(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 580 091 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.11.95**

(51) Int. Cl.[6]: **D06P 1/649**, D06P 1/642, D06P 1/66, D06P 3/66, D06P 3/82

(21) Anmeldenummer: **93111452.4**

(22) Anmeldetag: **16.07.93**

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

(30) Priorität: **24.07.92 DE 4224441**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.01.94 Patentblatt 94/04

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.11.95 Patentblatt 95/45

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 009 199
EP-A- 0 546 476
FR-A- 2 226 504

JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Bd. 21, 1977, NEW YORK US Seiten 1933 - 1944 TRUMAN L. WARD & RUTH R. BENERITO 'Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons.'

'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band E4' , GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Schrell, Andreas, Dr.**
Gersthofer Strasse 13
D-65929 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Russ, Werner Hubert, Dr.**
Wingertstrasse 8a
D-65439 Flörsheim am Main (DE)
Erfinder: **Riehm, Thomas**
Südring 55
D-65795 Hattersheim am Main (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 580 091 B1

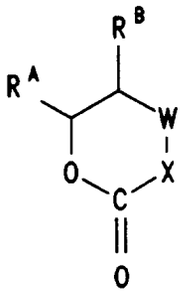
Beschreibung

Textilmaterialien, wie Gewebe, Gewirke oder Garne, die Cellulosefasern enthalten, können nach bekannten Verfahren mit anionischen Farbstoffen gefärbt werden. Allen Verfahren ist gemein, daß für die Fixierung des Farbstoffes auf der Faser, insbesondere beim Färben mit Reaktivfarbstoffen, Alkali und zur Erreichung akzeptabler Farbtiefen Salzzusätze notwendig sind. Insbesondere beim Färben mit faserreaktiven Farbstoffen wird die salzhaltige Farbstoffflotte zusätzlich mit inaktiven Farbstoffhydrolysaten, die im Verlaufe des Färbeprozesses in der stark alkalischen Farbstofflösung entstehen, belastet. Der Fixiervorgang ist daher nicht mehr vollständig, und die Abwässer des Färbeprozesses sind mit Hydrolysaten angereichert und dementsprechend gefärbt. Färbungen, die nach herkömmlichen Verfahren erhalten werden, unterliegen aus den oben aufgeführten Gründen aufwendigen Waschprozessen, zum einen, um überschüssiges Alkali zu entfernen, zum anderen, um das Fasermaterial von Farbstoffhydrolysaten zu befreien.

Es bestand deshalb bei der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zum Färben (einschließlich Bedrucken) von textilen Fasermaterialien zu finden, das nur mit einer möglichst geringen Menge an Elektrolytsalzen oder gänzlich ohne Elektrolytsalze und gleichzeitig mit nur einer geringen Menge an einem alkalisch wirkenden Agenz oder gänzlich ohne solch ein alkalisch wirkendes Mittel durchgeführt werden kann.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr gefunden, daß man in überraschender Weise mit anionischen Farbstoffen, insbesondere solchen mit faserreaktiven Gruppen, ohne oder nur mit geringfügiger Anwendung eines alkalisch wirkenden Mittels und von Elektrolytsalzen egale und farbstarke Färbungen mit guten Gebrauchsechtheiten erhält, wenn man als Textilmaterial ein Fasermaterial verwendet, das durch eine Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine hetero-cycloaliphatische, mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe enthaltende Verbindung ist, wobei diese Aminogruppen auch Bestandteil im Cyclus sein können und der Heteroanteil im Cyclus ein Kohlensäureester-Rest der Formel -O-CO-O- oder ein Carbaminsäure-Rest der Formel -O-CO-NH- ist.

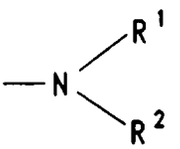
Solche zur Modifizierung von Fasermaterialien erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen sind beispielsweise Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1)



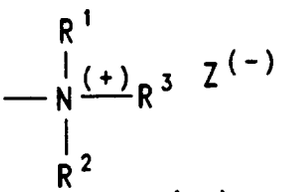
(1)

in welcher bedeuten:

R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (2) oder (3)



(2)



(3)

substituiert sein kann, in welchen

R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,

R^2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder

R^1 und R^2	zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylenrest von 5 bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylenresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe der Formel -NH- gebildeten gesättigten heterocyclischen Rest darstellen, wie beispielsweise den N-Piperazino-, N-Piperidino- oder N-Morpholino-Rest, und
$Z^{(-)}$	ein Anion bedeutet, wie beispielsweise das Chlorid-, Hydrogensulfat- oder Sulfatanion;
R^B	hat eine der für R^A angegebenen Bedeutungen;
W	ist eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel $-CHR^C-$, in welcher R^C eine der für R^A angegebene Bedeutungen besitzt;
X	ist eine Gruppe -O- oder -NH- .

Bevorzugt stellt nur einer der Reste R^A, R^B und R^C eine Alkylgruppe mit einer Gruppe der Formel (2) oder (3) dar.

Solche erfindungsgemäß verwendbaren hetero-cycloaliphatischen Verbindungen sind beispielsweise 2-Oxo-1,3-oxazolidin, 4-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 5-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 4-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-chlorid, 5-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-chlorid und 1-(Trimethylammonium-methyl)-ethylencarbonat-chlorid.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen können gemäß bekannten Verfahrensweisen hergestellt werden, wie sie zahlreich in der Literatur beschrieben sind (s. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band E4, Seiten 82-88 und 192ff.), so beispielsweise durch Umsetzung eines Alkandiols, das in der Seitenkette eine latente stickstoffhaltige funktionelle Gruppe aufweist, mit Phosgen in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9 zur Herstellung der hetero-cycloaliphatischen Carbonate oder beispielsweise durch Umsetzung von Aminoalkanolen mit Phosgen in wäßriger Lösung zu den hetero-cycloaliphatischen Carbaminsäureverbindungen (2-Oxo-1,3-oxazolidinen).

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthaltenden Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, vorzugsweise mit faserreaktiven Farbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Färbung unter Anwendung einer elektrolytarmen oder gänzlich elektrolytfreien und/oder alkaliarmen oder gänzlich alkalifreien Farbstofflösung (Färbeflotte, Druckpaste) und unter Verwendung eines mit einer der oben näher bezeichneten hetero-cycloaliphatischen Verbindung vorbehandelten und modifizierten Fasermaterials durchführt.

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

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

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

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Modifizierung eines Fasermaterials, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine hetero-cycloaliphatische Verbindung der oben bezeichneten Art in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 60 und 230 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 190 °C, auf ein Fasermaterial einwirken läßt.

