbindungen der Formel



worin D₁ einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeutet, wie z.B. den Phenyl-, Naphthyl-, Stilben-, Diphenyl-, Benzthiazolylphenyl- oder Diphenylaminrest, der durch Sulfogruppen, Halogen, wie z.B. Chlor, Acylaminogruppen, wie z.B. Acetylamin oder Benzoylamin, Aminogruppen, wie z.B. -NH₂ und Methylamino, Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Hydroxy oder Carboxy sowie faserreaktive Reste X substituiert sein kann, X vorzugsweise direkt oder über eine Aminogruppe, wie z.B. -NH₂ oder -NHCH₃, an die 5-, 6-, 7- oder 8-Stellung des Naphthalinkerns gebunden ist und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat.

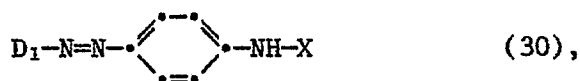
2. Disazoverbindungen der Formel (28), worin D₁ einen Rest der Azobenzol-, Azonaphthalin- oder Phenylazonaphthalinreihe bedeutet und D₁ und der Naphthalinkern, wie in Klasse 1 angegeben, substituiert sein können.

3. Disazoverbindungen der Formel



worin mindestens ein X vorhanden ist und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat und D₂ und D₃, unabhängig voneinander, die für D₁ unter Formel (28) angegebenen Bedeutungen haben.

4. Monoazoverbindungen der Formel



worin D₁ einen unter Formel (28) angegebenen Rest, insbesondere einen Disulfonaphthyl- oder Stilbenrest bedeutet und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat und der Benzolkern weitere Substituenten, wie z.B. Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carbonsäure-, Ureido- oder Acylaminogruppen enthalten kann.

5. Mono- oder Disazoverbindungen der Formel

X-D₄-N=N-K₁ (31),

worin D₄ einen Rest der Azobenzol-, Azonaphthalin- oder Phenylazonaphthalinreihe oder vorzugsweise einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, der durch die für D₁ unter Formel (28) angegebenen Substituenten substituiert sein kann, bedeutet und K₁ den Rest einer Naphtholsulfonsäure oder den Rest einer Ketomethylenverbindung, wie z.B. ein Acetoacetarylid, insbesondere Acetoacetanilid oder eines 5-Pyrazolons, insbesondere 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, mit der OH-Gruppe in Nachbarstellung zur Azogruppe bedeutet und X direkt oder über eine Aminogruppe, wie z.B. -NH₂, Methylamino oder Benzoylamin an D₄ gebunden ist. Vorzugsweise bedeutet D₄ einen Rest der Benzolreihe, der eine Sulfonsäuregruppe enthält. X hat die unter Formel (25) angegebene Bedeutung.

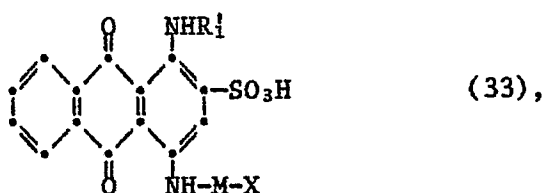
6. Mono- oder Disazoverbindungen der Formel

D₁-N=N-K₂-X (32),

worin D₁ einen der für D₁ in den Klassen 1. und 2. oben definierten Reste und K₂ den Rest einer enolisierbaren Ketomethylenverbindung, wie z.B. ein Acetoacetarylid, insbesondere Acetoacetanilid oder ein 5-Pyrazolon, insbesondere 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, mit der OH-Gruppe in Nachbarstellung zur Azogruppe bedeuten und X die in den Klassen 1. bis 5. angegebene Bedeutung hat.

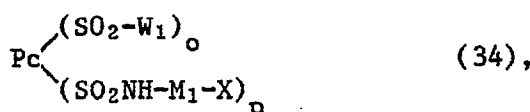
7. Metallkomplexverbindungen, wie z.B. Kupfer-, Chrom- oder Kobaltkomplexe, der Farbstoffe der Formeln (28) bis (32), worin D₁ bis D₄, K₁ und K₂ die angegebenen Bedeutungen haben und ferner eine metallisierbare Gruppe, wie z.B. eine Hydroxyl-, Methoxy- oder Carbonsäuregruppe, in Nachbarstellung zur Azogruppe enthalten.

8. Anthrachinonverbindungen, welche den Rest X an einer Alkylamino- oder Arylaminogruppe, die selbst an die α-Stellung des Anthrachinonkerns gebunden ist, enthalten, insbesondere Anthrachinonverbindungen der Formel



worin R_1 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl, und M ein Brückenglied bedeutet, welches vorwiegend ein zweiwertiger Rest der Benzolreihe ist, wie z.B. ein Phenyl-, Diphenyl-, 4,4'-Stilben- oder Azobenzolrest. Vorzugsweise sollte das Brückenglied M eine Sulfonsäuregruppe für jeden vorliegenden Benzolring enthalten. Der Anthrachinonkern kann zusätzlich eine Sulfonsäuregruppe in der 5-, 6-, 7- oder 8-Stellung enthalten. Der Rest X ist direkt oder über eine Aminogruppe an M gebunden und hat die unter Formel (25) angegebene Bedeutung.

9. Phthalocyaninverbindungen der Formel



worin Pc einen Phthalocyaninkern, vorzugsweise Kupferphthalocyanin, $W_1 = -\text{OH}$ und/oder $-\text{NH}_2$, M_1 ein Brückenglied, vorzugsweise eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Brücke bedeuten, und o und p jedes 1, 2 oder 3 bedeuten und gleich oder verschieden sein können, vorausgesetzt, dass o + p nicht grösser als 4 ist. Vorzugsweise enthalten die Phthalocyaninverbindungen eine wasserlöslichmachende Gruppe, wie z.B. eine Sulfonsäuregruppe, und eine Gruppe $-\text{M}_1\text{-N(R)-X}$, worin R Wasserstoff oder Alkyl ist und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat.

10. Nitrofarbstoffe der Formel

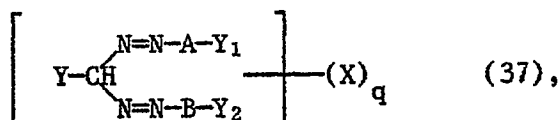


worin D_5 ein Naphthalinkern oder Benzolkern, welcher weitersubstituiert sein kann, ist, das Stickstoffatom N in o-Stellung zur Nitrogruppe steht, Z_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und T Wasserstoff oder einen an den Stickstoff durch ein Kohlenstoffatom gebundenen organischen Rest bedeutet, und worin T und Z_1 nicht beide Wasserstoff sind, oder T an Z_1 , wenn Z_1 ein Kohlenwasserstoffrest ist, oder an D_5 in ortho-Stellung zum Stickstoffatom N, jeweils unter Bildung eines heterocyclischen Ringes gebunden sein kann, und welche wenigstens einen Rest X, insbesondere einen Rest $-\text{N(R)-X}$, worin R Wasserstoff oder Alkyl ist und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat enthalten; insbesondere Nitrofarbstoffe der Formel

$\text{NO}_2\text{-V}_1\text{-NH-B-N(R)-X}$ (36)

worin V_1 und B monocyclische Arylkerne bedeuten und die Nitrogruppe in V_1 in o-Stellung zur $-\text{NH}$ Gruppe steht.

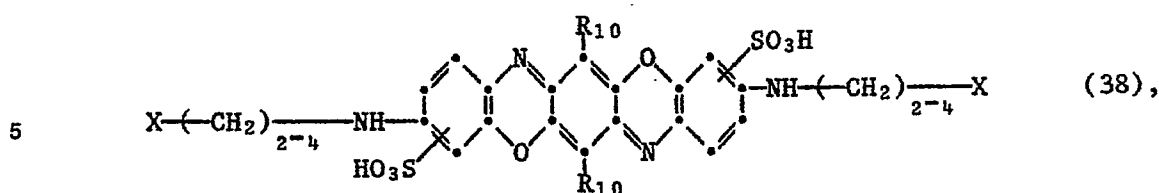
11. Metallkomplexe von Formazanfarbstoffen der Formel



worin Y ein organischer Rest, eine Nitro- oder Cyanogruppe ist, A und B Reste von Diazokomponenten der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe und Y_1 und Y_2 je einen in o-Stellung zur Azogruppe gebundenen, zur Komplexbildung mit einem Schwermetall befähigten Substituenten bedeuten und X die unter Formel (25) angegebene Bedeutung hat und q = 1 oder 2 ist.

Der Rest Y ist vor allem ein Rest der Benzolreihe, wie z.B. Phenyl oder Sulfophenyl, oder ein Alkylrest, wie z.B. Methyl, eine niedrigmolekulare Alkanoylgruppe, wie z.B. Acetyl, eine Carbalkoxygruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzoylgruppe oder ein heterocyclischer Rest, und A und B sind vorzugsweise mit Sulfo-, Sulfonamido- oder Alkylsulfonylgruppen substituierte Phenylreste. Y_1 und Y_2 sind vor allem OH- und COOH-Gruppen. Geeignete Schwermetalle sind Kupfer, Chrom, Kobalt und Nickel.

12. Dioxazine der Formel



10 worin R_{10} C_{1-4} -Alkyl, wie z.B. Methyl, oder Halogen wie z.B. Chlor ist und X die unter formel (25) angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemässen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass man

- 15 a) mindestens 2 oder 3 Reaktivfarbstoffe der Formel (25) verwendet.
 b) zum Trichromiefärben mindestens einen gelb- oder orangefärbenden Reaktivfarbstoff, mindestens einen rotfärbenden Reaktivfarbstoff und mindestens einen blaufärbenden Reaktivfarbstoff verwendet.
 c) reine Cellulosefasern färbt.
 d) Polyester/Cellulose-Mischfasern färbt.
 20 e) kontinuierlich färbt.
 f) reine Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen färbt und diese mit Dampf bei einer Temperatur von 100°C bis 150°C während 30 Sekunden bis 12 Minuten fixiert.
 g) die fixierten Färbungen mit heissem und/oder kaltem Wasser gegebenenfalls in Gegenwart eines Waschmittels spült.

25 Die Färbeflotte kann ferner alkalisch reagierende Verbindungen zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe enthalten, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z.B. Natriumtrichloracetat. Als Alkali hat sich insbesondere eine Mischung aus Wasserglas und einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung sehr gut bewährt. Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbeflotten beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2, vorzugsweise 8,5 bis 11,5.

30 Die Klotzflotten werden zweckmässigerweise durch Lösen des Farbstoffes und durch Zusatz der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung und von Alkali vorbereitet. Je nach dem verwendeten Farbstoff können die Färbeflotten weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Elektrolyte, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat sowie auch Harnstoff, Glycerin und/oder Natriumformiat. Gegebenenfalls können auch Verdickungsmittel, wie z.B. Alginate, Stärkeether oder Johanniskernmehlether darin enthalten sein.

