



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **93810518.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 1/52**

②② Anmeldetag : **20.07.93**

③① Priorität : **29.07.92 CH 2386/92**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.02.94 Patentblatt 94/05

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE DK FR GB IT LI

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Schafflützel, Paul**
Fasanenstrasse 140/1
CH-4058 Basel (CH)

⑤④ **Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial im Direktdruck.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zum Bedrucken von vorzugsweise cellulosehaltigem Fasermaterial im Direktdruck, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Druckpaste verwendet, die ausser mindestens einem wasserlöslichen Reaktivfarbstoff

- (a) ein wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer,
- (b) Fixieralkali und gegebenenfalls
- (c) ein Entlüftungsmittel enthält.

Mit dem vorliegenden Verfahren lassen sich farbstarke, musterförmige Drucke auf Weissm Grund mit guter Egalität, guten Echtheiten und mit scharfen Konturen herstellen. Die Druckpasten zeichnen sich durch eine gute Homogenität, hervorragende Lagerstabilität und einfache Handhabung aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial, wie cellulosehaltiges Textilmaterial, Wolle und Seide mit Reaktivfarbstoffen im Direktdruck sowie die für diesen Druck verwendete Druckpaste.

Es ist schon seit langer Zeit, z.B. aus der US-A-4,604,099, bekannt, vorzugsweise cellulosehaltige Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen zu bedrucken.

Die dazu eingesetzten Druckpasten müssen dabei hohe Anforderungen bzgl. ihres Viskositätsverhaltens, Lager- und Elektrolytstabilität usw. erfüllen. In der gegenwärtigen Praxis werden Druckpasten eingesetzt, die mindestens ein Verdickungsmittel, z. B. Natrium-Alginat enthalten. Eine Druckpaste, die diese Komponente enthält, weist allerdings eine ungenügende Lagerstabilität und oft auch ungleichmässige Homogenität auf, was den Druckausfall negativ beeinflusst.

Eine Alternative zu den natürlichen Alginaten stellen synthetische Verdickungsmittel dar. Allerdings erweisen sich diese wiederum als elektrolytempfindlich und sind daher für den Druck mit Pulver- und Granulatfarbstoffen nur bedingt geeignet.

Die auf Basis dieser Verdickungsmittel formulierten Druckpasten sind oft ausgeprägt strukturviskos, das heisst ihre Viskosität ändert sich als Funktion der Scherkräfte, was Probleme bei der Handhabung verursacht. Einen weiteren negativen Aspekt stellt auch ihre zum Teil schlechte Auswaschbarkeit, sowie die Empfindlichkeit gegenüber Ca- und Mg-Ionen dar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, eine Druckpaste bereitzustellen, die frei von Alginatverbindungen und gleichzeitig unempfindlich gegenüber Elektrolyten, homogen, lagerstabil und gut auswaschbar ist. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Verwendung von gewissen wasserlöslichen Polymeren in Druckpasten diese Bedingungen erfüllt.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial mit Reaktivfarbstoffen im Direktdruck, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fasermaterialien mit einer Druckpaste bedruckt, die ausser mindestens einem wasserlöslichen Reaktivfarbstoff

(a) ein wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer,
(b) Fixieralkali,
sowie gegebenenfalls
(c) ein Entlüftungsmittel
enthält.

Die Druckpaste kann weiterhin auch andere übliche Zusätze, wie z. B. Harnstoff und Reduktionsschutzmittel enthalten. Ferner können auch weitere Zusätze, wie z. B. Verdickungsmittel oder Konservierungsmittel für die Herstellung der Druckpaste verwendet werden.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Drucke sind farbkraftig, licht-, wasch- und reibecht.

Als wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer (a) kommen z.B. Homo- Co- oder Pfropfpolymer, die ≥ 20 Mol-% Einheiten eines sulfogruppenhaltigen Monomeren enthalten, in Betracht.

Geeignete sulfogruppenhaltige Monomere sind z.B.:

(Meth)acrylamidomethansulfonsäure,
Vinylsulfonsäure,
(Meth)allylsulfonsäure,
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure,
3-(Meth)acrylamidopropansulfonsäure,
3-Sulfopropyl(meth)acrylat,
Bis-(3-sulfopropylitaconat),
4-Styrolsulfonsäure und
3-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure.

Vorzugsweise handelt es sich bei den polymeren Verbindungen (a) um Homopolymere von sulfogruppenhaltigen Monomeren oder um Copolymere, die mehr als 50 Mol-%, insbesondere mehr als 75 Mol-% sulfogruppenhaltige Monomer-Einheiten enthalten.

Besonders bevorzugt sind Homo- und Copolymerisate, die ≥ 50 Mol-%, insbesondere ≥ 75 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Einheiten enthalten.

Die Polymere (a) können jeweils als freie Säure oder als Ammonium-, Alkalimetall-(Na, K, Li) oder Erdalkalimetallsalz (z.B. Ca) vorliegen; möglich sind auch Gemische verschiedener Kationen.

Handelt es sich bei dem Polymer (a) um ein Copolymerisat, so kommen als sulfogruppenfreie Comonomeren z.B. carboxylgruppenhaltige Monomeren, phosphorsäuregruppenhaltige Monomeren oder andere Comonomere in Betracht.

Geeignete Comonomere mit Carboxylfunktion sind z.B.

(Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinyllessigsäure, Vi-

nyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure, β -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure und Allylbernsteinsäure.

5 Geeignete Comonomere mit Phosphorsäuregruppe sind z.B. Vinylphosphonsäure, (Meth)allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

Des weiteren sind z.B. folgende Monomeren als Comonomeren geeignet:

10 N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C_1 - C_{22} -Alkylvinylketon, C_1 - C_{22} -Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Styrolerivate, Hydroxy-ethyl/propyl/butyl/(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurealkylester- C_1 - C_{22} , (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Ester/(subst.) Amide/Nitrile der Monomeren mit Carboxylfunktion, N-Mono/N-Disubstituiertes (Meth)acrylamid (C_1 - C_{22}), Alkoxy-(meth)acrylate, EO_x - PO_y - $ButO_z$ mit $x,y,z = 0-250$, Dimethyl/Diethyl-aminoethyl/propyl/butyl-

15 (meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

Als besonders geeignet erweisen sich Homopolymerisate von Alkalimetallsalzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure als Komponente (a).

Die verwendeten Polymerisate bzw. Copolymerisate und deren Herstellung sind an sich bekannt. Bevorzugt werden die erfindungsgemäss verwendeten wasserlöslichen Polymerisate in wässriger Lösung zubereitet. Als Initiatoren eignen sich dabei peroxidische Verbindungen, die Radikale zu bilden vermögen, wie Wasserstoffperoxid, Ditetiärbutyloxid, Benzoylperoxid, Laurylperoxid oder Cumolhydroperoxid. Auch mit aliphatischen Azoverbindungen kann die Polymerisation eingeleitet werden. Daneben sind selbstverständlich die üblichen Redoxkatalysatorsysteme, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid/Eisen-II-sulfat zur Einleitung der Polymerisation bestens geeignet.

25

Die Polymerisation wird üblicherweise im sauren bis neutralen Bereich durchgeführt. Die Temperatur bei der Polymerisation liegt in der Regel bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C. Die erhaltenen Polymerisatlösungen sind z.B. 15 bis 30%ig und weisen ein Molgewicht von z.B. 1000 bis 3000000 und vorzugsweise 5000 bis 500000 auf.

30 Zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe enthalten die Druckpasten Fixieralkalien. Als alkalisch reagierende Verbindungen werden beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumhydrogencarbonat, Borax, wässriges Ammoniak oder Alkalispenders, wie zum Beispiel Natriumtrichloracetat oder Natriumformiat eingesetzt. Als Fixieralkali kann auch eine Mischung aus Wasserglas und einer 25%-igen wässrigen Natriumcarbonatlösung verwendet werden. Der pH-Wert der Fixieralkali enthaltenden Zusätze beträgt in der Regel 7,5 bis 13,2, vorzugsweise 8,5 bis 12,5. Bei der Herstellung der Druckpaste wird die Menge des Fixieralkali so gewählt, dass der pH-Wert der gebrauchsfertigen Druckpaste im alkalischen Bereich liegt, vorzugsweise zwischen pH 7,5 und 12.