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

Das erfindungsgemäße Verfahren der Modifizierung des Fasermaterials kann beispielsweise in der Weise durchgeführt werden, daß man das Fasermaterial mit einer erfindungsgemäß verwendbaren hetero-cycloaliphatischen Verbindung in alkalisch wäßriger Lösung in Kontakt bringt. Die Konzentration dieser Verbindung in der alkalischen wäßrigen Lösung liegt in der Regel zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%. Das alkalisch wirkende Mittel, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, ist in einer Konzentration zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%, gelöst. In der Regel besitzt die alkalische, wäßrige, die hetero-cycloaliphatische Verbindung enthaltende Lösung einen pH-Wert zwischen 10 und 14.

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

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

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

Nach Imprägnieren des Fasermaterials auf einem der oben angegebenen verschiedenen Wege, ausgenommen der Vorbehandlung nach einer Ausziehverfahrensweise, wird das imprägnierte Material getrocknet; in der Regel wird mit der Trocknung gleichzeitig die Fixierung der die Faser modifizierenden Verbindung durchgeführt, wobei man für die Trocknung und Fixierung eine Temperatur zwischen 100 und 230 °C, bevorzugt zwischen 120 und 190 °C, wählt. In der Regel erfolgt die Trocknung und gleichzeitige Fixierung durch Behandlung mittels Heißluft während 1 bis 5 Minuten. Die Fixierung der die Faser modifizierenden hetero-cycloaliphatischen Verbindung auf dem Fasermaterial kann durch einfaches Trocknen bei höheren Temperaturen erfolgen; so kann es zur Trocknung und zur Fixierung der modifizierenden Verbindung auf dem Fasermaterial in Trockenschränken aufgehängt und den erforderlichen höheren Temperaturen, wie bspw. 80 bis 105 °C, ausgesetzt werden.

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

Das erfindungsgemäße Färben solchermaßen modifizierter Fasermaterialien erfolgt analog bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben bzw. Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen textilen Farbstoffen, wie anionischen Farbstoffen, insbesondere faserreaktiven Farbstoffen, und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen, jedoch mit der erfindungsgemäßen Ausnahme, daß die Färbebäder, Klotzflotten und Druckpasten der erfindungsgemäßen Färbeverfahren alkalisch wirkende Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natronlauge und Wasserglas, gar nicht oder in nicht mehr wesentlicher Menge enthalten und daß zum weiteren der übliche Zusatz an Elektrolytsalzen, die insbesondere die Migration des Farbstoffes auf der Faser erhöhen sollen, nicht oder nur in geringem Maße, d.h. bis zu höchstens 10 g pro Liter Färbebad oder Färbeflotte, erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren erfolgt demgemäß innerhalb eines pH-Bereiches zwischen 4 und 8, vorzugsweise zwischen 4,5 und 7.

Färbeverfahren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer oder

kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach dem Klotz-Kaltverweil-Verfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren. Beim Ausziehverfahren kann man im üblichen Flottenverhältnis von 1:3 bis 1:20 arbeiten. Die Färbetemperatur kann zwischen 30 und 90 °C betragen, bevorzugt liegt sie bei einer Temperatur unterhalb 60 °C; wie sich aus der oben erwähnten erfindungsgemäßen Anwendung des Klotz-Kaltverweil-Verfahrens ergibt, ist das Färben auch vorteilhaft bei Raumtemperatur (10 bis 30 °C) möglich.

In dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren kann auf die Verwendung der üblichen, oftmals notwendigen Färbehilfsmittel, wie Tenside (Netzmittel), Thioharnstoff, Thiodiethylenglykol, Verdickungsmittel, Egalisierhilfsmittel, Hilfsmittel, die die Löslichkeit von Farbstoffen in den konzentrierten Klotzflotten verbessern, wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und gegebenenfalls alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäuren, und insbesondere Harnstoff, ganz oder zu einem erheblichen Anteil verzichtet werden. In der Regel kann man das erfindungsgemäße, modifizierte Fasermaterial lediglich unter Verwendung einer reinen wäßrigen Farbstofflösung färben, in der zusätzlich nur eine äußerst geringe Menge an Elektrolytsalzen (wie Natriumchlorid und Natriumsulfat), die als Stellmittel in den Farbstoffpulvern enthalten sind, gelöst sind.

Die vorliegende Erfindung kann auch vorteilhaft für einbadige Färbeverfahren zum Färben von Mischungen aus Cellulose- und Polyesterfasern Verwendung finden, wenn zusätzlich ein Dispersionsfarbstoff, der zum Färben von Polyesterfasermaterialien geeignet ist, mit einem Reaktivfarbstoff in das gemeinsame Färbebad eingesetzt wird. Da viele Dispersionsfarbstoffe insbesondere bei Anwendung höherer Temperaturen alkaliempfindlich sind, können sie beim einbadigen Färben von Cellulose-/Polyester-Mischfasermaterialien nicht verwendet werden, da die Anwendung der hohen Temperaturen im alkalihaltigen Bad bei der Färbung der Polyesterfaser durch den Dispersionsfarbstoff zur Schädigung des Dispersionsfarbstoffes führt. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es jedoch, alkalifrei zu färben, so daß in der wäßrigen, alkalifreien Färbeflotte zunächst bei niedriger Temperatur, wie beispielsweise bei einer Färbetemperatur zwischen 30 und 80 °C, der Reaktivfarbstoff, auf dem modifizierten Fasermaterial fixiert werden kann und anschließend die Polyesterfaser mit dem Dispersionsfarbstoff in üblicher Weise bei Temperaturen oberhalb 100 °C, wie beispielsweise zwischen 110 und 140 °C, gefärbt wird.

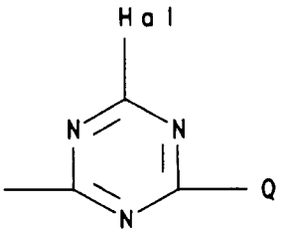
Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können außer der Klasse der faserreaktiven Farbstoffe der Klasse der Azo-Entwicklungsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Küpenfarbstoffe und der Säurefarbstoffe angehören, die beispielsweise Azofarbstoffe, Kupferkomplex-, Kobaltkomplex- und Chromkomplex-Azofarbstoffe, Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-, Kupferformazan- und Triphendioxazinfarbstoffe sein können. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben und dem Fachmann allseits geläufig.