35 Es hat sich vielfach als vorteilhaft erwiesen, den Klotzflotten zusätzlich noch handelsübliche alkalibeständige Netzmittel, z.B. Sulfonate von Polycarbonsäureestern, wie z.B. Dihexylsulfosuccinate oder Dioctylsulfosuccinate; Alkylarylsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonate oder vorzugsweise Alkylsulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. Dodecylsulfonate oder Pentadecylsulfonate, zuzusetzen. Die als Netzmittel genannten Sulfonate liegen in der Regel als Alkalimetallsalze, insbesondere als Natriumsalze oder auch als Ammoniumsalze vor.

45 Die Einsatzmengen, in denen die Netzmittel der Klotzflotte zugesetzt werden, bewegen sich zweckmässiger zwischen 1 bis 10 g, vorzugsweise 0,5 bis 3 g, pro Liter Flotte.

Die Farbstoff-Fixierung auf reinen Cellulosefasern erfolgt nach üblichen Verfahren, wobei Fixierzeit und Fixiertemperatur vom Fasermaterial und im Fall von Reaktivfarbstoffen von der Reaktivität der eingesetzten Reaktivfarbstoffe abhängen. Zur Erzielung einer gleichmässigen und optimalen Farbstoff-Fixierung genügen im allgemeinen Dämpfzeiten im Sattendampf zwischen 30 Sekunden und 15 Minuten bei 100 bis 105°C . Durch Hochtemperatur-Dämpfen bzw. Trockenhitze-Dämpfen wird während 20 Sekunden bis 8 Minuten bei $105 - 190^\circ\text{C}$ fixiert. Insbesondere werden die Reaktivfarbstoffe mit Dampf bei einer Temperatur von 100°C bis 150°C während 30 Sekunden bis 12 Minuten, fixiert. Auf Mischgeweben, wie z.B. Polyester/Cellulose-Mischgewebe, werden die Farbstoffe enthaltend mindestens einen Reaktivfarbstoff, bei 100 bis 200°C fixiert, wobei die Fixierzeit insbesondere zwischen 10 Sekunden und 10 Minuten bei vorzugsweise 150°C bis 200°C liegt. Gegebenenfalls wird das Textilmaterial vor dem Fixieren getrocknet.

55 Ferner kann die Fixierung auch nach dem Kaltverweilverfahren erfolgen; wie z.B. 6 bis 12 Stunden Verweilzeit bei Raumtemperatur.

Im Anschluss an den Färbeprozess kann man das gefärbte Cellulosematerial in üblicher Weise auswaschen, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Substrat beispielsweise bei 40°C bis Kochtemperatur in einer Lösung, die Seife oder synthetisches Waschmittel enthält. Anschliessend kann zur Verbesserung der Nassechtheiten eine Behandlung mit einem Fixiermittel erfolgen.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Spülen in heissem und/oder kaltem Wasser und gegebenenfalls mit anschliessendem Waschen in Gegenwart eines handelsüblichen Waschmittels, nachfolgendem Spülen in Wasser und Trocknen.

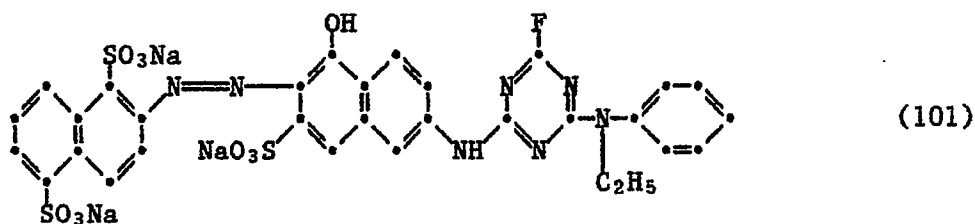
Als Cellulose-Fasern kommen natürliche Fasern, wie mercerisierte oder gebleichte Baumwolle und Leinen (gebleicht), und regenerierte Fasern, wie Viskose, Polynosic und Kupfer-Kunstseiden in Betracht. Hauptsächlich werden Gewebe oder Gewirke dieser Fasern verwendet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

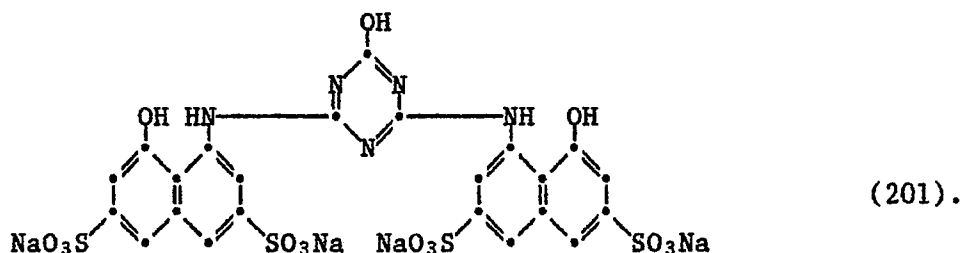
Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter. Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf handelsüblichen Farbstoff.

Beispiel 1: Ein gebleichtes Baumwoll-Cretonne Gewebe wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 70 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Klotzflotte nachstehender Zusammensetzung:

0,62 g/l des orangefärbenden Farbstoffes der Formel



10 g/l Natriumsulfat, kalziniert,
1 g/l eines Netzmittels und
7,5 g/l der Verbindung der Formel



Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor B_1 des oben angegebenen Farbstoffes in obiger Klotzflotte beträgt 1,05.

Der Affinitätsfaktor wird spektrophotometrisch (UVICON 810) ermittelt, wobei die Konzentration der Foulardflotte vor dem Imprägnieren und die Konzentration der abgequetschten Flotte bestimmt wird. Die spektrophotometrische Messung erfolgt bei dem Absorptionsmaximum des Farbstoffes ($\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$).

Der Affinitätsfaktor ist definiert als:

$$\text{Affinitätsfaktor} = \frac{\text{Konzentration in der ursprünglichen Flotte}}{\text{Konzentration in der abgequetschten Flotte}}$$

Der Affinitätsfaktor ist für die auf Affinitätsunterschieden der Farbstoffe beruhende Endenungleichheit eine kritische Grösse. Bei einem dem idealen Affinitätsfaktor von 1,0 nahekommenden Wert von ca. 0,95 bis 1,05 ist keine Endenungleichheit erkennbar.

Die für die wasserlösliche, faseraffine, farblose organische Verbindung angegebene Menge und die Zahlenwerte für den Affinitätsfaktor A beziehen sich auf handelsüblich reine Substanzen mit einem Aktivsubstanzegehalt von mindestens 70 %.

Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (201) wird wie folgt ermittelt: Ein mercerisiertes Baumwollgewebe wird mit einer 10 g/l Na_2SO_4 enthaltenden Flotte enthaltend 0,3 g/l der Verbindung der Formel (201) imprägniert. Der Affinitätsfaktor wird spektrophotometrisch (UVICON 810) ermittelt, wobei die Konzentration der Flotte vor dem Imprägnieren und die Konzentration der abgequetschten Flotte (Abquetscheffekt = 70 % Flottenaufnahme) bestimmt wird. Die spektrophotometrische Messung erfolgt bei $\lambda_{\max} = 352 \text{ nm}$. Der Affinitätsfaktor A_1 beträgt 1,35.

Nach dem Foulardieren wird das Baumwoll-Cretonne-Gewebe während einer Minute bei 100° getrocknet, foulardiert mit einer Flotte enthaltend 250 g/l NaCl und 10 ml/l 30 %ige NaOH mit einem Abquetscheffekt von ca. 80 % und dann während einer Minute im Sattdampf bei 101 bis 103° fixiert.

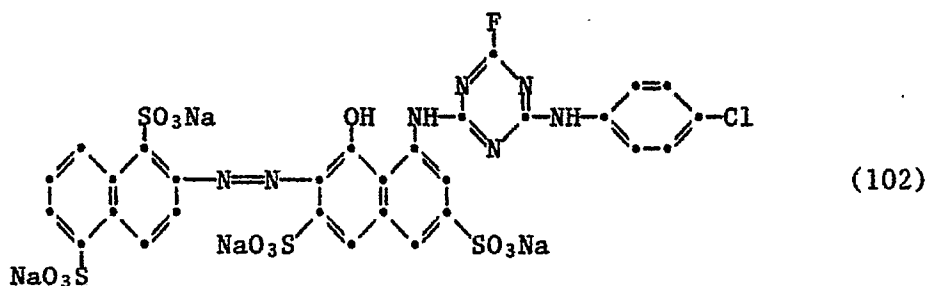
Danach wird das Baumwoll-Cretonne-Gewebe zunächst mit kaltem Wasser und dann mit heissem bis kochendem Wasser gespült, kochend mit 1 bis 2 g/l eines Waschmittels geseift, erneut mit heissem und dann mit kaltem Wasser gespült und danach getrocknet.

Man erhält ein enden gleich in orangem Farbton gefärbtes Baumwoll-Cretonne-Gewebe mit guten Echtheiten.

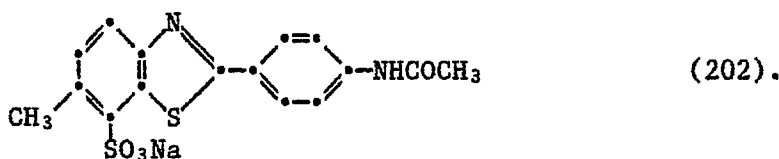
Vergleichsbeispiel 1: Wenn man wie in Beispiel 1 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (201) verwendet, so erhält man ein endenungleich in orangem Farbton gefärbtes Baumwoll-Cretonne-Gewebe, wobei der Anfang der Partie gegenüber dem Ende der Partie dunkler gefärbt ist, da die abgequetschte Flotte an Farbstoff verarmt und somit verdünnt wird. Der Affinitätsfaktor des orangefärbenden Farbstoffes aus Beispiel 1 in der Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (201) beträgt 1,23.

Beispiel 2: Ein gebleichtes, mercerisiertes Baumwoll-Cretonne-Gewebe wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 70 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Klotzflotte nachstehender Zusammensetzung:

0,675 g/l des roten Farbstoffes der Formel



50 g/l Harnstoff,
20 g/l Natriumbikarbonat,
1 g/l eines Netzmittels und
7,2 g/l der Verbindung der Formel



Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor des oben angegebenen Farbstoffes in obiger Klotzflotte, bestimmt gemäss den Angaben in Beispiel 1 bei $\lambda_{\max} = 550$ nm, beträgt 1,04.

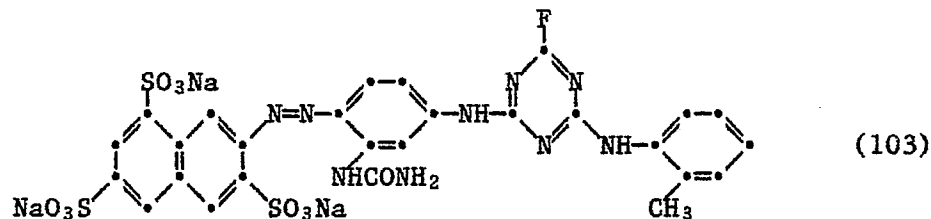
Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (202) beträgt unter den in Beispiel 1 angegebenen Standardbedingungen bei $\lambda_{\max} = 328$ nm 1,54.

Anschliessend wird das foulardierte Gewebe 1 Minute bei 100° auf der Hotflue getrocknet und dann 1 Minute bei 160° auf der Hotflue thermofixiert.