Als Komponente (c) sind alle handelsüblichen Entlüftungsmittel einsetzbar, sofern die rheologischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Druckpaste nicht negativ beeinflusst werden. Bevorzugt sind auf Grund ihrer guten Entschäumungseigenschaften silikonölarme bis silikonölfreie Entlüftungsmittel, die im allgemeinen 0 bis etwa 5, insbesondere 0,1 bis 1 Gewichtsprozent eines herkömmlichen Silikonöls enthalten.

40

Bevorzugte Entlüftungsmittel enthalten z.B. als Aktivsubstanz hochsiedende Kohlenwasserstoffe, hydrierte Naphthalene, Mineralöle, fette Öle oder unlösliche Metallseifen oder deren Gemische und weisen gegebenenfalls den vorstehend angegebenen Gehalt an Silikonölen auf. Sie können aber auch als wässrige Lösungen vorliegen, die im allgemeinen, zusätzlich zu den Aktivsubstanzen der angegebenen Art ein nichtionisches Tensid, z.B. Ethylenoxidaddukte von einem Alkylphenol enthalten. Als bevorzugte Inhaltsstoffe bzw. Aktivsubstanzen der Entlüftungsmittel seien höhere Alkohole mit Siedepunkten über etwa 100°C, Terpentinöle, Mineralöle oder deren Gemische erwähnt. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt, die im allgemeinen einen Flammpunkt über etwa 120°C, vorzugsweise von etwa 150 bis 220°C und einen Siedebereich von etwa 250 bis 500°C unter Normalbedingungen aufweisen.

45

50

Im Vordergrund des Interesses stehen Entlüftungsmittel, die als Aktivsubstanz ein Octanol, wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol oder dessen Gemisch mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, welche den vorstehend angegebenen Gehalt an Silikonölen aufweisen und gegebenenfalls als wässrige Zubereitung vorliegen, wobei diese Zubereitungen zusätzlich zu den Aktivsubstanzen Ethylenoxidaddukte von einem Alkylphenol mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest als Tensid enthalten.

55

Als Reduktionsschutzmittel kommen z. B. aromatische Nitroverbindungen, vor allem Salze aromatischen Mono- oder Dinitrocarbonsäuren oder -sulfonsäuren, die gegebenenfalls als Alkylenoxide vorliegen, insbesondere Alkalisalze einer Nitrobenzolsulfonsäure, wie z.B. 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz, in Betracht.

Für das erfindungsgemässe Verfahren kommen vorzugsweise Druckpasten in Betracht, die als Komponente (a) ein Homopolymerisat eines Alkalimetallsalzes der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, als Komponente (b) Fixieralkali und gegebenenfalls als Komponente (c) ein Entlüftungsmittel auf Basis von Octanol, oder dessen Gemisch mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen, welches 0 bis 5 Gewichtsprozent Silikonöl aufweist, enthalten.

Vorteilhafterweise werden den Druckpasten weiterhin Reduktionsschutzmittel, insbesondere Alkalisalze der Nitrobenzolsulfonsäuren, sowie Harnstoff zugesetzt.

In ihrer bevorzugten Ausführungsform enthält die Druckpaste

0,5 bis 20, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gewichtsprozent der Komponente (a)

1 bis 10 Gewichtsprozent der Komponente (b),

0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent der Komponente (c)

0,1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent eines Reduktionsschutzmittels und

0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Harnstoff.

Die erfindungsgemässen Druckpasten sind vorzugsweise frei von alginathaltigen Verbindungen.

Bei den im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Farbstoffen handelt es sich um die üblicherweise zum Färben oder Bedrucken von Cellulose-Textilmaterialien verwendeten Reaktivfarbstoffe.

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die in Colour Index in Band 3 (* Auflage, 1971) auf den Seiten 3391-3560 und in Band 6 (revidierte 3. Auflage, 1975) auf den Seiten 6238-6345 aufgeführten "Reactive Dyes".

Bei diesen Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe verschiedener Klassen, beispielsweise um solche aus der Monoazo- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbibimid-Reihe, die mindestens eine Reaktivgruppe enthalten.

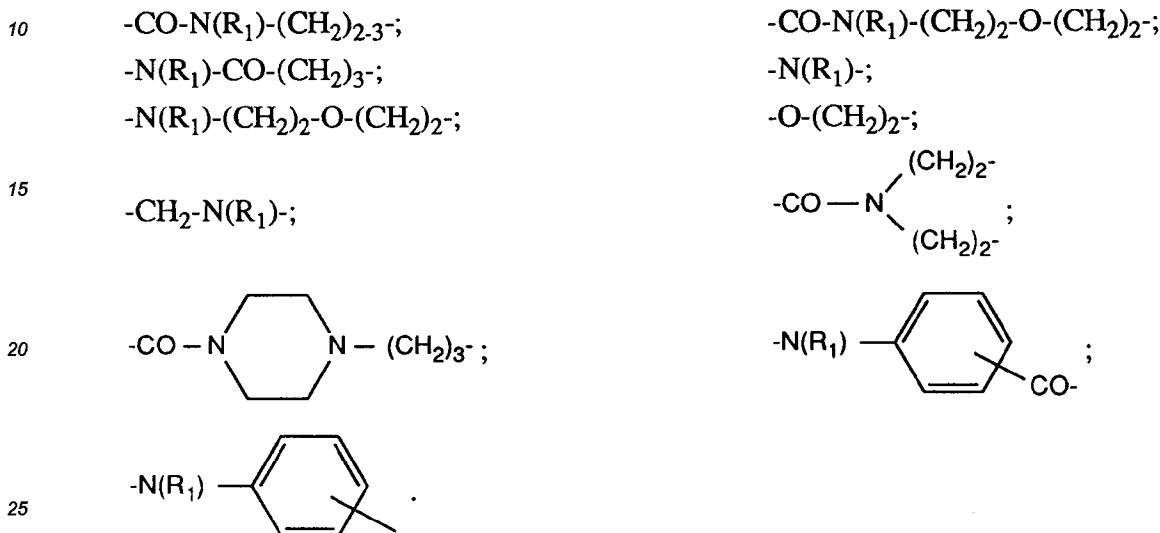
Unter Reaktivgruppen sind faserreaktive Reste zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die Reaktivgruppen sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete Reaktivgruppen sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Eine Reaktivgruppe ist beispielsweise ein durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierter Alkanoyl- oder Alkylsulfonylrest, ein gegebenenfalls durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierter Alkenoyl- oder Alkensäulfonylrest oder ein eine Vinylgruppe enthaltender Alkenoyl- oder Alkensäulfonylrest. Die genannten Alkanoyl-, Alkylsulfonyl- und Alkensäulfonylreste enthalten in der Regel 2 bis 8 Kohlenstoffatome und die Alkenoylreste in der Regel 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Des weiteren sind durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte carbo- oder heterocyclische 4-, 5- oder 6-Ringe enthaltende Reste zu nennen. Als heterocyclische Reste kommen z.B. solche in Betracht, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen Rest gebunden enthalten; unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monoazin-, Diazin-, Triazin-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Chinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ring-System. Des weiteren können die genannten heterocyclischen faserreaktiven Reste über eine direkte Bindung oder über ein Brückenglied weitere faserreaktive Reste, wie z.B. die oben angeführten Reste, enthalten.

Abspaltbare Atome bzw. abspaltbare Gruppen sind neben weiteren beispielsweise Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Ammonium einschliesslich Hydrasinium, Sulfato, Thiosulfato, Phosphato, Acetoxy, Propionoxy, Azido, Carboxypyridinium oder Rhodanido.