Von den oben erwähnten, für das erfindungsgemäße Färbeverfahren verwendbaren Farbstoffen werden bevorzugt die faserreaktiven Farbstoffe eingesetzt. Faserreaktive Farbstoffe sind solche organischen Farbstoffe, die 1, 2, 3 oder 4 faserreaktive Reste der aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Reihe enthalten. Solche Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben. Die Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, wie beispielsweise der Klasse der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplex-Azo-, wie 1:1-Kupfer-, 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltkomplex-Monoazo- und -Disazo-Farbstoffe, weiterhin der Reihe der Anthrachinonfarbstoffe, Kupfer- und Kobaltphthalocyaninfarbstoffe, Kupferformazanfarbstoffe, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Triphendioxazin-, Phenazin- und Stilbenfarbstoffe. Unter faserreaktive Farbstoffen werden solche verstanden, die eine "faserreaktive" Gruppe besitzen, d.h. eine Gruppe, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen von Wolle und Seide oder mit den Amino- und eventuellen Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung covalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Der faserreaktive Rest kann direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden sein; vorzugsweise ist er direkt oder über eine gegebenenfalls monoalkylierte Aminogruppe, wie beispielsweise eine Gruppe der Formel -NH-, -N(CH_3)-, -N(C_2H_5)- oder -N(C_3H_7)-, oder über einen aliphatischen Rest, wie einen Methylen-, Ethylen- oder Propylen-Rest oder einen Alkylenrest von 2 bis 8 C-Atomen, der durch eine oder zwei Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen sein kann, oder über ein eine Aminogruppe enthaltendes Brückenglied, wie beispielsweise eine Phenylaminogruppe, an den Farbstoffrest gebunden. Faserreaktive Reste sind beispielsweise: Vinylsulfonyl, β-Chlorethylsulfonyl, β-Sulfatoethylsulfonyl, β-Acetoxy-ethylsulfonyl, β-Phosphatoethylsulfonyl, β-Thiosulfatoethylsulfonyl, N-Methyl-N-(β-sulfatoethylsulfonyl)-amino, Acryloyl, -CO-CCl = CH_2, -CO-CH = CH-Cl, -CO-CCl = CHCl, -CO-CCl = CH-CH_3, -CO-CBr = CH_2, -CO-CH = CH-Br, -CO-CBr = CH-CH_3, -CO-CCl = CH-COOH, -CO-CH = CCl-COOH, -CO-CBr = CH-COOH, -CO-CH = CBr-COOH, -CO-CCl = CCl-COOH, -CO-CBr = CBr-COOH, β-Chlor- oder β-Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methyl-

sulfonylpropionyl, 3-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-2-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-1-carbonyl oder -1-sulfonyl, β-(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl, α- oder β-Methylsulfonyl-acryloyl, Propionyl, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β-Chlorethylsulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonyl-butyryl, 5-(β-Chlorethyl-sulfonyl)-valeryl, 5-Vinylsulfonyl-valeryl, 6-(β-Chlorethyl-sulfonyl)-caproyl, 6-Vinylsulfonyl-caproyl, 4-Fluor-3-nitro-benzoyl, 4-Fluor-3-nitrophenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methylsulfonylbenzoyl, 4-Fluor-3-cyanbenzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-benzoyl, 2,4-Dichlortriazinyl-6, 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder 5-methylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2,5-Dichlor-4-methylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2-Fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5-Difluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-chlor-methyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-phenyl- oder -5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidinyl-4, 2,5-Bis-(methyl-sulfonyl)-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-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-ethyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,5,6-Tris-methylsulfonylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4, 2-Ethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-sulfo-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxypyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlorpyrimidinyl-4, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brompyrimidinyl-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-dichlor-pyrimidin-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 -6-sulfonyl, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl, 2,4,6-Trichlorchinazolin-7- oder -8-sulfonyl, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlor-pyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl oder -carbonyl, β-(4',5'-Dichlorpyridazinon-6'-yl-1')-propionyl, 3,6-Dichlorpyridazin-4-carbonyl oder -4-sulfonyl, 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, 2-Arylsulfonyl- oder 2-Alkylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl, 2-Chlorbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl oder -4- oder -5-sulfonyl; ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie 2-Trimethylammonium-4-phenylamino- und 4-(o, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- und 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-(2-Isopropyl-1,1-dimethyl)hydrazinium-4-phenylamino- und 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-N-Aminopyrrolidinium-, 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 4-Phenylamino- oder 4-(Sulfophenylamino)-triazinyl-6, die in 2-Stellung über eine Stickstoffbindung das 1,4-Bis-aza-bicyclo[2,2,2]-octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan quartär gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-amino-triazinyl-6 sowie entsprechende 2-Oniumtriazinyl-6-Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino, wie Methylamino, Ethylamino oder β-Hydroxy-ethylamino, oder Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, oder Aryloxy,

wie Phenoxy oder Sulfophenoxy, substituiert sind.

Besonders interessante faserreaktive Reste sind Fluor- und Chlor-1,3,5-triazinreste der Formel (4)



(4)

in welcher Hal Chlor oder Fluor ist und Q eine Amino-, Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Cycloalkylamino-, N,N-Dicycloalkylamino-, Aralkylamino-, Arylamino-, N-Alkyl-N-cyclohexylamino-, N-Alkyl-N-arylaminogruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die einen heterocyclischen Rest enthält, welcher einen weiteren ankondensierten carbocyclischen Ring aufweisen kann, oder Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, sowie Hydrazino- und Semicarbazidogruppen, wobei die genannten Alkylreste geradkettig oder verzweigt und niedrigmolekular und höhermolekular sein können, bevorzugt solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind. Als Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste kommen insbesondere Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenethyl-, Phenyl- und Naphthylreste in Frage; heterocyclische Reste sind vor allem Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Benzthiazol- und Benzoxazolreste. Als Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, kommen vorzugsweise Reste von sechsgliedrigen N-heterocyclischen Verbindungen in Betracht, die als weitere Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten können. Die oben genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste, die heterocyclischen Reste sowie die N-heterocyclischen Ringe können zusätzlich substituiert sein, z.B. durch Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylamino oder Benzoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Als Beispiele für derartige Aminogruppen seien genannt: $-NH_2$, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Hexylamino, β-Methoxyethylamino, γ-Methoxypropylamino, β-Ethoxyethylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, β-Chlorethylamino, β-Cyanethylamino, γ-Cyanpropylamino, β-Carboxyethylamino, Sulfomethylamino, β-Sulfoethylamino, β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, γ-Hydroxypropylamino, Benzylamino, Phenethylamino, Cyclohexylamino, Phenylamino, Toluidino, Xylidino, Chloranilino, Anisidino, Phenetidino, N-Methyl-N-phenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-β-Hydroxyethyl-N-phenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfoanilino, 2,5-Disulfoanilino, 4-Sulfomethylanilino, N-Sulfomethylanilino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-Carboxy-5-sulfophenylamino, 2-Carboxy-4-sulfophenylamino, 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino, 3,6-Disulfonaphthyl-(1)-amino, 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino, 4,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino, 1-Sulfonaphthyl-(2)-amino, 1,5-Disulfonaphthyl-(2)-amino, 6-Sulfonaphthyl-(2)-amino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, Hydrazino und Semicarbazido.