Nach Spülen, Seifen, Spülen und Trocknen gemäss den Angaben in Beispiel 1 erhält man ein enden gleich in rotem Farbton gefärbtes Baumwoll-Cretonne-Gewebe mit guten Echtheitseigenschaften.

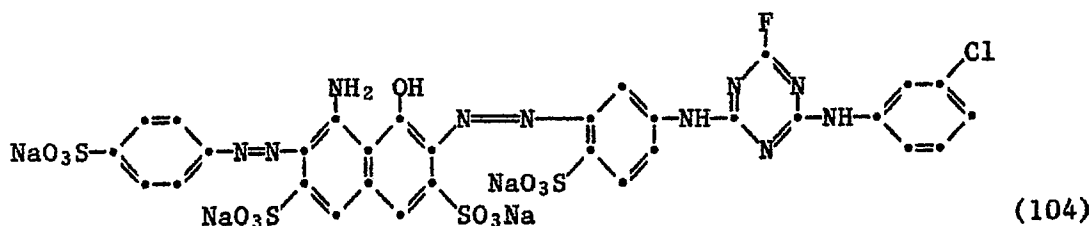
Vergleichsbeispiel 2: Wenn man wie in Beispiel 2 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (202) verwendet, so erhält man ein endenungleich in rotem Farbton gefärbtes Baumwoll-Cretonne-Gewebe, wobei der Anfang der Partie gegenüber dem Ende der Partie deutlich dunkler gefärbt ist. Der Affinitätsfaktor des rotfärbenden Farbstoffes aus Beispiel 2 in der Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (202) ist 1,21; bestimmt gemäss den Angaben in Beispiel 1.

Beispiel 3: Ein Gewebe aus laugiertem Zellwoll-Cretonne wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 82 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Flotte nachstehender Zusammensetzung:
0,5 g/l des gelbfärbenden Farbstoffes der Formel

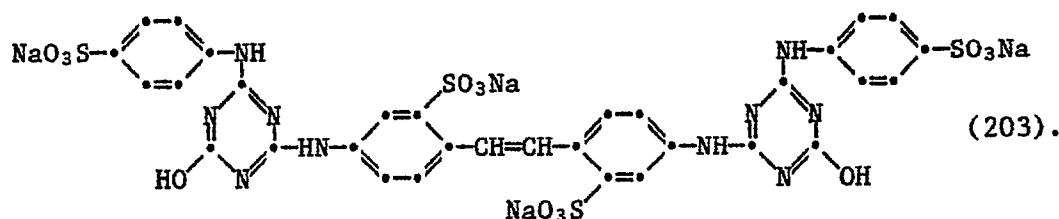


0,15 g/l des rotfärbenden Farbstoffes der Formel (102)

0,12 g/l des blaufärbenden Farbstoffes der Formel



10 10 g/l Natriumsulfat kalziniert,
10 g/l Natriumbikarbonat,
50 g/l Harnstoff
1 g/l Netzmittel und
15 7 g/l der Verbindung der Formel



25 Die Tauchzeit beträgt 4 Sekunden. Die Affinitätsfaktoren der oben angegebenen Farbstoffe in obiger Klotzflotte sind

für den gelbfärbenden Farbstoff: 1,02 bei $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$

für den rotfärbenden Farbstoff: 0,99 bei $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$

30 für den blaufärbenden Farbstoff: 1,00 bei $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$

gemäss den Angaben in Beispiel 1.

Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (203) beträgt 1,49 [$\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$], bestimmt gemäss Beispiel 1.

35 Nach dem Foulardieren wird die Zellwolle während einer Minute mit Sattedampf bei 101 bis 103° gedämpft.

Anschliessend wird wie in Beispiel 1 angegeben gespült, geseift, erneut gespült und getrocknet.

Man erhält ein endengleich in beigem Farbton gefärbtes Zellwoll-Cretonne-Gewebe mit guten Echtheiten.

40 Vergleichsbeispiel 3: Wenn man wie in Beispiel 3 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (203) verwendet, so erhält man ein endenungleich in beigem Farbton gefärbtes Zellwoll-Cretonne-Gewebe. Die Affinitätsfaktoren der verwendeten Farbstoffe in der Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (203) sind

für den gelbfärben Farbstoff: 1,13 bei $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$

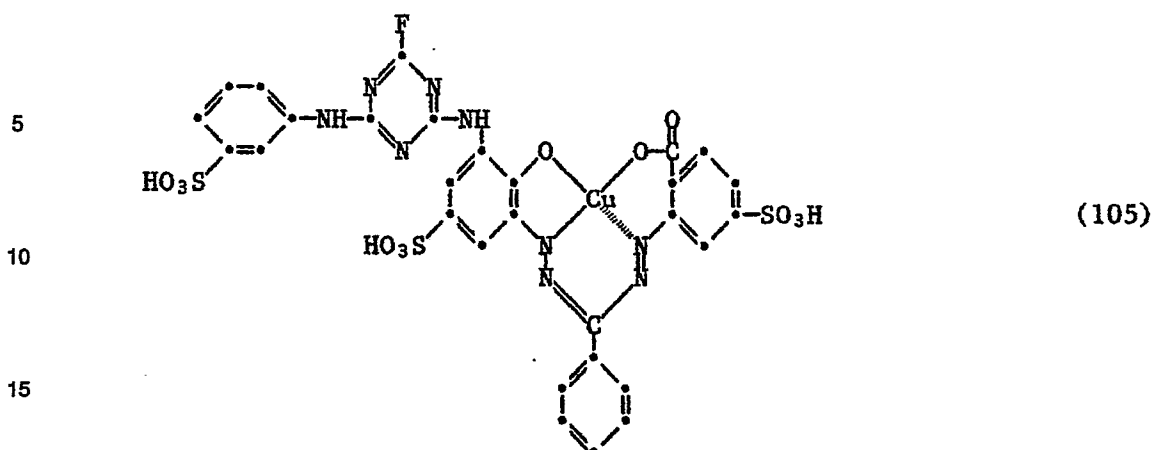
für den rotfärbenden Farbstoff: 1,11 bei $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$

45 für den blaufärbenden Farbstoff: 1,19 bei $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$

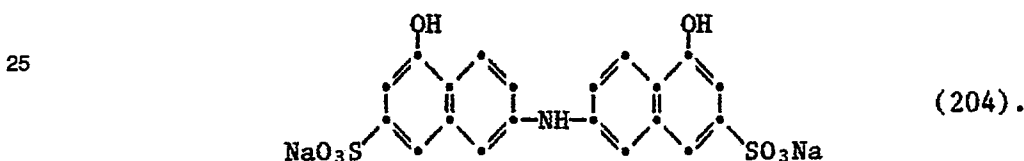
bestimmt gemäss den Angaben in Beispiel 1.

Beispiel 4: Ein gebleichtes, mercerisiertes Baumwollgewebe wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 70 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Flotte der nachstehenden Zusammensetzung:

50 0,6 g/l des blaufärbenden Farbstoffes der Formel



10 g/l Natriumchlorid,
1 g/l Netzmittel,
20 2 g/l Reduktionsschutzmittel (Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure)
7,5 g/l der Verbindung der Formel



30 Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor des oben angegebenen Farbstoffes in der obigen Flotte, bestimmt gemäss den Angaben in Beispiel 1 bei $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$, beträgt 1,02.

Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (204) beträgt 1,72 [$\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$], gemessen gemäss den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen.

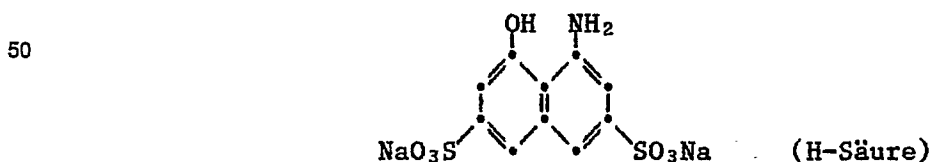
35 Nach dem Foulardieren wird das Baumwollgewebe während einer Minute auf der Hotflue getrocknet, foulardiert mit einer Flotte enthaltend 250 g/l NaCl und 10 ml/l 30 %-ige NaOH mit einem Abquetscheffekt von ca. 80 % und dann mit Satttdampf bei 101 bis 103° während einer Minute gedämpft.

Anschliessend wird wie in Beispiel 1 angegeben gespült, geseift, erneut gespült und dann getrocknet.

40 Man erhält ein endengleich in blauem Farbton gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften.

Vergleichsbeispiel 4/1: Wenn man wie in Beispiel 4 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (204) verwendet, so erhält man ein endenungleich in blauem Farbton gefärbtes Baumwollgewebe. Der Affinitätsfaktor des verwendeten Farbstoffes in der Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (204) ist 1,40.

45 Vergleichsbeispiel 4/2: Wenn man wie in Beispiel 4 angegeben verfährt, jedoch 0,3 g/l des Farbstoffes der Formel (105) und anstelle von 7,5 g/l der Verbindung der Formel (204) 3 g/l der Verbindung der Formel



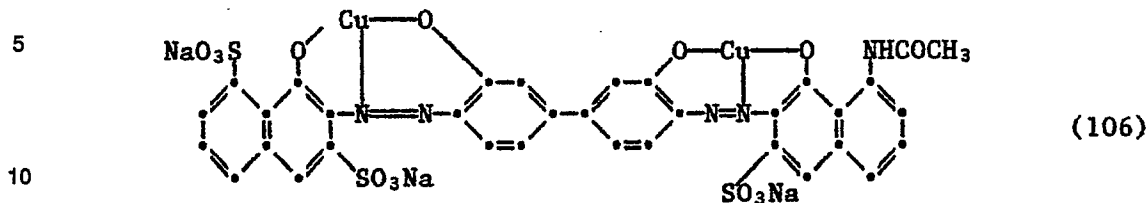
55 verwendet, bei einer Tauchzeit von 4 Sekunden, so ist der Affinitätsfaktor des oben angegebenen Farbstoffes in der obigen Färbeflotte 1,86 [$\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$]. Wird eine Klotzflotte ohne die oben angegebene H-Säure verwendet, so erhält man einen Affinitätsfaktor von 1,90 [$\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$].

Der Affinitätsfaktor von H-Säure in einer 10 g/l Na_2SO_4 enthaltenden Klotzflotte mit 0,3 g/l H-Säure beträgt: 1,00.

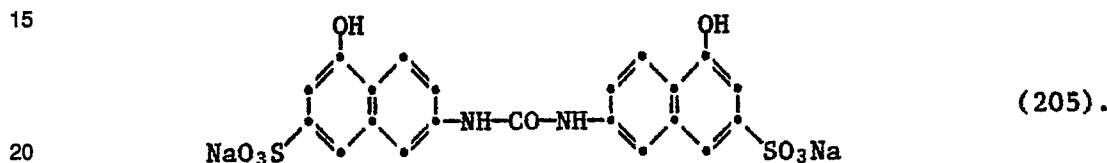
60 Eine in der Klotzflotte verwendete farblose, wasserlösliche, organische Verbindung mit dem Affinitätsfaktor 1,0 hat keinen Einfluss auf den Affinitätsfaktor des verwendeten Farbstoffes und damit wird die Endenungleichheit nicht verbessert.