Als Brückenglied zwischen dem Farbstoffrest und dem faserreaktiven Rest oder als Brückenglied zwischen zwei faserreaktiven Resten kommen neben der direkten Bindung die verschiedensten Reste in Betracht. Das Brückenglied ist z.B. ein aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest; ferner kann das Brückenglied auch aus verschiedenen derartigen Resten zusammengesetzt sein. Das Brückenglied enthält in der Regel mindestens eine funktionelle Gruppe, z.B. die Carbonylgruppe oder die Aminogruppe, wobei die Aminogruppe durch gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Akoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy,

Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkyl weitersubstituiert sein kann. Als aliphatischer Rest kommt z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder dessen verzweigte Isomere in Betracht. Die Kohlenstoffkette des Alkylrestes kann durch ein Heteroatom, wie z.B. ein Sauerstoffatom, unterbrochen sein. Als aromatischer Rest kommt z.B. ein Phenylrest, der durch C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Aethyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder Aethoxy, Halogen, wie z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann, und als heterocyclischer Rest z.B. ein Piperazinrest in Betracht. Beispiele für solche Brückenglieder sind die folgenden Reste:



In den oben angegebenen Formeln bedeutet R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, welches durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiert sein kann.

Als Beispiele für faserreaktive Reste seien die folgenden Reste genannt:

Vinylsulfonyl, β-Chloräthylsulfonyl, β-Sulfatoäthylsulfonyl, β-Acetoxy-äthylsulfonyl, Phosphatoäthylsulfonyl, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl, N-Methyl-N-(β-sulfoäthyl-sulfonyl)-amino, Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl wie -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CH-CH₃; Mono-, Di- oder Tribromacryloyl wie -CO-CBr=CH₂, -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 Acryloylrestes und der Derivate des Acryloylrestes wie β-Chlor- oder β-Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 2-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl; sowie 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorocyclobutan-1-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutancarboxyl-1- oder sulfonyl-1-, β-(2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1)-acryloyl, α- oder β-Alkenyl- oder Arylsulfonylacryloylgruppen, wie α- oder β-Methylsulfonylacryloyl, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β-Chloräthylsulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonyl-butyryl, 5-(β-Chloräthylsulfonyl)-caproyl, 6-Vinylsulfonylcaproyl; sowie 4-Fluor-3-nitro-benzoyl, 4-Fluor-3-nitrophenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methylsulfonylbenzoyl, 4-Fluor-3-cyanbenzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonylbenzoyl.

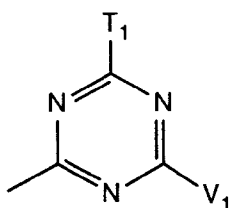
Des weiteren sind beispielsweise folgende faserreaktiven Reste zu nennen:

Mono- oder Dihalogen-symmetrische-triazinylreste, z.B. 2,4-Dichlortriazinyl-6-, 2-Amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkyl-amino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Ethylamino- oder 3-Propylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-β-Oxethylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Di-β-oxethylamino-4-chlortriazinyl-6- und die entsprechenden Schwefelsäurehalbester, 2-Diethylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Morpholino- oder 2-Piperidino-4-chlor-triazinyl-6-, 2-Cyclohexylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Arylamino- und substituiertes Arylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Carboxy- oder Sulfophenyl)-amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkoxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methoxy- oder Ethoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(Phenylsulfonylmethoxy)-4-chlortriazinyl-6-, 2-Aryloxy und substituiertes Aryloxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(p-Sulfophenyl)-oxi-4-chlortriazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Methyl- oder Methoxyphenyl)-oxi-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkylmercapto- oder 2-Arylmercapto- oder 2-(substituiertes Aryl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-β-Hydroxyethyl-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 3-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-(2',4'-Dinitro)-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Methyl-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenyl-4-chlor-triazinyl-6-, 2,4-Difluor-triazinyl-6-, Monofluortriazinylreste, die durch Amino-, Alkylamino-, Aralkylamino- oder Acylaminogruppen substituiert sind, wobei Alkyl insbe-

sondere gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₄-Alkyl und Aryl insbesondere gegebenenfalls durch Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carbonsäure-, Acylamino-
gruppen und Halogenatome wie Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, bei-
spielsweise 2-Amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Ethyl-amino-4-fluor-triazinyl-6,
5 2-iso-Propylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Dimethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Diethylamino-4-fluor-triazinyl-6,
2-β-Methoxy-ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Hydroxyethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(β-hydroxyethyla-
mino)-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Sulfoethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Sulfoethyl-methylamino-4-fluor-triazi-
nyl-6, 2-Carboxymethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-β-Cyanethyl-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzolamino-4-
fluor-triazinyl-6, 2-β-Phenylethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2', 3'-
10 oder 4'-Sulfobenzyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphe-
nyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',5'-Disulfophenyl)-ami-
no-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Chlorphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methoxyphenyl)-4-fluor-
triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-
triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-tria-
15 zinyl-6, 2-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Carboxyphenyl)-amino-4-fluor-
triazinyl-6, 2-(2',4'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6,
2-(2'-Carboxy-4-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-
6, 2-(6'-Sulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-
(6',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Et-
20 hylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-β-Hydroxyethylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-iso-Propyl-
phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Morpholino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Piperidino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',6',8'-
Trisulfonaphthyl-(2'))-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6'-Disulfo-
naphthyl-(1'))-4-fluor-triazinyl-6, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6,
25 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-carboalkoxy-pyrimidi-
nyl-6, 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-
carbonyl-, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-thio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-
dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlorchi-
noxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Mono-chlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-,
30 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -
6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyrida-
zin-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder -carbonyl-, β-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-ethyl-carbonyl, N-Methyl-N-
(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl-N-(2-methyl-amino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl-N-
(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl- oder N-Ethyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-amino-ace-
35 tyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbo-
nyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der oben erwähnten chloresubstituierten
heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 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-Di-
fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl-,
40 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-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyri-
midinyl-, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyri-
midinyl-, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-py-
45 rimidinyl-, 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-carbonami-
do-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-
50 chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 6-Fluor-5-chlor-pyrimidinyl-
4, 6-Fluor-5-trifluormethyl-pyrimidinyl-4, 6-Fluor-2-methylpyrimidinyl-4, 6-Fluor-5-chlor-2-methylpyrimidinyl-
4, 5,6-Difluor-pyrimidinyl-4, 6-Fluor-5-chlor-2-trifluormethylpyrimidinyl-4, 6-Fluor-2-phenylpyrimidinyl-4, 6-
Fluor-5-cyan-pyrimidinyl-4, 6-Fluor-5-nitropyrimidinyl-4, 6-Fluor-5-methyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4, 6-Fluor-5-
phenylsulfonylpyrimidinyl-4, sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6, 2-
55 (3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2,4-Bis-(3'-car-
boxyphenylsulfonyl)-triazinyl-6; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringen, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-
pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-ethyl- pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsul-
fonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methyl-sulfonyl-5-chlor-py-

rimidinyl-4-, 2,4-Bis-methylsulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonylpyrimidinyl-4-, 2-Phenyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlormethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-chlormethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethylpyridinyl-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-carbonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-sulfonylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxypyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxypyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlorpyrimidinyl-4-, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4-, 2-Phenyl-sulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl, 2,6-Bis(methyl-sulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl-, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonyl- oder -carbonyl-, ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie Trimethylammonium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-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)-amino- triazinyl-6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-Amino-piperidinium-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-azabicyclo-[2,2,2]-octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan quartar gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6- sowie entsprechende 2-Oniumtriazinyl-6-Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino-, wie Methylamino-, Ethylamino- oder β -Hydroxyethylamino- oder Alkoxy-, wie Methoxy- oder Alkoxy-, oder Aroxy-, wie Phenoxy- oder Sulfophenoxy-Gruppen substituiert sind: 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-Methyl-sulfonyl- oder 2-Ethoxysulfonylbenzthiazol-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-, N-Oxid des 4-Chlor- oder 4-Nitrochinolin-5-carbonyl oder auch die Reste 5-Chlor-2,6-difluor-1,3-dicyanphenyl, 2,4-Difluor-1,3,5-tricyanphenyl, 2,4,5-Trifluor-1,3-dicyan-phenyl, 2,4-Dichlor-5-methylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2,4-Trichlor-5-ethylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-6'-(2'-sulfophenylamino)-pyrimidinyl-4,2,5-Dichlor-6-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4.