Weiterhin kann Q ein Aminorest der allgemeinen Formel $-NR^{10}R^{11}$ sein, in welcher R^{10} Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl oder Ethyl, ist und R^{11} Phenyl bedeutet, das durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe direkt oder über eine Methylamino-, Ethylamino-, Methylen-, Ethylen- oder Propylengruppe substituiert ist und das noch durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Chlor, Carboxy und Sulfo substituiert sein kann, oder R^{11} Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen ist, wie Ethyl oder n-Propyl, das durch eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe substituiert ist, oder Alkylenphenyl mit einem Alkylenrest von 1 bis 4 C-Atomen ist, dessen Phenyl durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe substituiert ist, oder in welcher R^{10} und R^{11} beide Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und n-Propyl, sind, die durch eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe substituiert sind, oder in welcher R^{10} und R^{11} beide Alkylen von 3 bis 8 C-Atomen bedeuten, die durch 1 oder 2 Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen sind und an die endständig eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe gebunden ist.

Faserreaktive Gruppen der Vinylsulfonreihe sind solche der allgemeinen Formel $-SO_2-Y$, in welcher Y Vinyl bedeutet oder Ethyl ist, das in β-Stellung durch einen alkalisch eliminierbaren Substituenten substituiert ist, wie beispielsweise durch Chlor, Sulfato, Phosphato, Thiosulfato, Acetyloxy, Sulfobenzoyloxy und Dimethylamino.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen Färbungen der modifizierten Cellulosefasermaterialien benötigen nach der Entnahme aus dem Färbebad bzw. nach Beendigung der Fixierung des Farbstoffes auf

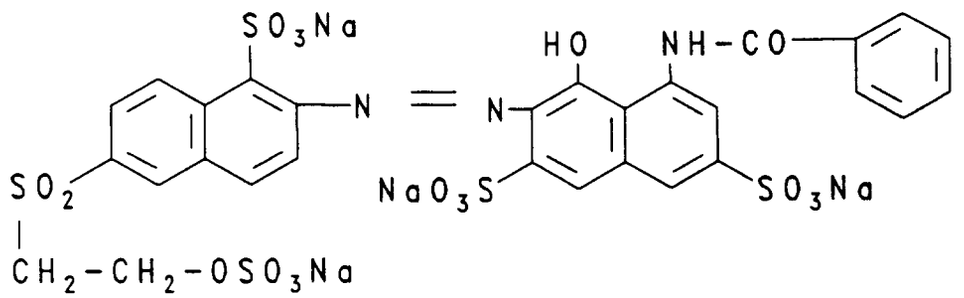
dem Substrat keine weitere Nachbehandlung, insbesondere keinen aufwendigen Nachbehandlungsprozeß unter Einbeziehung einer Wäsche. In der Regel genügt ein übliches ein- oder mehrmaliges Spülen des gefärbten Substrates mit warmem oder heißem und gegebenenfalls kaltem Wasser, das gegebenenfalls ein nichtionogenes Netzmittel enthalten kann. Eine Kochendbehandlung des gefärbten Substrates mit einer Waschlösung zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften ist nicht erforderlich.

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

Beispiel 1

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 20 bis 25 °C warmen wäßrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 50 Teilen 2-Oxo-1,3-oxazolidin in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 75 % imprägniert. Anschließend wird das Material während 45 Sekunden mit Heißluft von 180 °C behandelt, wobei sowohl die Trocknung als auch die Fixierung der Oxazolidinonverbindung auf dem Gewebe erfolgt. Anschließend wird das Material in kaltem und 60 °C heißem Wasser und gegebenenfalls in einem essigsäurehaltigen wäßrigen Bad behandelt, bis restliches Alkali aus dem Gewebe entfernt ist.

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird analog einem üblichen Ausziehfärbeverfahren gefärbt: 100 Teile des modifizierten Gewebes werden in 2000 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung gegeben, die 2 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers des bekannten Farbstoffes der Formel

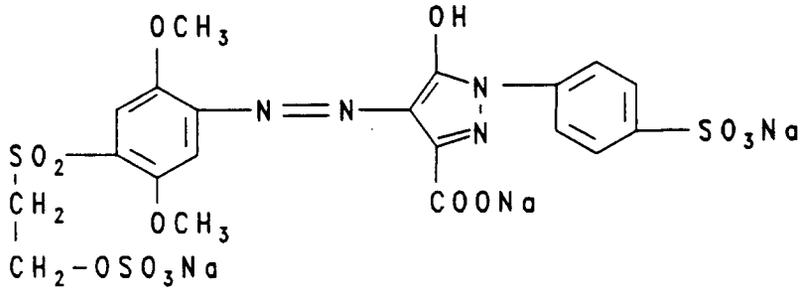


(d.h. 1 Teil dieses Farbstoffes und 1 Teil des Elektrolyts) gelöst enthält; das Färbebad wird innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C geheizt, und der Färbeprozess wird bei dieser Temperatur 60 Minuten weitergeführt. Anschließend wird das gefärbte Gewebe mit kaltem und mit heißem Wasser gespült, wobei das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

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

Beispiel 2

Ein gemäß Beispiel 1a) erfindungsgemäß modifiziertes Baumwollgewebe wird nach einem üblichen Klotz-Verweil-Färbeverfahren gefärbt. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des bekannten Farbstoffes der Formel



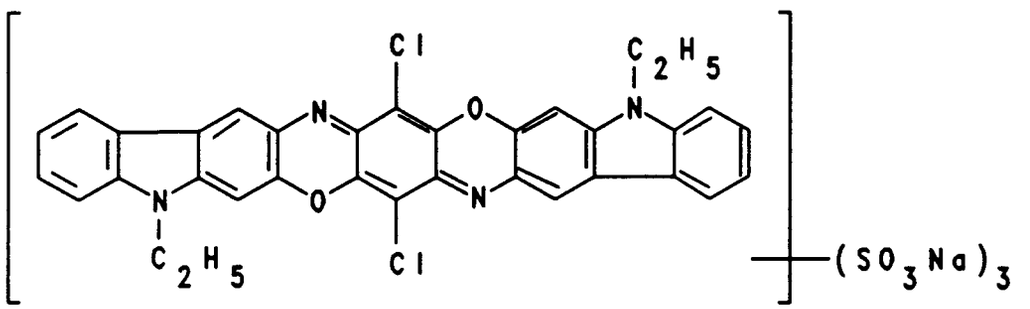
100 Teile Harnstoff und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25 °C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie gehüllt und während vier Stunden bei 40 bis 50 °C liegen lassen und danach mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Netzmittel enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

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

Beispiel 3

a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 37,5 Teilen Natriumhydroxid und 75 Teilen 2-Oxo-1,3-oxazolidin in 1000 Teilen Wasser bei einer Temperatur zwischen 25 und 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 85 % imprägniert und anschließend zur Fixierung der Oxazolidinonverbindung auf dem Fasermaterial etwa 2,5 Minuten mit Heißluft von 150 °C behandelt, wobei gleichzeitig die Trocknung des imprägnierten Gewebes erfolgt. Das modifizierte Material wird anschließend durch Behandlung mit kaltem und 60 °C heißem Wasser von überschüssigem Alkali befreit.