65 Beispiel 5: Ein gebleichtes, mercerisiertes Baumwoll-Cretonne Gewebe wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 70 % Flottenaufnahme kontinuierlich imprägniert mit einer Flotte nachstehender

Zusammensetzung:
0,75 g/l des blaufärbenden Farbstoffes der Formel



1 g/l Netzmittel und
7 g/l der Verbindung der Formel



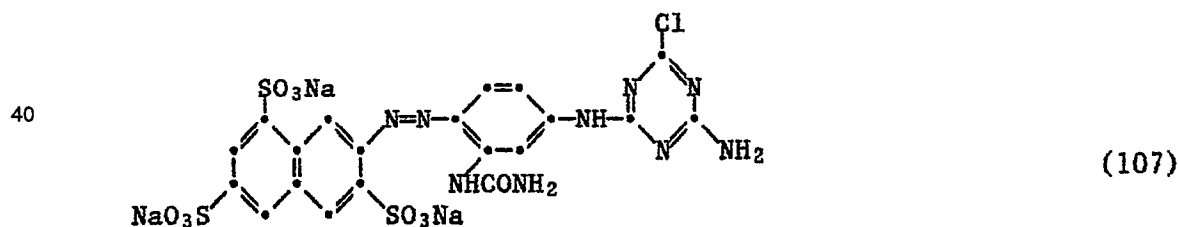
Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor des Farbstoffes beträgt 1,0 (bestimmt gemäss Beispiel 1 bei $\lambda_{\max} = 586$ nm). Die Warengeschwindigkeit beträgt 10 m/Minute. Anschliessend wird das Gewebe in einen kontinuierlichen Dämpfer mit Sattdampf von 101° bis 103° während 2 Minuten fixiert. Anschliessend wird das Gewebe mehrfach gespült und getrocknet. Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (205) beträgt 2,0 [$\lambda_{\max} = 370$ nm] bestimmt gemäss Beispiel 1.

Man erhält ein kontinuierlich in blauem Farbton gefärbtes Gewebe mit guten Echtheiten.

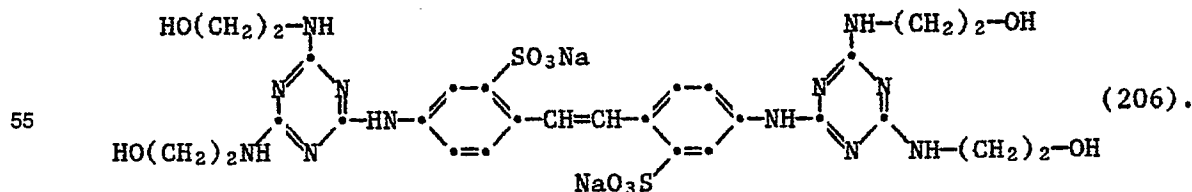
Vergleichsbeispiel 5: Wenn man wie in Beispiel 5 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (205) verwendet, erhält man ein endenungleich blau gefärbtes Gewebestück. Der Affinitätsfaktor des Farbstoffes ohne die Verbindung der Formel (205) in der Klotzflotte ist 1,11.

Beispiel 6: Ein Polyester/Baumwoll-Mischgewebe mit einem Polyesteranteil von 67 Gewichtsprozent wird auf dem Foulard mit einem Abquetscheffekt von 47 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Flotte der nachstehenden Zusammensetzung:

1,25 g/l des gelbfärbenden Farbstoffes der Formel



20 g/l Natriumkarbonat
50 g/l Harnstoff
1 g/l Netzmittel
7 g/l der Verbindung der Formel



Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor des oben angegebenen Farbstoffes in obiger Klotzflotte ist 1,04 ($\lambda_{\max} = 420$ nm).

Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (206) beträgt 1,39 [$\lambda_{\max} = 347$ nm] bestimmt gemäss Beispiel 1.

Das Polyester/Baumwoll-Mischgewebe wird anschliessend 1 Minute bei 100° getrocknet und dann bei 210° thermosoliert.

Man erhält nach dem in Beispiel 2 angegebenen Waschen, Seifen und Spülen sowie Trocknen ein gelb gefärbtes endengleiches Gewebestück.

Vergleichsbeispiel 6: Wenn man wie in Beispiel 6 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (206) verwendet, so erhält man ein endenungleich gelb gefärbtes Polyester/Baumwoll-Mischgewebe. Der Affinitätsfaktor des Farbstoffes ohne die Verbindung der Formel (206) in der Klotzflotte ist 1,24.

Beispiel 7: Gebleichtes, mercerisiertes Baumwoll-Trikot wird auf dem Foulard mit einem Abquetschefekt von 95 % Flottenaufnahme imprägniert mit einer Flotte nachstehender Zusammensetzung:

0,425 g/l des gelbfärbenden Farbstoffes der Formel (103)

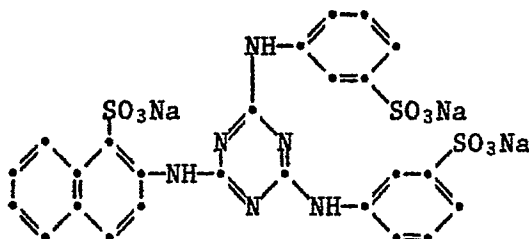
0,35 g/l des blaufärbenden Farbstoffes der Formel (105)

50 ml/l 30 %-iges Natronwasserglas

2 ml/l 30 %-ige Natronlauge

1 g/l Netzmittel

7 g/l der Verbindung der Formel



(207)

Die Tauchzeit beträgt 2 Sekunden. Der Affinitätsfaktor der Farbstoffe in der oben angegebenen Klotzflotte ist:

gelber Farbstoff: 1,05 λ_{\max} 425 nm

blauer Farbstoff: 1,07 λ_{\max} 625 nm

Der Affinitätsfaktor der Verbindung der Formel (207) beträgt 1,47 [λ_{\max} = 275] bestimmt gemäss Beispiel 1.

Anschliessend wird das Baumwoll-Trikot 6 Stunden bei Raumtemperatur unter Luftabschluss verweilen gelassen.

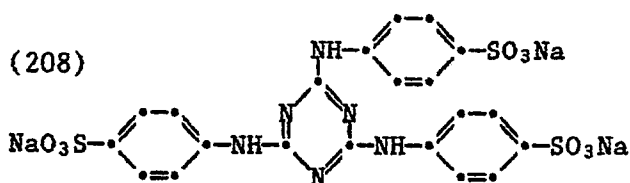
Man erhält ein endengleich grün gefärbtes Gewebestück mit guten Echtheiten.

Vergleichsbeispiel 7: Wenn man wie in Beispiel 7 angegeben vorgeht, jedoch eine Klotzflotte ohne die Verbindung der Formel (207) verwendet, so erhält man ein endenungleich grün gefärbtes Trikotstück. Der Affinitätsfaktor ohne die Verbindung der Formel (207) in der Klotzflotte ist:

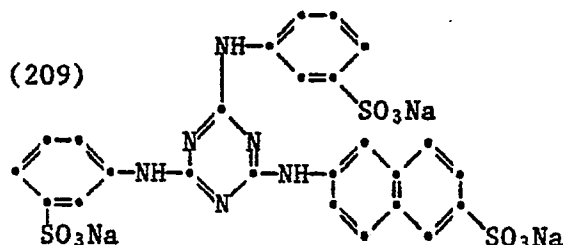
gelber Farbstoff: 1,19 λ_{\max} 425 nm

blauer Farbstoff: 1,25 λ_{\max} 625 nm

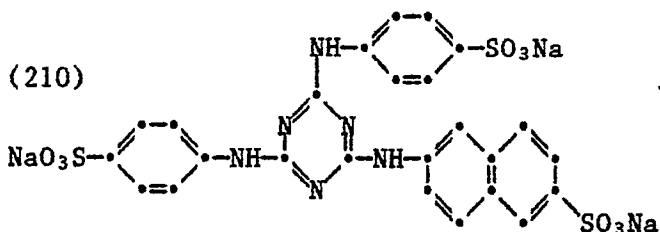
Wenn man wie in den Beispielen 1 bis 7 angegeben verfährt, jedoch anstelle der Verbindungen der Formeln (201) bis (207) in äquimolarer Menge eine der Verbindungen der Formel (13), (14), (16), (17) oder (18) in Form von Natriumsalz oder eine Melaminverbindung der Formel



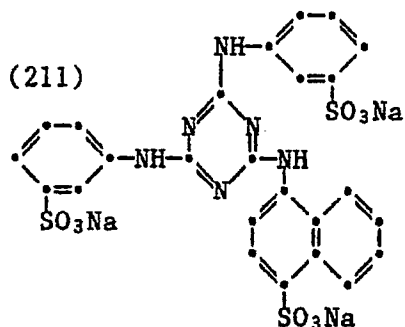
Affinitätsfaktor:
1,252 (λ_{\max} 284)



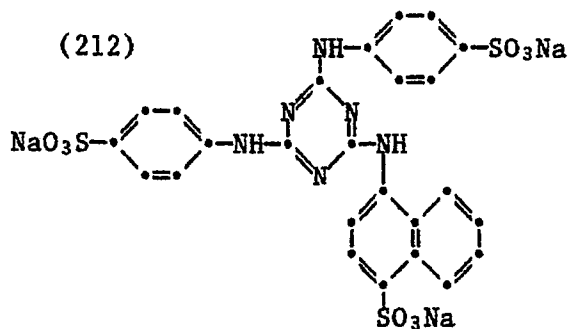
Affinitätsfaktor:
1,539 (λ_{\max} 267)



Affinitätsfaktor:
1,570 (λ_{\max} 270)



Affinitätsfaktor:
1,176 (λ_{\max} 268)
oder



Affinitätsfaktor:
1,191 (λ_{\max} 286)

verwendet, so erhält man ebenfalls endengleiche Ausfärbungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum endengleichen Färben von Cellulosefasern oder cellulosehaltigen Mischfasern mit Direkt- und/oder Reaktivfarbstoffen nach dem Foulardverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Flotte verwendet, enthaltend mindestens einen Direkt- oder Reaktivfarbstoff und mindestens eine wasserlösliche anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung mit einem Affinitäts-

faktor A für mercerisierte Baumwolle bei einer Konzentration von 0,2-0,3 Gramm pro Liter von 1,1 bis 4, wobei der Faktor A der Quotient der Konzentration der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung in einer farbstofffreien Flotte vor dem Imprägnieren zu der Konzentration der Verbindung in der farbstofffreien abgequetschten Flotte ist.

5 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Direkt- oder Reaktivfarbstoffe verwendet, die einen Affinitätsfaktor B für mercerisierte Baumwolle bei einer Konzentration von 0,1 Gramm pro Liter von mindestens 1,1 haben, wobei der Faktor B der Quotient der Konzentration des Farbstoffes in der ursprünglichen Flotte ohne Zusatz der farblosen organischen Verbindung zu der Konzentration des Farbstoffes in der abgequetschten Flotte ist.

10 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Flotte verwendet, worin die Konzentration des Farbstoffes zusammen mit der wasserlöslichen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung maximal 20 Gramm pro Liter ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Farbstoffes und der farblosen Verbindung zusammen maximal 10 Gramm pro Liter ist.