Interessante faserreaktive Reste sind 1,3,5-Triazinreste der Formel



(1),

worin T_1 Fluor, Chlor oder Carboxypyridinium ist und wobei als Substituenten V_1 am Triazinring insbesondere zu nennen sind:

Fluor oder Chlor, sowie $-NH_2$, Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Cyloalkylamino-, 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 Betracht; 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 Verbindun-

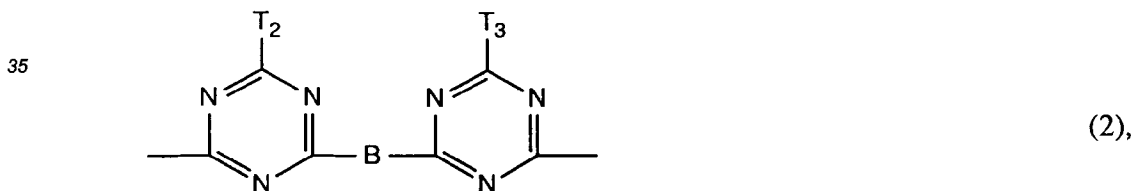
gen in Betracht, die als weitere Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten können. Die oben genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste, die heterocyclischen Reste sowie die N-heterocyclischen Ringe können weitersubstituiert sein, z.B. durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylamo oder Benzoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Als Beispiele für derartige Aminogruppen seien genannt: -NH₂, Methylamino, Aethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Hexylamino, β-Methoxyäthylamino, γ-Methoxyäthylamino, 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, Phenethidino, 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.

20 Bevorzugt ist V₁ im Rest der Formel (1) Fluor, Chlor, -NH₂, ein C₁-C₆-Alkylamino-, N,N-Di-C₁-C₆-Alkylamino-, Cyclohexylamino-, N,N-Dicyclohexylamino-, Benzylamino-, Phenäthylamino-, Phenylamino-, Naphthylamino-, N-C₁-C₆-Alkyl-N-cyclohexylamino- oder N-C₁-C₆-Alkyl-N-phenylaminorest, oder Morpholino, Piperidino, Piperazino, Hydrazino oder Semicarbazido, oder eine durch einen Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Benzthiazol- oder Benzoxazolrest substituierte Aminogruppe. Die genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylreste sowie die heterocyclischen Reste können wie unter Formel (1) angegeben weitersubstituiert sein.

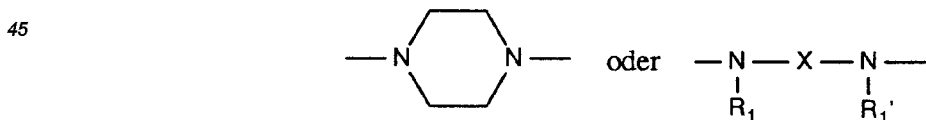
25 Besonders bevorzugt ist V_1 im Rest der Formel (1) Fluor, Chlor, Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, wobei die Phenylringe gegebenenfalls durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, Cyan, Tri-
fluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylamino oder Benzoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder insbesondere Sulfo substituiert sind.

Die Triazinylreste können auch mit weiteren faserreaktiven Resten verknüpft sein, wobei die weiteren faserreaktiven Reste in der Regel über ein Brückenglied an den Halogentriazinylrest gebunden sind. Als weitere faserreaktiven Reste sowie als Brückenglieder kommen u.a. beispielsweise die zuvor genannten in Betracht.

Interessante faserreaktive Reste sind ferner solche der Formel



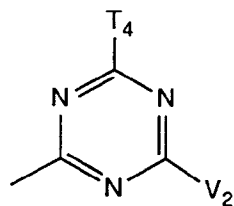
worin T₂ und T₃ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Carboxypyridinium sind und B ein Brückenglied ist.
Als Brückenglied B kommt beispielsweise ein Rest der Formel



50 in Betracht, worin R₁ und R₁' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkyl sind und X ein gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen substituierter C₂-C₆-Alkylen- oder C₅-C₉-Cycloalkylenrest oder ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter Phenylen-, Biphenylen- oder Naphthylenrest ist.

55 Weitere interessante Reaktivgruppen sind solche der Formel

5

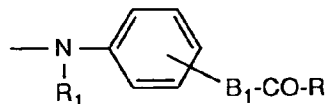


(3),

10

worin T_4 Fluor, Chlor oder Carboxypyridinium ist und V_2 ein Rest der Formel

15



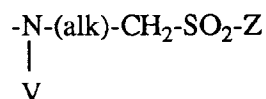
(4)

ist, worin R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, das durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiert sein kann; B_1 die direkte Bindung oder ein Rest

20

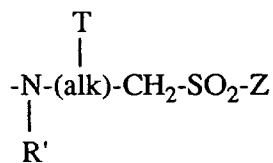
$\{CH_2-\overbrace{\hspace{1cm}}^{\hspace{1cm}}\}_n$ oder $-O\{CH_2-\overbrace{\hspace{1cm}}^{\hspace{1cm}}\}_n$; $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ; und R ein Rest der Formel

25



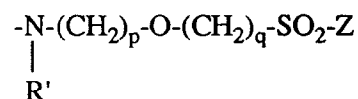
(4a)

30



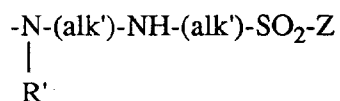
(4b)

35



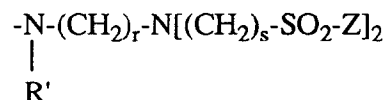
(4c)

40



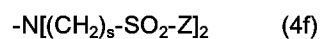
(4d)

45



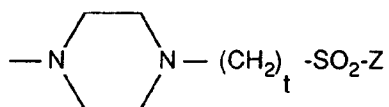
(4e)

50 oder



(4f)

55



(4g)

ist, worin R' Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl ist, alk einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt, T

Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Sulfato, Carboxy, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder einen Rest -SO₂-Z bedeutet, V Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder ein Rest der Formel



ist, worin (alk) die zuvor angegebene Bedeutung hat, alk' unabhängig voneinander Polymethylenreste mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet, Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist, p, q, r und t unabhängig voneinander je die Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeuten und s die Zahl 2, 3, 4, 5 oder 6 ist; und der Benzolring in Formel (4) weitere Substituenten enthalten kann; oder worin V₂ ein direkt an den Triazinring gebundener Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d), (4e), (4f) oder (4g) ist, worin R', T, alk, V, alk', Z, p, q, r, s und t die angegebenen Bedeutungen haben; oder worin V₂ ein Rest der Formel



ist, worin R₁ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und der Benzolring weitersubstituiert sein kann.

Als weitere mögliche Substituenten der Benzolringe der Verbindungen der Formeln (4) und (4') seien Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylaminogruppen, wie Acetylaminogruppen oder Benzoylaminogruppen, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo genannt.

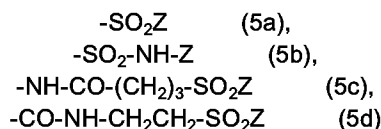
Der Rest B₁ enthält 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome; Beispiele für B₁ sind: Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Methylenoxy, Ethylenoxy, Propylenoxy und Butylenoxy. Falls B₁ einen Rest

-O-(CH₂)_n- darstellt, ist B₁ durch das Sauerstoffatom an den Benzolring gebunden. Vorzugsweise ist B₁ die direkte Bindung.

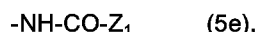
Als β -Halogenethyl kommt für Z insbesondere der β -Chlorethylrest und als β -Acyloxyethyl insbesondere der β -Acetoxyethylrest in Betracht. Der Alkylrest alk ist vorzugsweise Methylen, Ethylen, Methylmethylen, Propylen oder Butylen. Der Substituent T ist als Alkanoyloxyrest insbesondere Acetyloxy, Propionyloxy oder Butyryloxy, und als Alkoxycarbonylrest insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Propyloxycarbonyl. Falls V ein Alkylrest ist, kann dieser Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl sein. Der Rest R' ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, oder vorzugsweise Wasserstoff. Die Polymethylenreste alk' sind vorzugsweise Ethylen, Propylen oder Butylen. Die Indizes p, q und t sind unabhängig voneinander vorzugsweise 2, 3 oder 4. Die Indizes r und s sind unabhängig voneinander vorzugsweise 2.