b) Das modifizierte, getrocknete Gewebe wird in einem üblichen Ausziehverfahren gefärbt. Hierzu gibt man 10 Teile dieses Materials in 200 Vol.-Teile einer wäßrigen Farbstofflösung, die 0,2 Teile des Farbstoffes der Formel



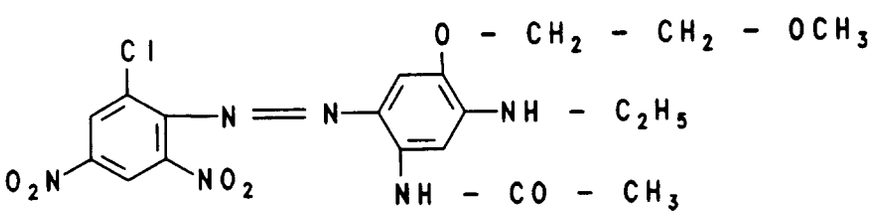
(bekannt aus Colour Index unter C.I. Nr. 51 320) gelöst enthält. Die Färbung erfolgt während 60 Minuten bei 80 °C. Das gefärbte Gewebe wird anschließend mit kaltem und mit heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches nichtionogenes Tensid enthalten kann, gespült, danach gegebenenfalls nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält eine tiefblaue Färbung mit den für diesen Farbstoff üblichen, guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 4

a) 10 Teile eines Polyester/Baumwoll-Mischgewebes werden mit einer wäßrigen Lösung, die 75 Teile 2-Oxo-1,3-oxazolidin und 37,5 Teile Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser gelöst enthält, mit einer Flottenaufnahme von 80%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, geklotzt. Das imprägnierte Gewebe wird anschließend einer Thermofixierung bei 180 °C für 30 Sekunden ausgesetzt, danach gründlich mit kaltem und 60 °C heißem Wasser, dem ein nicht-ionogenes Netzmittel zugesetzt werden kann, gewa-

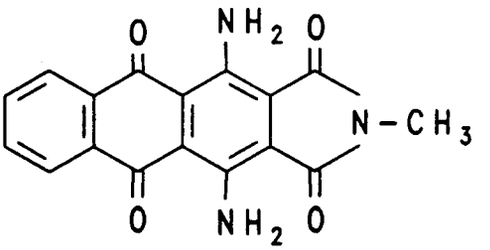
schen und nochmals mit kaltem Wasser gespült.
b) Das modifizierte Material wird in eine HT-Färbeapparatur eingelegt und bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einer wäßrigen Färbeflotte, die, bezogen auf das Gewicht der trockenen Ware, 0,1 Teile des aus Beispiel 1 der europäischen Patentschrift Nr.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



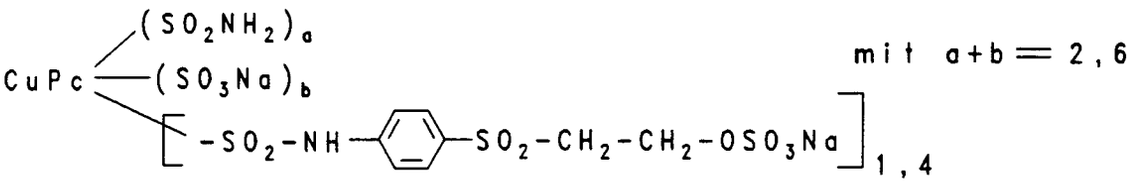
enthält, zunächst während 30 Minuten bei 60 °C und anschließend nochmals 30 Minuten bei 130 °C behandelt. Das gefärbte Gewebe wird anschließend in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine tiefblaue Färbung auf beiden Faseranteilen mit guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 5

Man verfährt gemäß der Verfahrensweise des Beispieles 4 zur Herstellung einer Färbung eines Polyester/Baumwollmischgewebes, jedoch unter Verwendung des aus der japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Sho-54-69139 bekannten Dispersionsfarbstoffes der Formel



und unter Verwendung des aus Beispiel 3 der deutschen Auslegeschrift Nr. 28 35 035 bekannten faserreaktiven Kupferphthalocyaninfarbstoffes der Formel

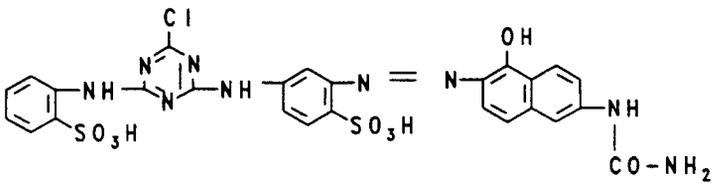
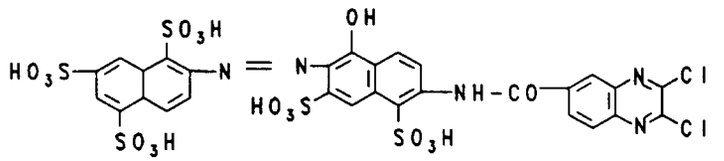
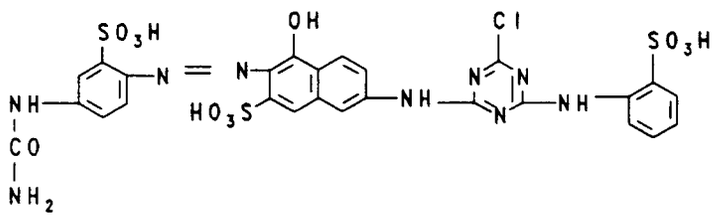
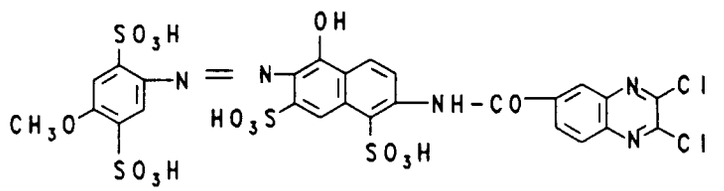