15 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Farbstoffes und der farblosen Verbindung zusammen 3 bis 8 Gramm pro Liter ist.

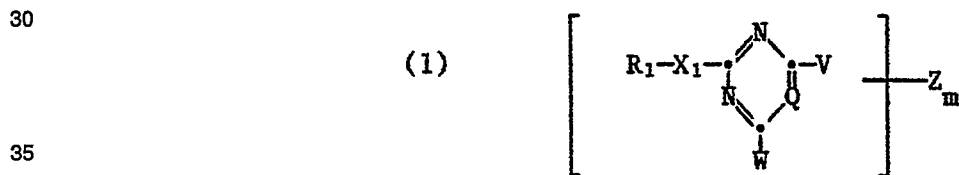
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Farbstoffes geringer als 5 Gramm pro Liter, insbesondere geringer als 3 Gramm pro Liter ist.

20 7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wasserlösliche anionische, faseraffine, farblose organische Verbindung mit einem Affinitätsfaktor A von 1,15 bis 2,5, insbesondere 1,2 bis 1,6 verwendet.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung (1) aus mindestens einem Direkt- oder Reaktivfarbstoff oder deren Mischung zusammen mit (2) mindestens einer wasserlöslichen anionischen, faseraffinen, farblosen organischen Verbindung verwendet, wobei der Affinitätsfaktor B für den Farbstoff in der Mischung 0,9 bis 1,15, insbesondere 0,95 bis 1,1 ist.

25 9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung

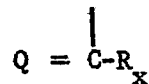
(a) eine Verbindung der Formel



35

worin

40



oder =N-

R_x Wasserstoff, Halogen, Cyan, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl,

45 V und W, unabhängig voneinander, je R₂-X₂, R₃-X₃, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder eine unsubstituierte oder durch einen C₁-C₄-Alkylrest mono- oder disubstituierte Aminogruppe, wobei der Alkylrest unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Sulfo oder Sulfato substituiert ist,

R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander, je einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

X₁, X₂ und X₃, unabhängig voneinander, je -O-, -S-, $\text{---}\text{N}\text{---}$ oder

50

R₄

-NH-CO-Phen-NH-

R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

Phen eine unsubstituierte oder substituierte Phenylengruppe,

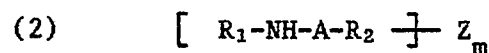
Z eine saure, wasserlöslichmachende Gruppe und

55

m 1 bis 6 bedeuten, oder

b) eine Verbindung der Formel

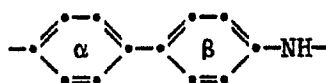
60



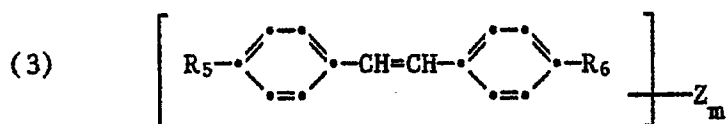
worin R₁, R₂, Z und m die angegebene Bedeutung haben,

A die direkte Bindung, -CO-, -CONH- oder

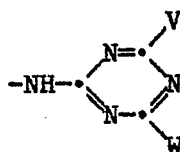
65



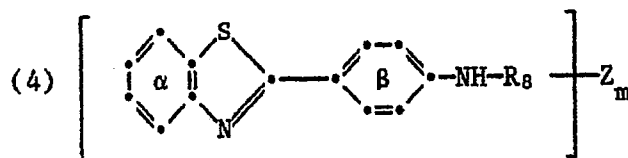
bedeutet und die Ringe α und β unsubstituiert oder substituiert sind, oder
(c) eine Verbindung der Formel



worin
 R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, je $-NH_2$, $-NH-CO-R_7$, $-NO_2$ oder



R_7 C_1 - C_8 -Alkyl oder Aryl bedeuten und
 V , W , Z und m die oben angegebene Bedeutung haben, oder
(d) eine Verbindung der Formel



worin
 R_8 Wasserstoff oder R_9-CO- und
 R_9 einen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten
die Ringe α und β unsubstituiert oder substituiert sind und Z und m die oben angegebene Bedeutung
haben, verwendet.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel
(1) verwendet, in der $Q = N=$ bedeutet.

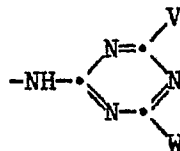
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung
der Formel (1) verwendet, in der $V = R_2-X_2-$ und $W = R_3-X_3-$ darstellen.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X_1 ,
 X_2 und X_3 je $-NH-$ bedeuten.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R_1 ,
 R_2 und R_3 je einen Arylrest bedeuten.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) V
Hydroxyl und $W = R_3-X_3-$ bedeutet.

15. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) R_5 und R_6 je den Tri-
azinylrest

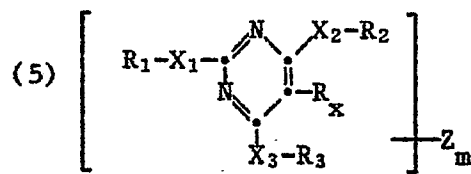


bedeuten.

16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in den entspre-
chenden Formeln $m = 1$ bis 4 ist.

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Z die Sulfonsäu-
regruppe bedeutet.

18. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Ver-
bindung eine Verbindung der Formel

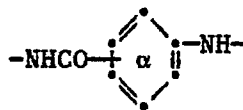


verwendet, worin

R_x Wasserstoff, Halogen, Cyan, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl

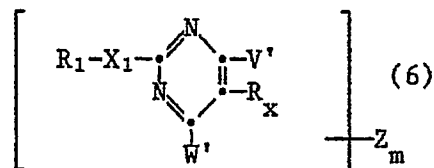
R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinyrest, der unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Amino, Mono- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, Phenylamino, $\text{C}_1\text{-C}_7$ -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkoxy-carbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

X_1 , X_2 und X_3 , unabhängig voneinander, je -O-, -S-, $-\text{N}-\text{R}_4$ oder



wobei R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl ist und der Benzring α unsubstituiert oder durch einen für R_1 angegebenen Substituenten substituiert ist, Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 6 bedeuten.

19. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel



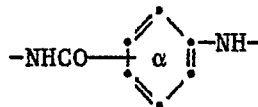
verwendet, worin

R_x Wasserstoff, Halogen, Cyan, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl,

V' und W' , unabhängig voneinander, je Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder eine unsubstituierte oder durch einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest mono- oder disubstituierte Aminogruppe, wobei der Alkylrest unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Sulfo oder Sulfato substituiert ist und V' auch den Rest $\text{R}_2\text{-X}_2$,

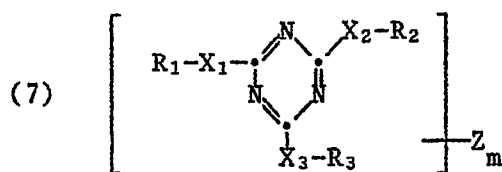
R_1 und R_2 unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinyrest, der unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Amino, Mono- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, Phenylamino, $\text{C}_1\text{-C}_7$ -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkoxy-carbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

X_1 und X_2 , unabhängig voneinander, je -O-, -S-, $-\text{N}-\text{R}_4$ oder



wobei R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl ist und der Benzring α unsubstituiert oder durch einen für R_1 angegebenen Substituenten substituiert ist, Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten.

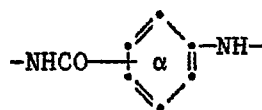
20. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel



verwendet, worin

R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinyrest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

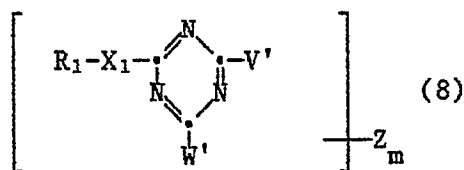
X_1 , X_2 und X_3 , unabhängig voneinander, je -O-, -S-, -N- R_4 oder



wobei R_4 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist und der Benzring α unsubstituiert oder durch einen für R_1 angegebenen Substituenten substituiert ist, Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 6 bedeuten.

21. Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Triazinverbindung der Formel (7) verwendet, worin X_1 , X_2 und X_3 jeweils -NH-, R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, je Phenyl oder Naphthyl, Z die Sulfonsäuregruppe und m 2 oder 3 bedeuten.

22. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel

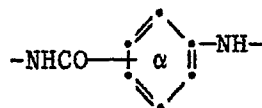


verwendet, worin

V' und W' , unabhängig voneinander, je Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder eine unsubstituierte oder durch einen C_1 - C_4 -Alkylrest mono- oder disubstituierte Aminogruppe, wobei der Alkylrest unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Sulfo oder Sulfato substituiert ist und V' auch den Rest R_2 - X_2 ,

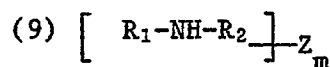
R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinyrest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

X_1 und X_2 , unabhängig voneinander, je -O-, -S-, -N- R_4 oder



wobei R_4 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist und der Benzring α unsubstituiert oder durch einen für R_1 angegebenen Substituenten substituiert ist, Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten.

23. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel

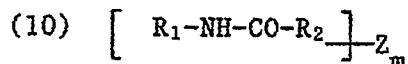


verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinylnest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten.

24. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel

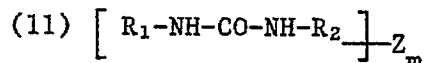


verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinylnest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten.

25. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel

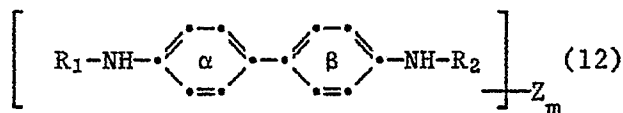


verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinylnest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten.

26. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als farblose organische Verbindung eine Verbindung der Formel



verwendet, worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je einen Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Stilbenyl- oder Chinolinylnest, der unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino, C_1 - C_7 -Acylamino, Carbamoyl, Ureido, Sulfamoyl, C_2 - C_5 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Sulfomethyl substituiert ist,

Z eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe und m 2 bis 4 bedeuten und die Benzringe α und β unsubstituiert oder durch einen für R_1 angegebenen Substituenten substituiert sind.

27. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen wasserlöslichen Reaktivfarbstoff der Formel

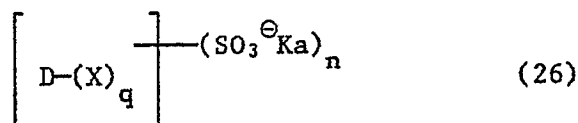
$D-(X)_q$ (25),

worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin- oder Stilbenreihe, X ein faserreaktiver Rest der aliphatischen, aromatischen oder hetero-cyclischen Reihe, der direkt oder über ein Brückenglied an den Rest D gebunden ist, und q = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 sind, verwendet.

28. Verfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens 2 oder 3 Reaktivfarbstoffe der Formel (25) verwendet.

29. Verfahren gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Trichromiefärben mindestens einen gelb- oder orangefärbenden Reaktivfarbstoff, mindestens einen rotfärbenden Reaktivfarbstoff und mindestens einen blaufärbenden Reaktivfarbstoff verwendet.

30. Verfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen wasserlöslichen Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin D den Rest eines Monoazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes bedeutet, Ka ein Kation und $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 sind, und X und q die in Anspruch 27 unter Formel (25) angegebenen Bedeutungen haben.

31. Verfahren gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen wasserlöslichen Reaktivfarbstoff der Formel (26) verwendet, worin X einen Rest der Formel



bedeutet, worin R Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl, Q_2 eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe ist, einen über einen Phenylendiaminrest gebundenen Difluorchlorpyrimidinylrest oder einen direkt oder über ein aromatisches oder aliphatisches Brückenglied gebundenen Vinylsulfonyl-, β -Sulfatoäthylsulfonyl-, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl-, β -Chloräthylsulfonyl- oder β -Acetoxyäthylsulfonylrest und Y' Fluor oder Chlor bedeuten.

32. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man reine Cellulosefasern färbt.

33. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyester/Cellulose-Mischfasern färbt.

34. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kontinuierlich färbt.

35. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Cellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen färbt und diese mit Dampf bei einer Temperatur von 100°C bis 150°C während 30 Sekunden bis 12 Minuten fixiert.

Claims

1. A process for the dyeing of cellulose fibres, or blend fibres that contain cellulose, with direct and/or reactive dyes by the pad dyeing process without incurring ending, which comprises using an aqueous liquor containing at least one direct and/or reactive dye and at least one water-soluble anionic, colourless organic compound with an affinity for the fibre expressed as an affinity factor A, at a concentration of 0.2 to 0.3 grams per litre, for mercerized cotton of 1.1 to 4, the factor A being the ratio of the concentration of the water-soluble, colourless organic compound with affinity for the fibre in a dye-free liquor, before impregnation, to the concentration of the compound in the dye-free squeezed-off liquor.

2. A process according to claim 1, which comprises the use of direct or reactive dyes which have an affinity factor B for mercerized cotton, at a concentration of 0.1 gram per litre, of at least 1.1, the factor B being the ratio of the concentration of dye in the original liquor without addition of the colourless organic compound to the concentration of dye in the squeezed-off liquor.

3. A process according to claim 1, which comprises the use of an aqueous liquor in which the concentration of dye, together with the water-soluble, colourless organic compound with affinity for the fibre is at most 20 grams per litre.

4. A process according to claim 3, wherein the concentration of dye and of colourless compound together is at most 10 grams per litre.

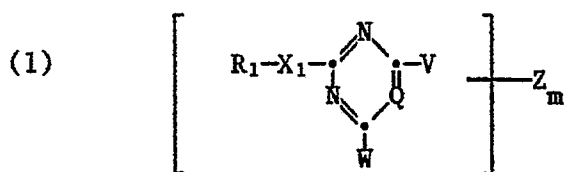
5. A process according to claim 4, wherein the concentration of dye and of colourless compound together is 3 to 8 grams per litre.

6. A process according to claim 1, wherein the concentration of dye is less than 5 grams per litre, in particular less than 3 grams per litre.

7. A process according to claim 1, wherein the water-soluble, anionic, colourless, organic compound used, having an affinity for the fibre, has an affinity factor A of 1.15 to 2.5, in particular 1.2 to 1.6.

8. A process according to claim 1, which comprises the use of a mixture (1) of at least one direct or reactive dye, or a mixture thereof together with (2) at least one water-soluble, anionic, organic compound with affinity for the fibre, the affinity factor B for the dye in the mixture being 0.9 to 1.15, in particular 0.95 to 1.1.

9. A process according to claim 1, wherein the colourless organic compound used is
(a) a compound of formula



in which

Q is $=C-R_x$ or $=N-$.

R_x is hydrogen, cyano, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkylsulfonyl,

V and W are each independently of the other R₂-X₂-, R₃-X₃-, hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, an unsubstituted amino group or an amino group which is monosubstituted or disubstituted by a C₁-C₄alkyl radical, the alkyl radical, the alkyl radical being unsubstituted or substituted by hydroxyl, cyano, sulfo or sulfato.

R₁, R₂ and R₃ are each independently of one another an aromatic or heteroaromatic radical,

X_1 , X_2 and X_3 are each independently of one another —O—, —S—,



, or —NH—CO—Phen—NH— ,

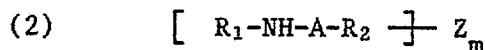
R₄ is hydrogen, C₁–C₄alkyl or phenyl,

Phen is an unsubstituted or substituted phenylene group,

Z is an acid water-solubilizing group, and

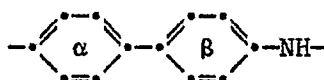
m is 1 to 6, or

(b) a compound of formula



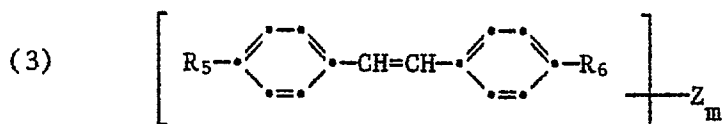
in which R_1 , R_2 , Z and m have the given meanings,

A is the direct bond, $-\text{CO}-$, $-\text{CONH}-$ or



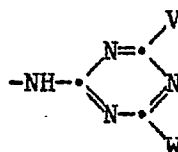
and the rings α and β are unsubstituted or substituted, or

(c) a compound of formula



in which

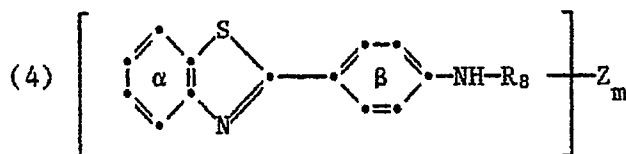
R₅ and R₆ are each independently of the other -NH₂, -NH-CO-R₇, -NO₂ or



R₇ is C₁–C₈alkyl or aryl, and

V, W, Z and m have the given meanings, or

(d) a compound of formula



in which

R₈ is hydrogen or R₉-CO-, and

R₉ is an aliphatic, aromatic or heterocyclic radical, the rings α and β are unsubstituted or substituted and

Z and m have the given meanings.

10. A process according to claim 9, wherein a compound of formula (1) in which Q is -N= is used.

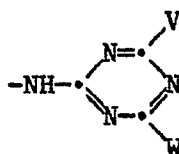
11. A process according to either of claims 9 and 10, wherein a compound of formula (1) in which V is R₂-X₂- and W is R₃-X₃- is used.

12. A process according to any one of claims 9 to 11, wherein in formula (1) X₁, X₂ and X₃ are each -NH-

13. A process according to any one of claims 9 to 12, wherein in formula (1) R₁, R₂ and R₃ are each an aryl radical.

14. A process according to either of claims 9 and 10, wherein in formula (1) V is hydroxyl and W is R₃-X₃-.

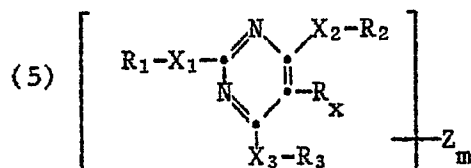
15. A process according to claim 9, wherein in formula (3) each of R₅ and R₆ is the triazinyl radical



16. A process according to any one of claims 9 to 15, wherein in the corresponding formulae m is 1 to 4.

17. A process according to any one of claims 9 to 16, wherein Z is the sulfonic acid group.

18. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



in which

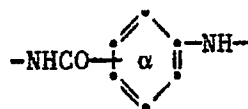
R_x is hydrogen, halogen, cyano, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkylsulfonyl,

R₁, R₂ and R₃ are each independently of one another a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenzyl or quinolonyl radical, each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, amino, mono-C₁-C₄alkylamino, di-C₁-C₄alkylamino, phenylamino, C₁-C₇acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₄alkylsulfonyl or sulfomethyl,

X₁, X₂ and X₃ are each independently of one another -O-, -S-



or

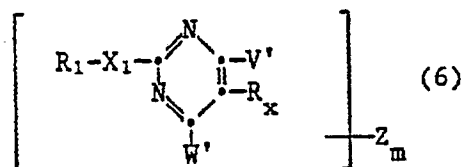


and

R₄ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl,

and the benzene ring α is unsubstituted or substituted by one of the substituents as indicated for R₁, Z is a carbonyl group or a sulfonic acid group and m is 2 to 6.

19. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



in which

R_x is hydrogen, halogen, cyano, C₁-C₄alkyl or C₁-C₄alkylsulfonyl,

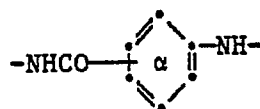
V' and W' are each independently of the other hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, or an unsubstituted amino group or an amino group which is monosubstituted or disubstituted by a C₁-C₄alkyl radical, the alkyl radical being unsubstituted or substituted by hydroxyl, cyano, sulfo or sulfato, and V' is also the radical R₂-X₂-

R₁ and R₂ are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkoxy, amino, mono-C₁-C₄alkylamino, di-C₁-C₄alkylamino, phenylamino, C₁-C₇acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₄alkylsulfonyl or sulfomethyl,

X₁ and X₂ are independently of the other -O-, -S-,

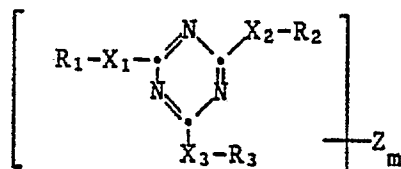


or



and R₄ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl and the benzene ring α is unsubstituted or substituted by one of the substituents as indicated for R₁, Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and m is 2 to 4.

20. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



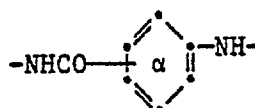
in which

R₁, R₂ and R₃ are each independently of one another a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl, halogen trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, amino, mono-C₁-C₄alkylamino, di-C₁-C₄alkylamino, phenylamino, C₁-C₇acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C₂-C₄alkylsulfonyl or sulfomethyl,

X₁, X₂ and X₃ are each independently of one another -O-, -S-,



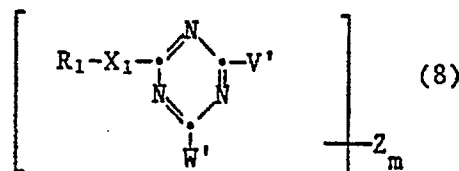
or



and R₄ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or phenyl and the benzene ring α is unsubstituted or substituted by one of the substituents as indicated for R₁, Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and m is 2 to 6.

21. A process according to claim 20, wherein a triazine compound of formula (7) is used in which X₁, X₂ and X₃ are each -NH-, R₁, R₂, R₃ are each independently of one another phenyl or naphthyl, Z is the sulfonic acid group and m is 2 or 3.

22. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of the formula



in which

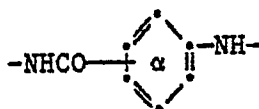
V' and W' are each independently of the other hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, or an unsubstituted amino group or an amino group which is monosubstituted or disubstituted by a C₁-C₄alkyl radical, the alkyl radical being unsubstituted or substituted by hydroxyl, cyano, sulfo or sulfato, and V' is also the radical R₂-X₂-

R_1 and R_2 are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 alkylamino, di- C_1 - C_4 alkylamino, phenylamino, phenylamino, C_1 - C_7 acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C_2 - C_5 alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 alkylsulfonyl or sulfomethyl,

X_1 and X_2 are each independently of the other $-O-$, $-S-$,



or



and R_4 is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl or phenyl and the benzene ring α is unsubstituted or substituted by one of the substituents as indicated for R_1 , Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and m is 2 to 4.

23. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



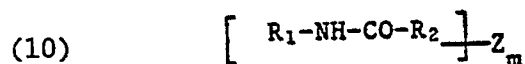
in which

R_1 and R_2 are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 alkylamino, di- C_1 - C_4 alkylamino, phenylamino, C_1 - C_7 acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C_2 - C_5 alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 alkylsulfonyl or sulfomethyl,

Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and

m is 2 to 4.

24. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



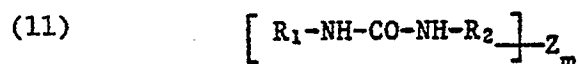
in which

R_1 and R_2 are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 alkylamino, di- C_1 - C_4 alkylamino, phenylamino, C_1 - C_7 acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C_2 - C_5 alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 alkylsulfonyl or sulfomethyl,

Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and

m is 2 to 4.

25. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula



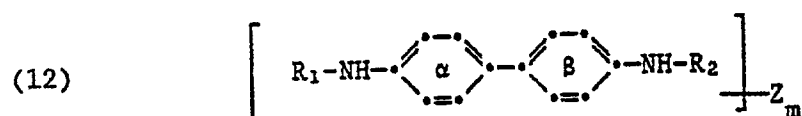
in which

R_1 and R_2 are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 alkylamino, di- C_1 - C_4 alkylamino, phenylamino, C_1 - C_7 acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C_2 - C_5 alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 alkylsulfonyl or sulfomethyl,

Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and

m is 2 to 4.

26. A process according to claim 9, wherein the colourless organic compound used is a compound of formula

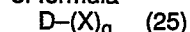


in which

R₁ and R₂ are each independently of the other a phenyl, biphenyl, naphthyl, stilbenyl or quinoliny radical, each unsubstituted or substituted by C₁-C₄alkyl, halogen, trifluoromethyl, nitro, cyano, hydroxyl, C₁-C₄alkoxy, amino, mono-C₁-C₄alkylamino, di-C₁-C₄alkylamino, phenylamino, C₁-C₇acylamino, carbamoyl, ureido, sulfamoyl, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₄alkylsulfonyl or sulfomethyl,

Z is a carboxyl group or a sulfonic acid group, and m is 2 to 4, and the benzene rings α and β are unsubstituted by one of the substituents as indicated for R₁.

27. A process according to claim 1, which comprises the use of at least one water-soluble reactive dye of formula

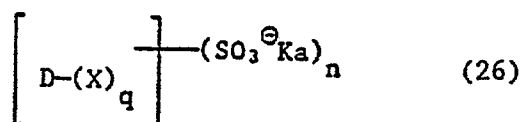


in which D is the radical of an organic dye of the monoazo, polyazo, metal complex azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, nitroaryl, dioxazine, phenazine or stilbene series, X is a fibre-reactive radical of the aliphatic, aromatic or heterocyclic series which is attached to the radical D directly or through a bridge member, and q is 1, 2, 3, 4, 5 or 6.

28. A process according to claim 27, wherein at least two or three reactive dyes of formula (25) are used.

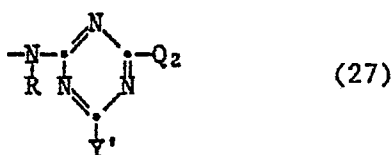
20. A process according to claim 28, wherein, for trichromatic dyeing, at least one yellow- or orange-dyeing reactive dye, at least one red-dyeing reactive dye and at least one blue-dyeing reactive dye are used.

30. A process according to claim 27, wherein at least one water-soluble reactive dye of formula



is used, in which D is the radical of a monoazo, disazo, metal complex azo, anthraquinone, formazan or dioxazine dye, Ka is a cation, n is 1, 2, 3, 4, 5 or 6 and X and q are as defined for formula (25) in claim 27.

31. A process according to claim 30, wherein at least one water-soluble reactive dye of formula (26) is used in which X is a radical of formula



in which R is hydrogen or C₁-C₄alkyl, Q₂ is an unsubstituted or substituted amino group, a difluorochloropyrimidinyl radical which is attached through a phenylenediamine radical, or is a vinylsulfonyl, β-sulfoethylsulfonyl, β-thiosulfatoethylsulfonyl, β-chloroethylsulfonyl or β-acetoxyethylsulfonyl radical which is attached directly or through an aromatic or aliphatic bridge member, and Y' is fluorine or chlorine.

32. A process according to claim 1, wherein pure cellulose fibres are dyed.

33. A process according to claim 1, wherein polyester/cellulose blend fibres are dyed.

34. A process according to claim 1, wherein dyeing is carried out continuously.

35. A process according to claim 1, wherein cellulose fibres are dyed with reactive dyes and these are fixed by means of steam at a temperature from 100°C to 150°C for 30 seconds to 12 minutes.

Revendications

1. Procédé pour la teinture à égalité de nuance d'un bout à l'autre de fibres cellulosiques ou de fibres mélangées contenant de la cellulose avec des colorants directs et/ou réactifs selon le procédé par foulardage, caractérisé par le fait que l'on utilise un bain aqueux contenant au moins un colorant direct et/ou réactif et au moins un composé organique incolore, soluble dans l'eau, anionique, présentant une affinité pour les fibres, ayant un facteur d'affinité A pour le coton mercerisé, pour une concentration de 0,2-0,3 gramme par litre, de 1,1 à 4, le facteur A étant le quotient de la concentration du composé organique incolore, soluble dans l'eau, présentant une affinité pour les fibres, dans un bain sans colorant avant l'imprégnation sur la concentration du composé dans le bain sans colorant après l'exprimage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise de colorants directs ou réactifs qui ont un facteur d'affinité B pour le coton mercerisé, pour une concentration de 0,1 gramme par litre, d'au moins 1,1, le facteur B étant le quotient de la concentration du colorant dans le bain d'origine sans addition du composé organique incolore sur la concentration du colorant dans le bain après exprimage.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un bain aqueux dans lequel la

concentration globale du colorant et du composé organique incolore, soluble dans l'eau, présentant une affinité pour les fibres, est d'au maximum 20 grammes par litre.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la concentration globale du colorant et du composé incolore s'élève au maximum à 10 grammes par litre.

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la concentration globale du colorant et du composé incolore s'élève à 3 à 8 grammes par litre.

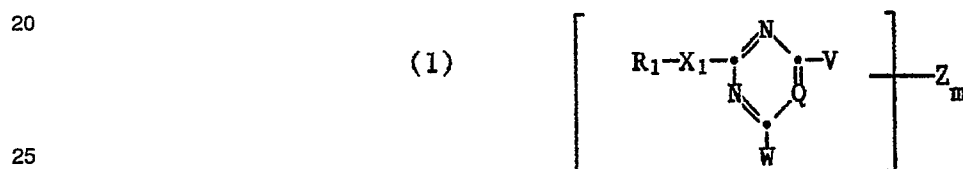
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration du colorant est inférieure à 5 grammes par litre, en particulier est inférieure à 3 grammes par litre.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un composé organique incolore, soluble dans l'eau, anionique, présentant une affinité pour les fibres, ayant un facteur d'affinité A compris entre 1,15 et 2,5, en particulier compris entre 1,2 et 1,6.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise un mélange comprenant (1) au moins un colorant direct ou réactif ou leur mélange en même temps que (2) au moins un composé organique incolore, soluble dans l'eau, anionique, présentant une affinité pour les fibres, le facteur d'affinité B pour le colorant dans le mélange étant compris entre 0,9 et 1,15, en particulier entre 0,95 et 1,1.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore

(a) un composé de formule



où
Q représente


$$ou = N -$$

35 Rx représente un hydrogène, un halogène, un cyano, un reste alkyle en C₁-C₄ ou un reste alkylsulfo-
nyle en C₁-C₄.

V et W représentent, indépendamment l'un de l'autre, R₂-X₂, R₃-X₃, un hydroxy, un reste alcoxy en C₁-C₄ ou un groupe amino non substitué ou bien mono- ou disubstitué par un reste alkyle en C₁-C₄, le reste alkyle étant non substitué ou à substituant(s) hydroxy, cyano, sulfo ou sulfato,

40 R₁, R₂, R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un reste aromatique ou hétéroaromatique.

X₁, X₂ et X₃ représentent, indépendamment les uns des autres, -O-, -S-,



ou -NH-CO-Phen-NH-

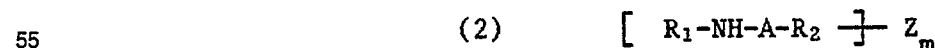
B₄ représente un hydrogène, un reste alkyle alkyle en C₁-C₄ ou un reste phényle,

Phen représente un groupe phénylène non substitué ou substitué,

50 Z représente un groupe acide, solubilisateur dans l'eau, et

m représente 1 à 6, ou bien

b) un composé de formule



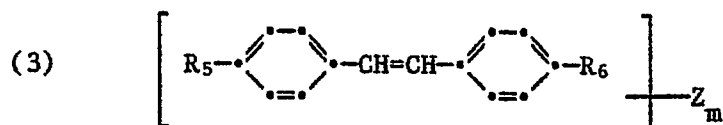
où R_1 , R_2 , Z et m ont la signification indiquée,

A représente la liaison directe, $-\text{CO}-$, $-\text{CONH}-$ ou



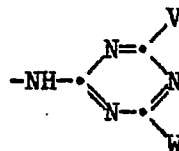
et les cycles α et β sont substitués ou bien

c) un composé de formule



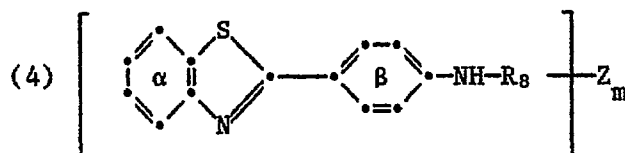
où

R₅ et R₆ représentent, indépendamment l'un de l'autre, -NH₂, -NH-CO-R₇, -NO₂ ou



R₇ représente un reste alkyle en C₁-C₈ ou un reste aryle et V, W, Z et m ont la signification indiquée ci-dessus, ou bien

d) un composé de formule



où

R₈ représente un hydrogène ou R₉-CO-

R₉ représente un aliphatique, aromatique ou hétérocyclique, les cycles α et β sont substitués ou non substitués et Z et m ont la signification indiquée ci-dessus.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise un composé de formule (1) où Q représente -N=.

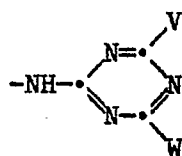
11. Procédé selon une des revendications 9 et 10, caractérisé par le fait que l'on utilise un composé de formule (1) où V représente R₂-X₂- et W représente R₃-X₃-.

12. Procédé selon une des revendications 9 à 11, caractérisé par le fait que, dans la formule (1), X₁, X₂ et X₃ représentent chacun -NH-.

13. Procédé selon une des revendications 9 à 12, caractérisé par le fait que, dans la formule (1), R₁, R₂ et R₃ représentent chacun un reste aryle.