Bevorzugte Reste V₂ sind solche der Formel (4), worin B₁ die direkte Bindung und R ein Rest der Formel (4a) ist, oder worin V₂ ein direkt an den Triazinring gebundener Rest der Formel (4b), (4c) oder (4f) ist, oder worin V₂ ein Rest der Formel (4') ist.

Als aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formeln



und



worin Z die oben angegebenen Bedeutungen hat, Z₁ die Bedeutungen von Z hat und zusätzlich α,β -Dihalogenethyl oder α -Halogenacryloyl sein kann, bevorzugt.

Für Z₁ kommen als Halogen in den β -Halogenethyl-, α,β -Dihalogenethyl- und α -Halogenacryloylgruppen insbesondere Chlor und Brom in Betracht.

Besonders bevorzugte aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formel (5a), sowie ferner solche der Formeln (5c) und (5d). Für diese Reste ist Z insbesondere β -Sulfatoethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die Reaktivfarbstoffe mindestens eine Reaktivgruppe der Formeln

(1), (2), (3) und (5a) bis (5e), wobei für T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , V_1 , V_2 , B , Z und Z_1 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Reaktivfarbstoffe leiten sich insbesondere von dem Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbibimid-Farbstoffes, vorzugsweise dem Rest eines Monoazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Dioxazinfarbstoffes, ab. Die Reaktivfarbstoffe können an ihrem Grundgerüst neben der Reaktivgruppe als weitere Substituenten die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten gebunden enthalten.

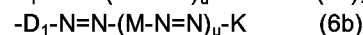
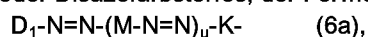
Als Beispiele für solche weiteren Substituenten der Reaktivfarbstoffe seien genannt:

Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen und Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie Acetylaminogruppe, Propionylaminogruppe, Methoxycarbonylaminogruppe, Ethoxycarbonylaminogruppe oder Benzoylaminogruppe, Phenylaminogruppe, N,N-Di- β -hydroxyethylaminogruppe, N,N-Di- β -sulfatoethylaminogruppe, Sulfobenzylaminogruppe, N,N-Disulfobenzylaminogruppe, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β -Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo sowie weitere faserreaktive Reste. Vorzugsweise enthalten die Reaktivfarbstoffe eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

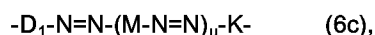
Bevorzugt leiten sich die Reaktivfarbstoffe von folgenden Farbstoffresten ab:

a) Farbstoffreste eines 1:1-Kupferkomplexazofarbstoffes der Benzol- oder Naphthalinreihe, worin das Kupferatom an je eine metallisierbare Gruppe beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden ist.

b) Ganz besonders bevorzugt für die Reaktivfarbstoffe der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind Farbstoffreste eines Mono- oder Disazofarbstoffes, der Formel

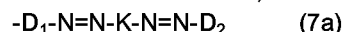


oder

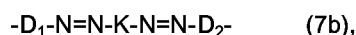


oder eines davon abgeleiteten Metallkomplexes; D_1 ist der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe, wobei D_1 , M und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten tragen können, insbesondere Hydroxy-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppen, gegebenenfalls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen, Halogenatome oder einen faserreaktiven Rest, insbesondere einen Rest $-SO_2-Z$, wobei Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist; u = 0 oder 1 ist; und D_1 , M und K zusammen mindestens zwei Sulfogruppen, vorzugsweise drei oder vier Sulfogruppen, enthalten.

c) Ebenfalls ganz besonders bevorzugt für die Reaktivfarbstoffe der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind die Farbstoffreste eines Disazofarbstoffes, der Formel



oder



worin D_1 und D_2 unabhängig voneinander der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und K der Rest einer Kupplungskomponente der Naphthalinreihe ist; wobei D_1 , D_2 und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten tragen können, insbesondere Hydroxy-, Amino-, Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppen, gegebenenfalls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen, Halogenatome oder einen faserreaktiven Rest, insbesondere einen Rest $-SO_2-Z$, wobei Z die angegebene Bedeutung hat, und D_1 , D_2 und K zusammen mindestens zwei Sulfogruppen, vorzugsweise drei oder vier Sulfogruppen, enthalten.

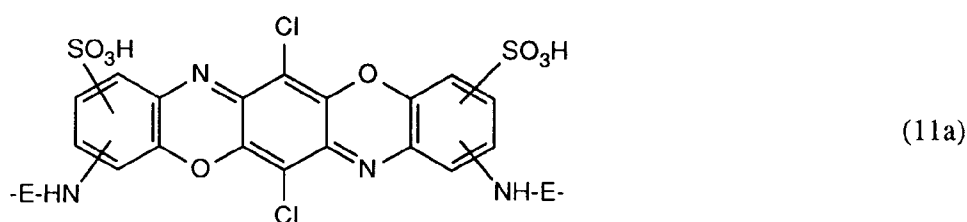
Wichtig sind

d) Farbstoffreste eines Formazanfarbstoffes, der Formel

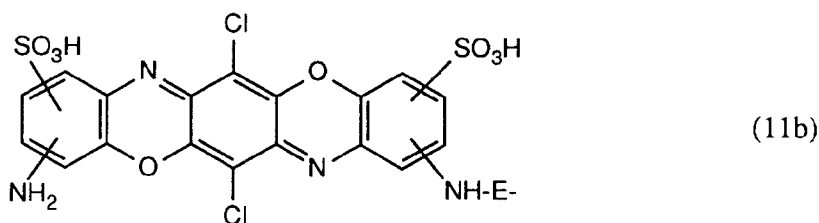


worin Pc der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins; W -OH und/oder -NR₅R₅-, R₅ und R₅' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das durch Hydroxy oder Sulfo substituiert sein kann; R₄ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; E ein Phenylrest, der durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann; oder ein Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise ein Sulfophenyl- oder Ethylenrest; und k = 1, 2 oder 3 ist.

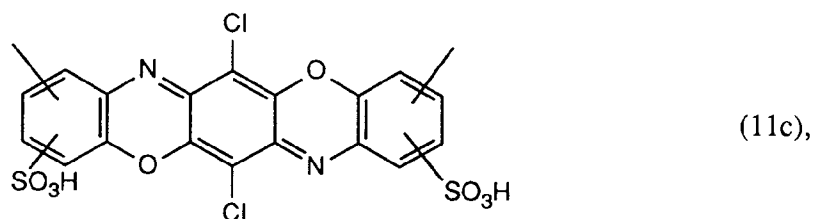
g) Farbstoffreste eines Dioxazinfarbstoffes, der Formel



oder

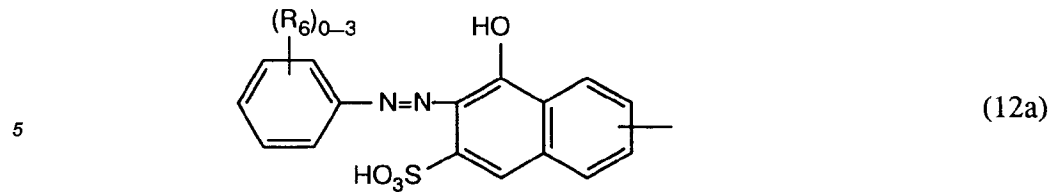


oder

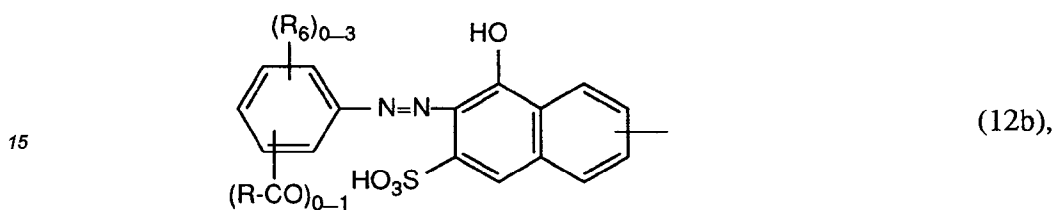


worin E ein Phenylrest, der durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann; oder ein Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen ist; und die äusseren Benzolringe in den Formeln (11a), (11b) und (11c) durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acetylamino, Nitro, Halogen, Carboxy, Sulfo oder -SO₂-Z weitersubstituiert sein können, wobei Z β-Sulfatoethyl, β-Thiosulfatoethyl, β-Phosphatoethyl, β-Acyloxyethyl, β-Halogenethyl oder Vinyl ist.