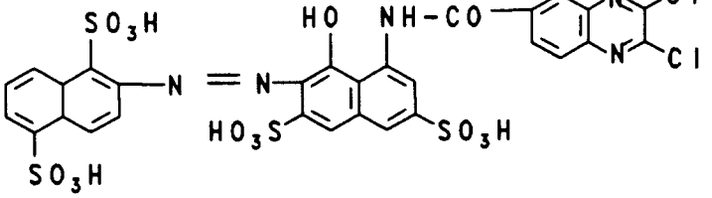
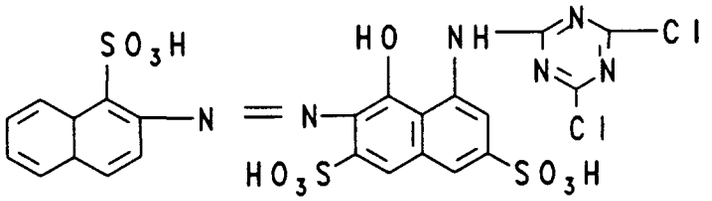
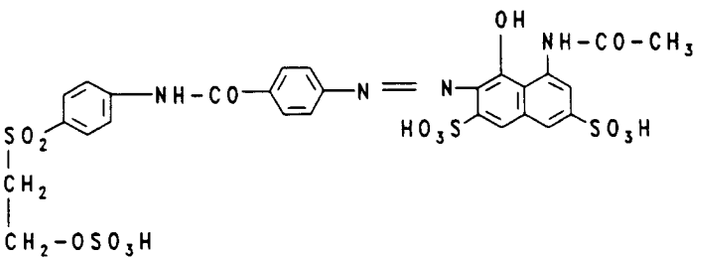
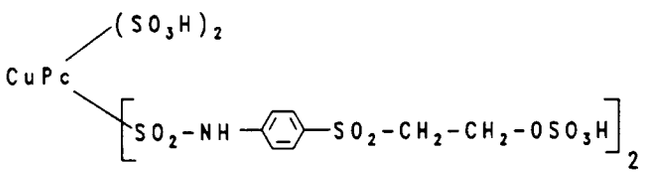
und erhält nach der üblichen Fertigstellung ein lebhaft blau gefärbtes Mischgewebe von hoher Egalität der Färbung und mit hohen Gebrauchsechtheiten.

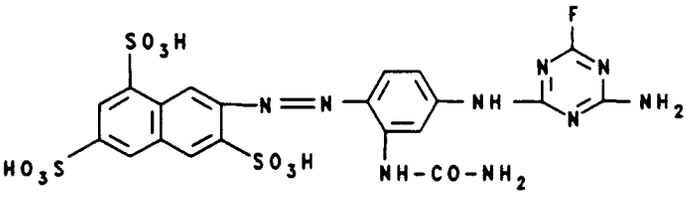
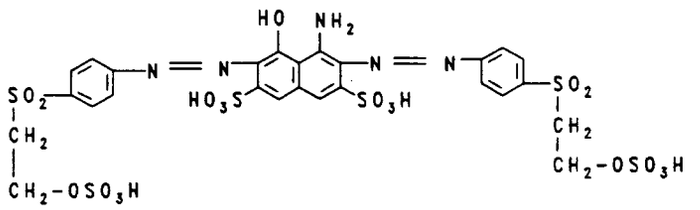
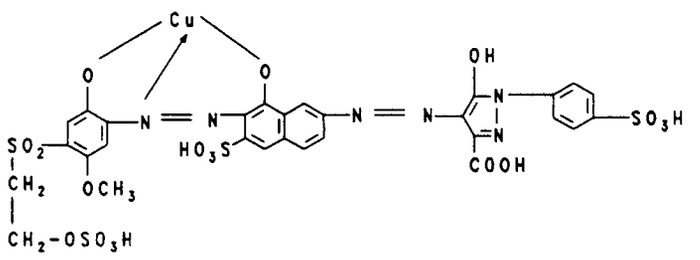
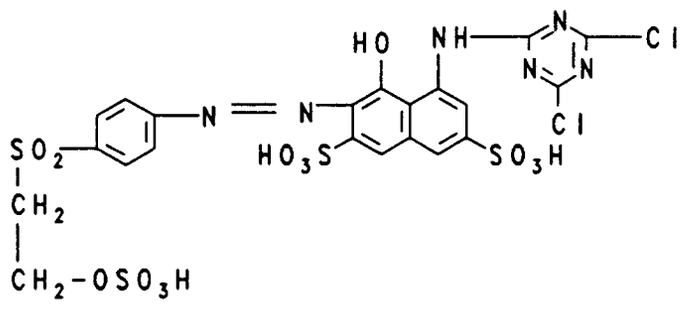
Beispiele 6 bis 17

Zur Herstellung weiterer Färbungen kann man von einem erfindungsgemäß modifizierten Cellulosefasermaterial ausgehen, wie beispielsweise von einem gemäß den obigen Ausführungsbeispielen modifizierten Cellulosefasermaterial, und dieses nach einer der üblichen Färbeweisen, wie Druckverfahren, Ausziehver-

fahren oder Klotzverfahren, beispielsweise analog einer der in den obigen Ausführungsbeispielen beschriebenen Färbeweisen, unter Anwendung eines der in den nachfolgenden Tabellenbeispielen angegebenen, bekannten Farbstoffe in erfindungsgemäßer Weise, d.h. ohne Verwendung eines Alkalis und ohne oder lediglich mit sehr geringfügiger Verwendung eines Elektrolyts, einem Färbeprozeß unterwerfen, wobei das eingesetzte Material auch ein modifiziertes Cellulosefasermaterial im Gemisch mit einem Polyesterfasermaterial sein kann. Man erhält, hier bezogen auf das Cellulosefasermaterial, farbstarke, klare Färbungen und Drucke mit den in den jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Farbton und den für den jeweiligen Farbstoff guten Echtheitseigenschaften.

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
6		orange
7		orange
8		scharlach
9		scharlach

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
10		rot
11		rot
12		rot
13	 CuPc = Kupferphthalocyanin	türkis

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
14		gelb
15		marineblau
16		anthrazit
17		rot

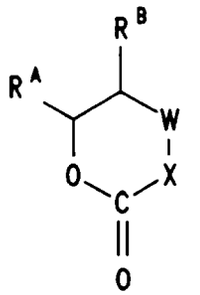
Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthaltenden Fasermaterialien mit wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbung unter Anwen-

dung elektrolytarmer oder gänzliche elektrolytfreier und/oder alkaliarmer oder gänzlich alkalifreier Farbstofflösungen (Färbeflotten, Druckpasten) und unter Verwendung eines Fasermaterials durchführt, das mittels einer Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine hetero-cycloaliphtische, mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe enthaltende Verbindung ist, wobei diese Aminogruppen auch Bestandteil im Cyclus sein können und der Heteroanteil im Cyclus ein Kohlensäureester-Rest der Formel -O-CO-O- oder eine Carbaminsäure-Rest der Formel -O-CO-NH- ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine faserreaktive Gruppe enthält.

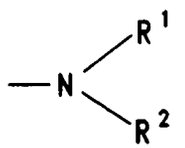
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher die Faser modifiziert wurde, eine Verbindung der allgemeinen Formel (1)



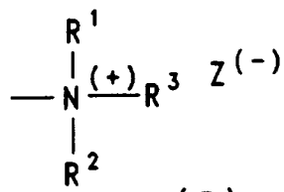
(1)

ist, in welcher bedeuten:

R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (2) oder (3)



(2)



(3)

substituiert sein kann, in welchen

R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,

R^2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylenrest von 5 bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylenresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe der Formel -NH- gebildeten gesättigten heterocyclischen Rest darstellen und

$Z^{(-)}$ ein Anion bedeutet;

R^B hat eine der für R^A angegebenen Bedeutungen;

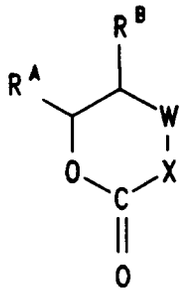
W ist eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel $-CHR^C-$, in welcher R^C eine der für R^A angegebene Bedeutungen besitzt;

X ist eine Gruppe -O- oder -NH-.