14. Procédé selon une des revendications 9 à 10, caractérisé par le fait que, dans la formule (1), V représente un hydroxyle et W représente R₃-X₃-.

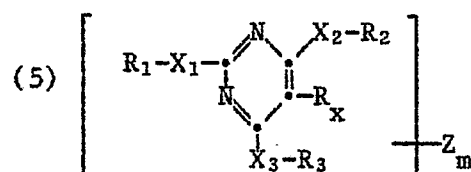
15. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que, dans la formule (3), R₅ et R₆ représentent chacun le reste triazinyne:



16. Procédé selon une des revendications 9 à 15, caractérisé par le fait que, dans les formules correspondantes, m est 1 à 4.

17. Procédé selon une des revendications 9 à 16, caractérisé par le fait que Z représente le groupe sulfonique.

18. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule



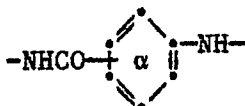
R_x représente un hydrogène, un halogène, un cyano, un reste alkyle en C₁-C₄ ou un reste alkylsulfonyle en C₁-C₄, R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui est non substitué ou à substituant(s) alkyle en C₁-C₄, halogène-

ne, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, monoalkylamino en C₁-C₄, dialkyl-C₁-C₄-amino, phénylamino, acylamino en C₁-C₇, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy-C₂-C₅-carbonyle, alkyl-C₁-C₄-sulfonyle ou sulfométhyle,

X₁, X₂ et X₃ représentent, indépendamment les uns des autres, -O-, -S-,

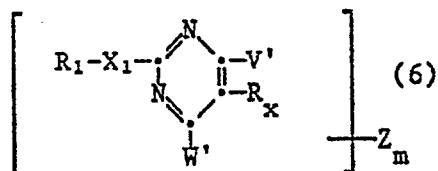


ou



où R₄ représente un hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄, ou le reste phényle et le cycle benzénique α n'est pas substitué ou est substitué par un des substituants indiqués pour R₁, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 6.

19. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule

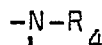


où R_x représente un hydrogène, un halogène, un cyano, un reste alkyle en C₁-C₄ ou un reste alkyl-C₁-C₄-sulfonyle,

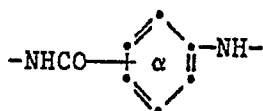
V' et W' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydroxy, un reste alcoxy en C₁-C₄ ou un groupe amino non substitué ou mono- ou disubstitué par un reste alkyle en C₁-C₄, le reste alkyle étant non substitué ou à substitué ou à substituant(s) hydroxy, cyano, sulfo ou sulfato, et V' représente aussi le reste R₂-X₂-,

R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C₁-C₄, halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, monoalkylamino en C₁-C₄, dialkyl-C₁-C₄-amino, phénylamino, acylamino en C₁-C₇, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy-C₂-C₅-carbonyle, alkyl-C₁-C₄-sulfonyle ou sulfométhyle,

X₁ et X₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, -O-, -S-,



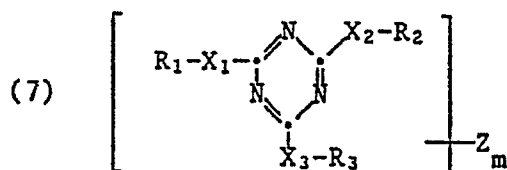
ou



où R₄ est un hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄ ou le reste phényle et le cycle benzénique α n'est pas substitué ou est substitué par un des substituants indiqués pour R₁,

Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4.

20. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule

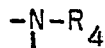


où R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou est à substituant(s) alkyle en C₁-C₄, halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, monoalkylamino en C₁-C₄, dialkyl-C₁-C₄-

amino, phénylamino, acyl-C₁-C₇-amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy-C₂-C₅-carbonyle, alkyl-C₁-C₄-sulfonyle ou sulfométhyle,

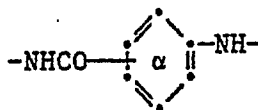
X_1 , X_2 et X_3 représentent, indépendamment les uns des autres, $-O-$, $-S-$,

5



ou

10

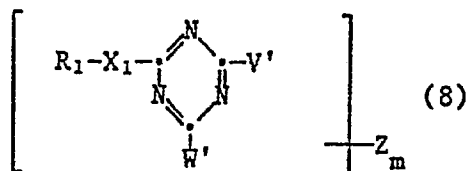


15 ou R₄ représente un hydrogène, un reste alkyle en C₁–C₄ ou le reste phényle et le cycle benzénique α n'est pas substitué ou est substitué par un des substituants indiqués pour R₁, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 6.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on utilise un composé triazinique de formule (7), où X_1 , X_2 et X_3 représentent chacun $-\text{NH}-$, R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, le reste phényle ou le reste naphthyle, Z représente le groupe sulfonique et m signifie 2 ou 3.

22. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule

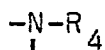
25



30 où V' et W' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydroxy, un reste alcoxy en C₁-C₄ ou un groupe amino non substitué ou mono- ou disubstitué par un reste alkyle en C₁-C₄, le reste alkyle n'étant pas substitué ou étant à substituant(s) hydroxy, cyano, sulfo ou sulfato et V' représente aussi le reste R₂-X₂-.

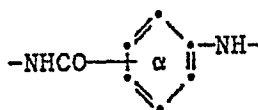
35 R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbé-
nyle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C₁-C₄, halogène, trifluo-
rométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, monoalkylamino en C₁-C₄, dialkyl-C₁-C₄-amino,
phénylamino, acyl-C₁-C₇-amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy-C₂-C₅-carbonyle, alkyl-
C₁-C₄-sulfonyle ou sulfométhyle.

40 X_1 et X_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, $-O-$, $-S-$,



OU

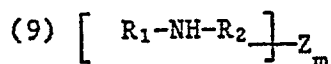
50



où R₄ représente un hydrogène, un reste alkyle en C₁–C₄ ou le reste phényle et le cycle benzénique α n'est pas substitué ou est substitué par un des substituants indiqués pour R₁, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4.

23. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule

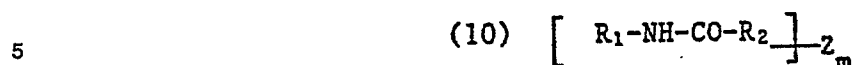
55



60 où R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbé-
nyle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C₁-C₄, halogène, trifluo-
rométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alkoxy en C₁-C₄, amino, monoalkylamino en C₁-C₄, dialkyl-C₁-C₄-amino,
phénylamino, acyl-C₁-C₇-amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy-C₂-C₅-carbonyle, alkyl-
C₁-C₄-sulfonyle ou sulfométhyle.

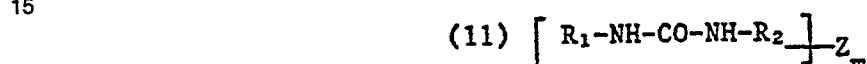
Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4.

24. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule



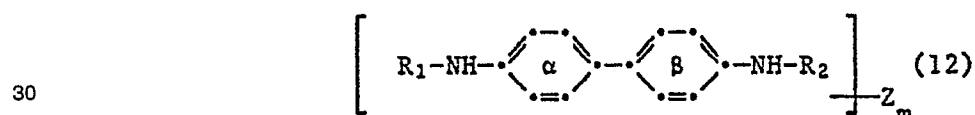
où R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C_1-C_4 , halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkylamino en C_1-C_4 , dialkyl- C_1-C_4 -amino, phénylamino, acyl- C_1-C_7 -amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy- C_2-C_5 -carbonyle, alkyl- C_1-C_4 -sulfonyle ou sulfométhyle, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4.

25. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule



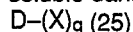
où R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre un reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C_1-C_4 , halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkylamino en C_1-C_4 , dialkyl- C_1-C_4 -amino, phénylamino, acyl- C_1-C_7 -amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy- C_2-C_5 -carbonyle, alkyl- C_1-C_4 -sulfonyle ou sulfométhyle, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4.

26. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique incolore un composé de formule



où R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, reste phényle, biphenylyle, naphtyle, stilbényle ou quinolinyle, qui n'est pas substitué ou qui est à substituant(s) alkyle en C_1-C_4 , halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, monoalkylamino en C_1-C_4 , dialkyl- C_1-C_4 -amino, phénylamino, acyl- C_1-C_7 -amino, carbamoyle, uréido, sulfamoyle, alcoxy- C_2-C_5 -carbonyle, alkyle- C_1-C_4 -sulfonyle ou sulfométhyle, Z représente un groupe carboxyle ou sulfonique et m représente 2 à 4, et les cycles benzéniques α et β ne sont pas substitués ou sont substitués par un des substituants indiqués pour R_1 .

27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins un colorant réactif soluble dans l'eau de formule

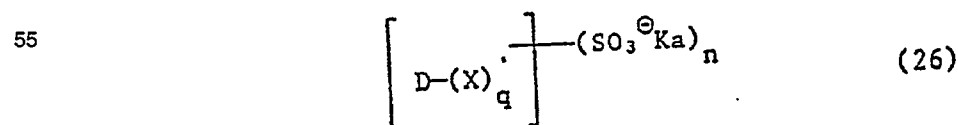


où D est le reste d'un colorant organique de la série monoazoïque, polyazoïque, azoïque à complexe métallique, anthraquinone, phthalocyanine formazan, azométhine, nitroaryle, dioxazine, phénazine ou stilbène, X est un reste réactif sur les fibres de la série aliphatique, aromatique ou hétérocyclique, qui est lié au reste D directement ou par un chaînon pontant, et $q = 1, 2, 3, 4, 5$ ou 6 .

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins 2 ou 3 colorants réactifs de formule (25).

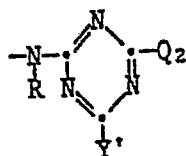
29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que l'on utilise pour la teinture en trichromie au moins un colorant en jaune ou en orange, au moins un colorant réactif colorant en rouge et au moins un colorant réactif colorant en bleu.

30. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins un colorant réactif soluble dans l'eau de formule



où D représente le reste d'un colorant monoazoïque, disazoïque, azoïque à complexe métallique, anthraquinone, formazan ou dioxazine, K_a représente un cation et $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ou 6 , et X et q ont les significations indiquées dans la revendication 27 sous la formule (25).

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins un colorant réactif soluble dans l'eau de formule (26), où X est un reste de formule



(27)

5

10

où R représente un hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄, Q₂ représente un groupe amino éventuellement substitué, un reste difluorochloropyrimidinyle lié par un reste phénylènediamine ou un reste vinylsulfonyle, β-sulfatoéthylsulfonyle, β-thiosulfatoéthylsulfonyle, β-chloréthylsulfonyle ou β-acétoxyéthylsulfonyle, lié par un chaînon pontant aromatique ou aliphatique, et Y' représente un fluor ou un chlore.

15

32. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on teint des fibres cellulosiques pures.

33. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on teint des fibres mélangées polyester/cellulose.

34. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on teint en continu.

35. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on teint les fibres cellulosiques avec des colorants réactifs et que l'on fixe ceux-ci à la vapeur à une température comprise entre 100°C und 150°C pendant 30 secondes à 12 minutes.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65