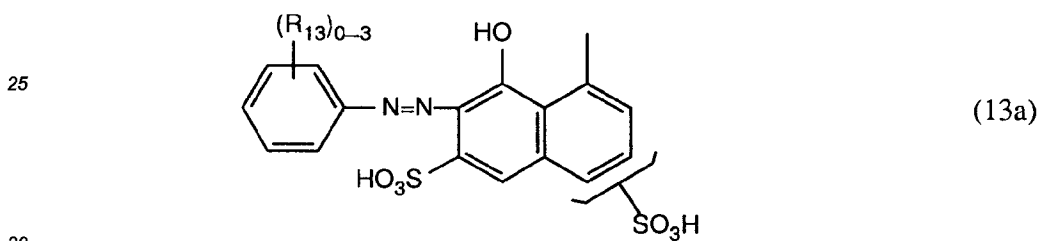
Folgende Farbstoffreste der nachfolgenden Formeln (12) bis (23) sind als Monoazo- und Polyazofarbstoffreste besonders wichtig:



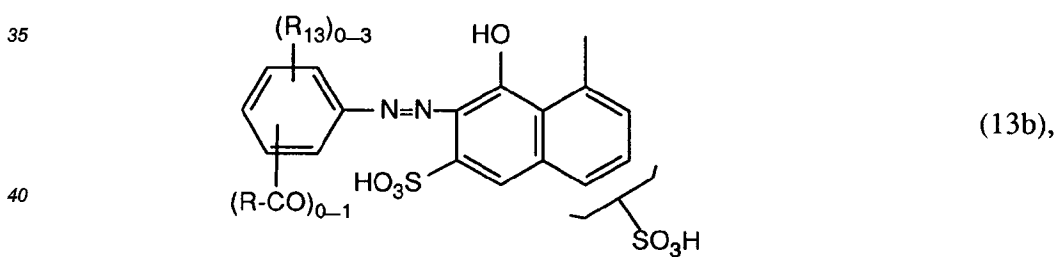
oder



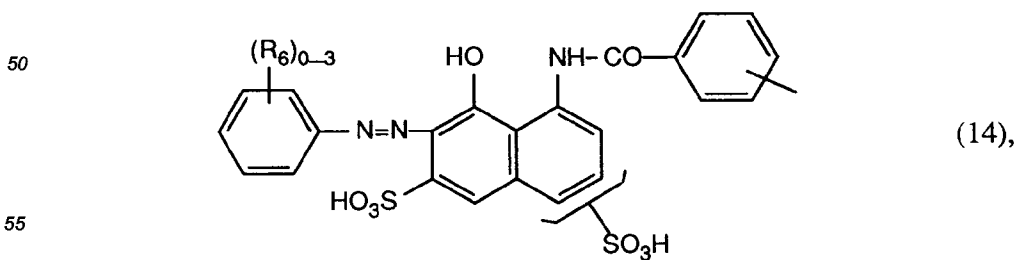
20 worin R_6 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $-SO_2$ -Z, Carboxy und Sulfo steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thio-sulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist, und R die unter Formel (4) angegebene Bedeutung hat.



oder

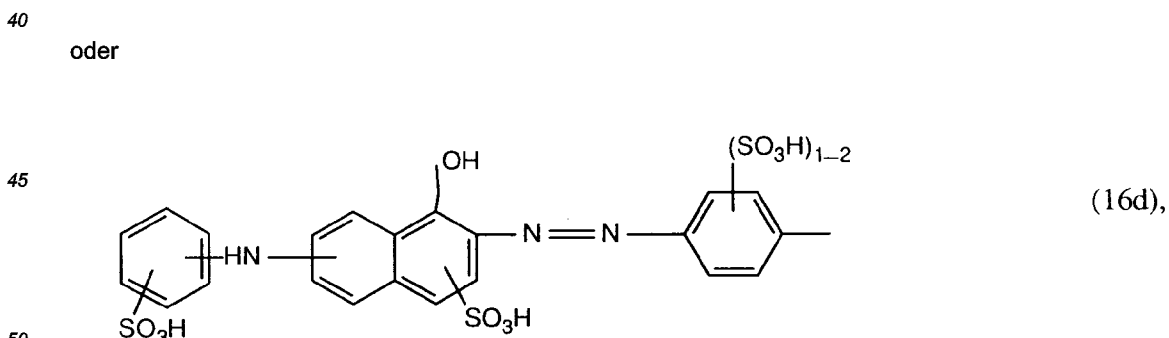
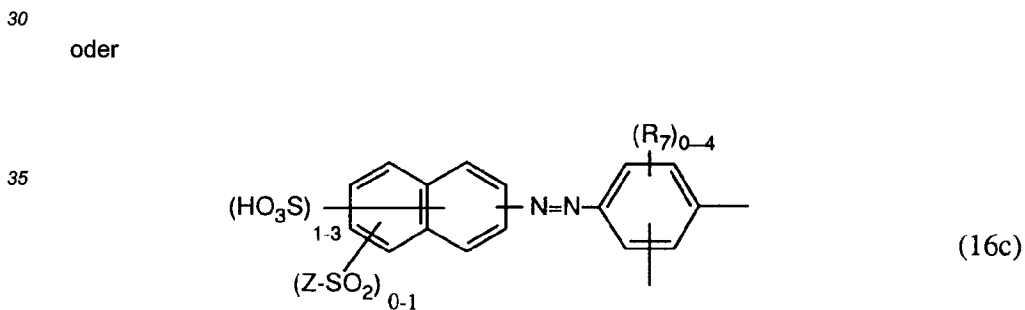
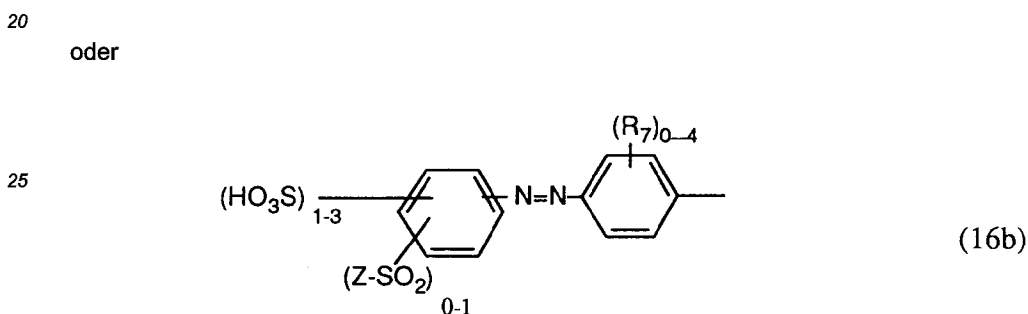
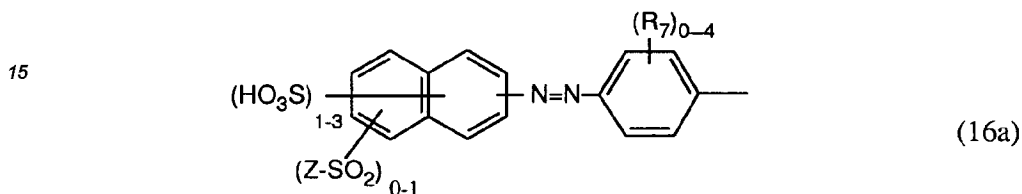
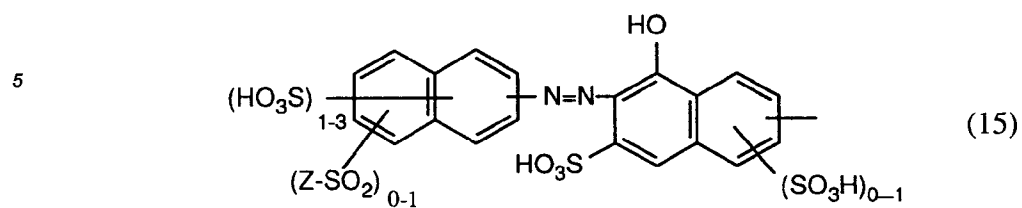


35 worin R_{13} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $-SO_2$ -Z, Carboxy, Sulfo und C_1 - C_4 -Alkoxyanilino steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist, und R die unter Formel (4) angegebene Bedeutung hat.