4. Verfahren zur Modifizierung eines Fasermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man eine hetero-cycloaliphatische, mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe enthaltende Verbindung, deren Heteroanteil im Cyclus ein Kohlensäureester-Rest der Formel -O-CO-O- oder ein Carbaminsäure-Rest der Formel -O-CO-NH- ist, in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 60 und 230 °C auf das Fasermaterial einwirken läßt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die hetero-cycloaliphatische Verbindung in wäßriger, alkalischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 120 und 190 °C auf das Fasermaterial einwirken läßt.

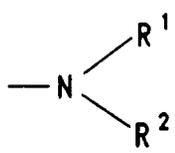
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hetero-cycloaphatische Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1)



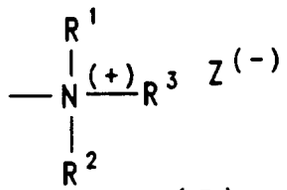
(1)

ist, in welcher bedeuten:

R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (2) oder (3)



(2)



(3)

substituiert sein kann, in welchen

R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,

R^2 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und

R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylenrest von 5 bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylenresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe der Formel -NH- gebildeten gesättigten heterocyclischen Rest darstellen und

$Z^{(-)}$ ein Anion bedeutet;

R^B hat eine der für R^A angegebenen Bedeutungen;

W ist eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel $-CHR^C-$, in welcher R^C eine der für R^A angegebene Bedeutungen besitzt;

X ist eine Gruppe -O- oder -NH-.

7. Verwendung einer hetero-cycloaliphatischen, mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe enthaltende Verbindung, deren Heteroanteil im Cyclus ein Kohlensäureester-Rest der Formel -O-CO-O- oder ein Carbaminsäure-Rest der Formel -O-CO-NH- ist, zur Modifizierung eines Hydroxy - und/oder Carbonamidgruppen enthaltenden Fasermaterials.

8. Ein Hydroxy- und/oder Carbonamidgruppen enthaltendes Fasermaterial, das mittels einer hetero-cycloaliphatischen, mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder quartäre Ammoniumgruppe enthaltenden Verbindung, deren Heteroanteil im Cyclus ein Kohlensäureester-Rest der Formel -O-CO-O- oder ein Carbaminsäure-Rest der Formel O-CO-NH- ist, modifiziert wurde.

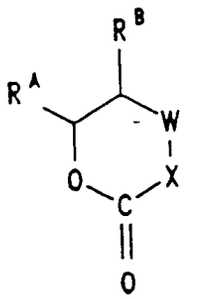
9. Verfahren zum einbadigen Färben von Cellulose-Polyester/Mischfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß Anspruch 4 modifiziertes Fasermaterial in einer wäßrigen, alkalifreien Färbeflotte, die mindestens einen faserreaktiven Farbstoff und mindestens einen Dispersionsfarbstoff enthält, färbt.

Claims

1. A process for the dyeing of hydroxyl - and/or carboxamido - containing fiber materials with water-soluble, anionic dyes, which comprises carrying out the dyeing with the use of dye solutions (dye liquors, printing pastes) which are low in electrolytes or are entirely free of electrolytes and/or low in alkali or entirely free of alkali and with the use of a fiber material which has been pre-treated and modified by means of a compound which is a heterocycloaliphatic compound containing at least one primary, secondary or tertiary amino group or quaternary ammonium group, it being possible for these amino groups also to form part of the ring and the hetero portion in the ring being a carbonic ester radical of the formula -O-CO-O- or a carbamic acid radical of the formula -O-CO-NH-.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the dye contains a fiber-reactive group.

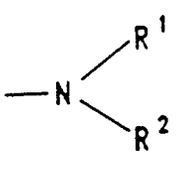
3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the compound by means of which the fiber was modified is a compound of the formula (1)



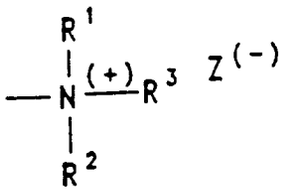
(1)

in which

R^A is hydrogen or alkyl of 1 to 3 carbon atoms, which can be substituted by hydroxyl or a group of the formula (2) or (3)



(2)



(3)

in which

R^1 is hydrogen, methyl or ethyl,

R^2 is hydrogen, methyl or ethyl, and

R^3 is hydrogen, methyl or ethyl, or

R^1 and R^2 together with the nitrogen atom are a saturated heterocyclic radical formed by an alkylene radical of 5 to 8 carbon atoms or two alkylene radicals of 1 to 4 carbon atoms and an oxygen atom or an amino group of the formula -NH-, and

$Z^{\ominus}$ is an anion;

R^B has one of the meanings given for R^A;

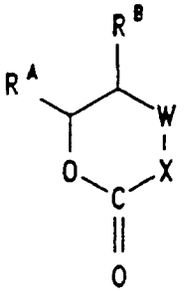
W is a direct bond or a group of the formula $-CHR^C-$,in which R^C has one of the meanings given for R^A;

X is a group -O- or -NH-.

4. A process for the modification of a fiber material, which comprises exposing the fiber material to a heterocycloaliphatic compound containing at least one primary, secondary or tertiary amino group or quaternary ammonium group, the hetero portion of which in the ring is a carbonic ester radical of the formula -O-CO-O- or a carbamic acid radical of the formula -O-CO-NH-, in aqueous, alkaline solution at a temperature of between 60 and 230 °C.

5. The process as claimed in claim 4, wherein the fiber material is exposed to the heterocycloaliphatic compound in aqueous, alkaline solution at a temperature of between 120 and 190 °C.

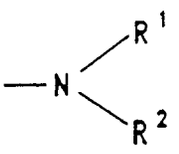
6. The process as claimed in claim 4 or 5, wherein the heterocycloaliphatic compound is a compound of the formula (1)



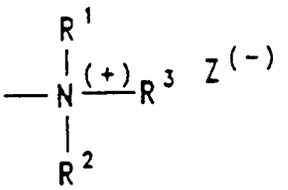
(1)

in which

R^A is hydrogen or alkyl of 1 to 3 carbon atoms, which can be substituted by hydroxyl or a group of the formula (2) or (3)



(2)



(3)

in which

R^1 is hydrogen, methyl or ethyl,

R^2 is hydrogen, methyl or ethyl, and

R^3 is hydrogen, methyl or ethyl, or

R^1 and R^2 together with the nitrogen atom are a saturated heterocyclic radical formed by an alkylene radical of 5 to 8 carbon atoms or two alkylene radicals of 1 to 4 carbon atoms and an oxygen atom or an amino group of the formula -NH-, and

$Z^{\ominus}$ is an anion;

R^B has one of the meanings given for R^A;

W is a direct bond or a group of the formula $-CHR^C-$, in which R^C has one of the meanings given for R^A;

X is a group -O- or -NH-.