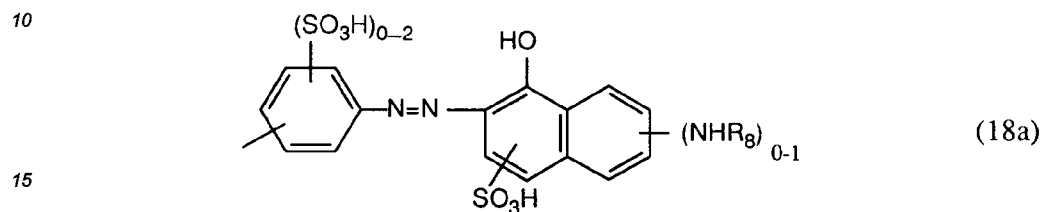
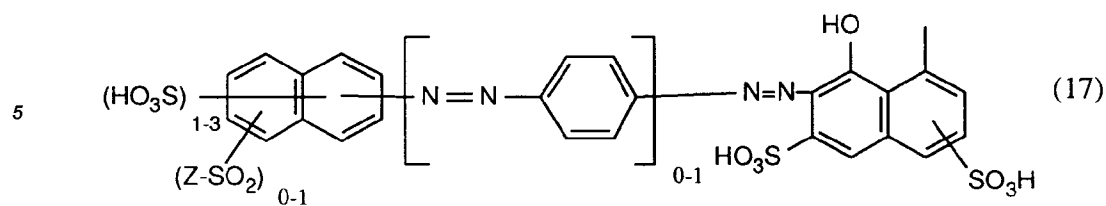


55 worin R_6 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $-SO_2$ -Z, Carboxy und Sulfo steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thio-

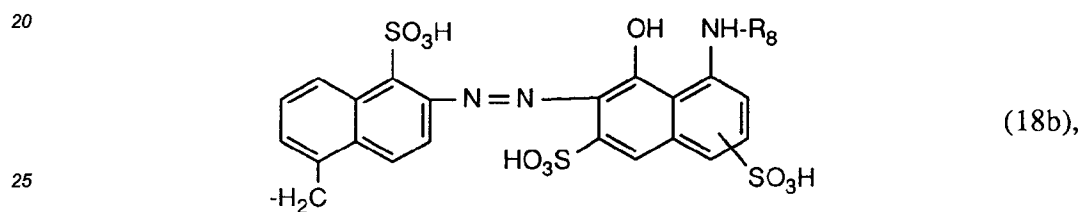
sulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist.



worin R_7 für Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Acetylamin, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist.

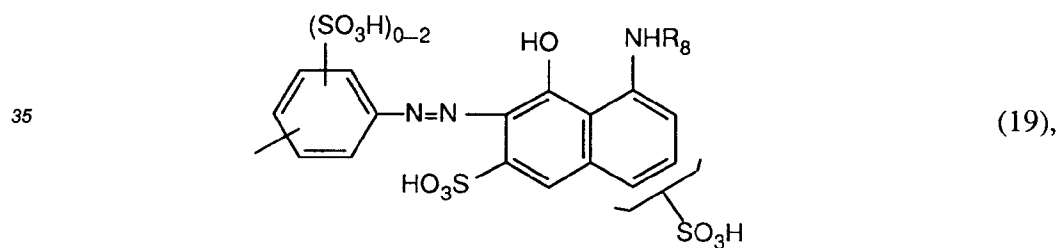


oder



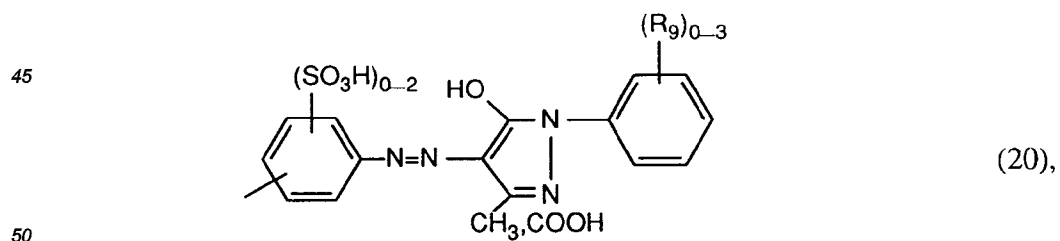
worin R_8 C_1 - C_4 -Alkanoyl oder Benzoyl ist; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyl-
oxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist.

30



40

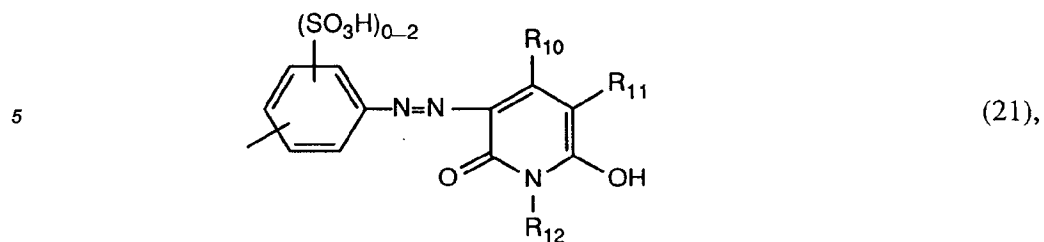
worin R_8 C_1 - C_4 -Alkanoyl oder Benzoyl ist.



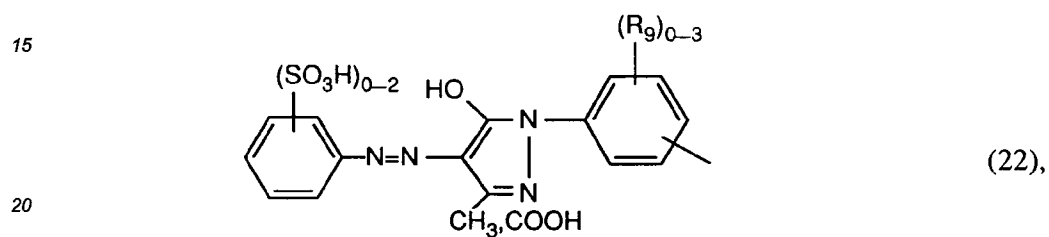
50

worin R_9 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $-SO_2$ -Z, Carboxy und Sulfo steht; und z β -Sulfatoethyl, β -Thio-
sulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist.