7. Use of a heterocycloaliphatic compound containing at least one primary, secondary or tertiary amino group or quaternary ammonium group, the hetero portion of which in the ring is a carbonic ester radical of the formula -O-CO-O- or a carbamic acid radical of the formula -O-CO-NH-, for the modification of a hydroxyl - and/or carboxamido - containing fiber material.

8. A hydroxyl - and/or carboxamido - containing fiber material modified by means of a heterocycloaliphatic compound containing at least one primary, secondary or tertiary amino group or quaternary ammonium group, the hetero portion of which in the ring is a carbonic ester radical of the formula -O-CO-O- or a carbamic acid radical of the formula -O-CO-NH-.

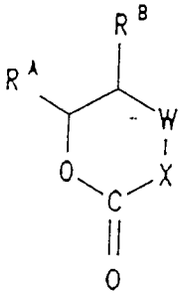
9. A process for the single-bath dyeing of cellulose/polyester blend fiber materials, which comprises dyeing a fiber material modified as claimed in claim 4 in an aqueous, alkali-free dye liquor containing at least one fiber-reactive dye and at least one disperse dye.

Revendications

1. Procédé pour la teinture de matières fibreuses contenant des groupes hydroxy et/ou carboxamido avec des colorants anioniques solubles dans l'eau, caractérisé en ce qu'on effectue la teinture en utilisant des solutions de colorants pauvres en électrolytes ou entièrement dépourvues d'électrolytes et/ou pauvres en alcalis ou entièrement dépourvues d'alcalis (bains de teinture, pâtes d'impression) et en utilisant une matière fibreuse, que l'on a prétraitée et modifiée à l'aide d'un composé, qui est un composé hétérocycloaliphatique, contenant au moins un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire, ce groupe amino pouvant être aussi un chaînon dans le cycle et la portion hétéro dans le cycle étant un radical d'acide carbonique de formule -O-CO-O- ou un radical d'acide carbamique de formule -O-CO-NH-.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le colorant contient un groupe réactif vis-à-vis des fibres.

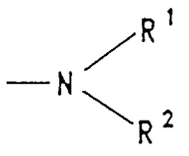
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé à l'aide duquel on modifie la fibre, est un composé de formule générale (1) :



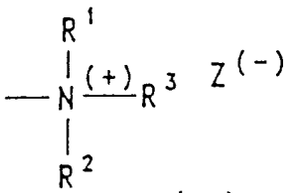
(1)

dans laquelle représentent

R^A est l'hydrogène ou alkyle avec 1 à 3 atomes de carbone, qui peut être substitué par un groupe hydroxy ou un groupe de formule (2) ou (3)



(2)



(3)

dans lesquelles

R^1 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle,

R^2 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle et

R^3 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle ou

R^1 et R^2, ensemble avec l'atome d'azote, représentent un radical hétérocyclique saturé formé à

partir d'un radical alkylène avec 5 à 8 atomes de carbone ou deux radicaux d'alkylène avec 1 à 4 atomes de carbone et un atome d'oxygène ou un groupe amino de formule -NH-, et

$Z^{(-)}$ représente un anion ;

R^B a l'une des significations données pour R^A ;

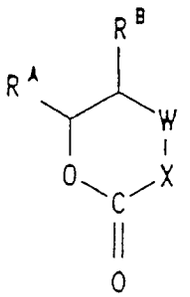
W est une liaison directe ou un groupe de formule $-CHR^C-$ dans laquelle R^C a l'une des significations données pour R^A ;

X est un groupe -O- ou -NH-.

4. Procédé pour la modification d'une matière fibreuse, caractérisé en ce qu'on fait agir sur la matière fibreuse un composé hétérocycloaliphatique, contenant au moins un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire, dont la partie hétéro dans le cycle est un radical d'acide carbonique de formule -O-CO-O- ou un radical d'acide carbamique de formule -O-CO-NH-, dans une solution aqueuse alcaline à une température comprise entre 60 et 230 °C.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on fait agir sur la matière fibreuse cellulosique un composé hétérocycloaliphatique en solution aqueuse alcaline à une température comprise entre 120 et 190 °C.

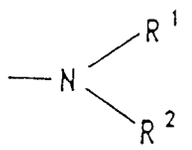
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le composé hétérocycloaliphatique est un composé de formule générale (1) :



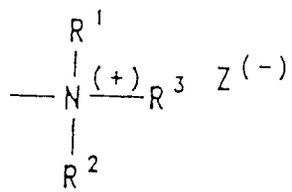
(1)

dans laquelle représentent

R^A est l'hydrogène ou alkyle avec 1 à 3 atomes de carbone, qui peut être substitué par un groupe hydroxy ou un groupe de formule (2) ou (3)



(2)



(3)

dans lesquelles

R^1 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle,

R^2 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle et

R^3 représente l'hydrogène, méthyle ou éthyle ou

R^1 et R^2, ensemble avec l'atome d'azote, représentent un radical hétérocyclique saturé formé par un radical alkylène avec 5 à 8 atomes de carbone ou deux radicaux alkylène avec 1 à 4 atomes de carbone et un atome d'oxygène ou un groupe amino de formule -NH-, et

$Z^{(-)}$ représente un anion, comme par exemple l'anion chlorure, bisulfate ou sulfate ;

R^B a l'une des significations données pour R^A ;

W est une liaison directe ou un groupe de formule $-CHR^C-$ dans laquelle R^C a l'une des significations données pour R^A ;

X est un groupe -O- ou -NH-.

7. Utilisation d'un composé hétérocycloaliphatique, contenant au moins un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire, dont la partie hétéro dans le cycle est un radical d'acide carbonique de formule -O-CO-O- ou un radical d'acide carbamique de formule -O-CO-NH- pour la modification d'une matière fibreuse contenant des groupes hydroxy et/ou carboxamido.

8. Matière fibreuse cellulosique contenant des groupes hydroxy et/ou carboxamido que l'on modifie à l'aide d'un composé hétérocycloaliphatique, contenant au moins un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire, dont la partie hétéro dans le cycle est un radical d'acide carbonique de formule -O-CO-O- ou un radical d'acide carbamique de formule -O-CO-NH-.

9. Procédé pour la teinture à bain unique de matières fibreuses mixtes de cellulose-polyester, caractérisé en ce qu'on teint une matière fibreuse modifiée selon la revendication 4 dans un bain de teinture aqueux sans alcalis, qui contient au moins un colorant réactif vis-à-vis des fibres et au moins un colorant dispersé.