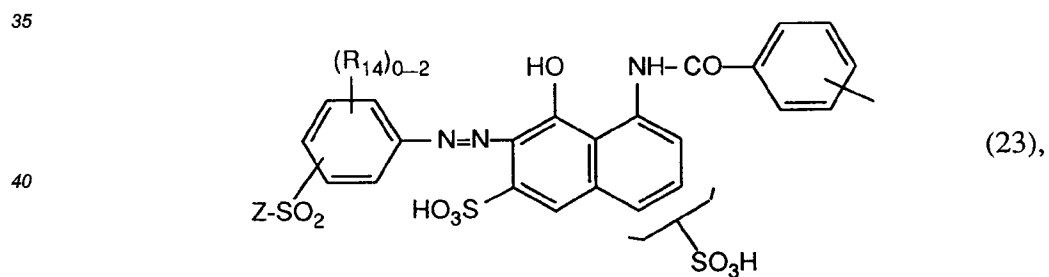
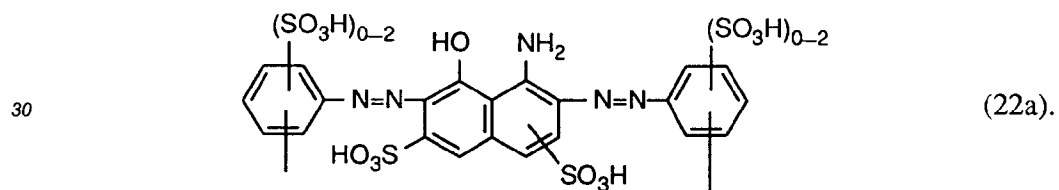
55



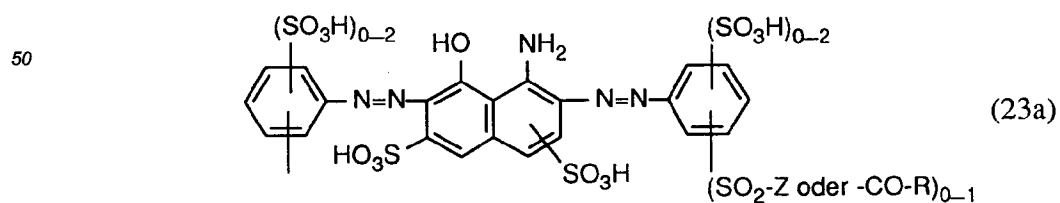
10 worin R_{12} und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, und R_{11} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist.

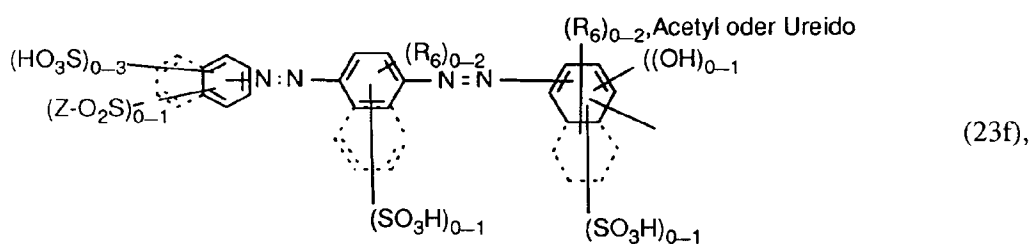
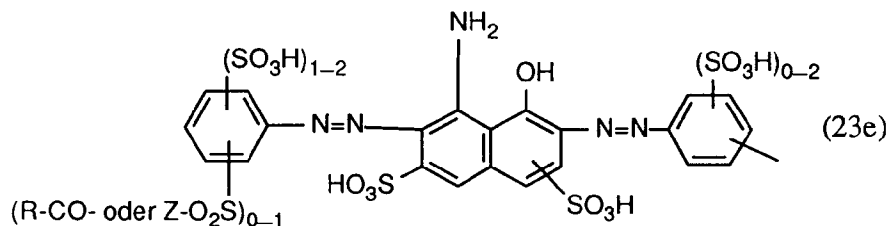
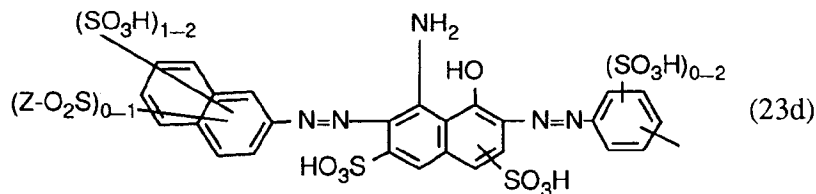
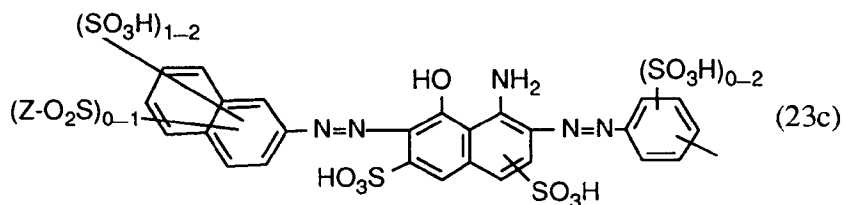
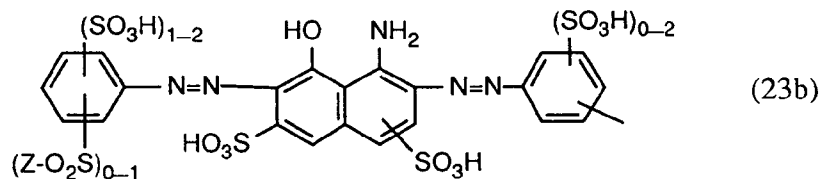


25 worin R_9 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, $-SO_2-Z$, Carboxy und Sulfo steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thio-sulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist.



45 worin R_{14} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht; und Z β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfa-toethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acyloxyethyl, β -Halogenethyl oder Vinyl ist,

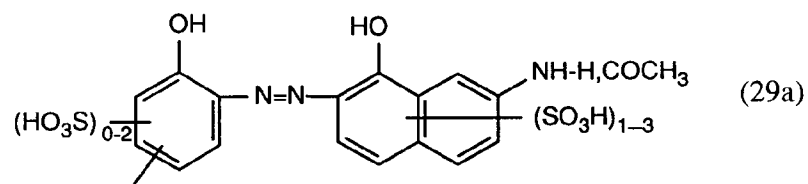
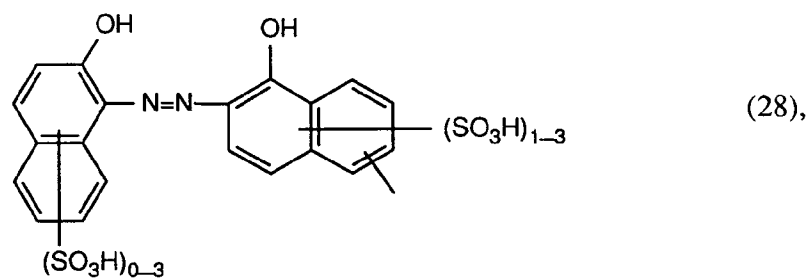
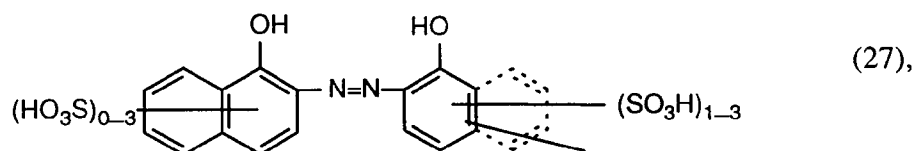
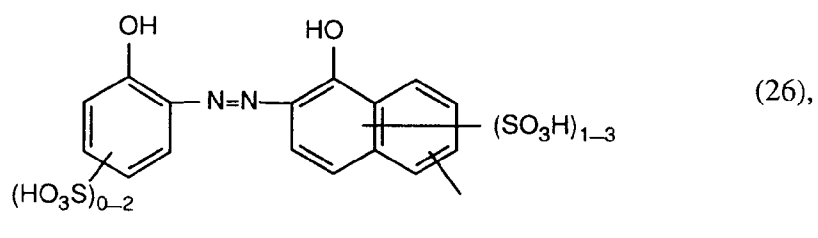
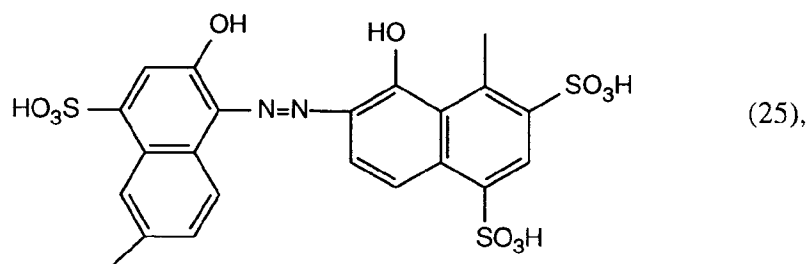
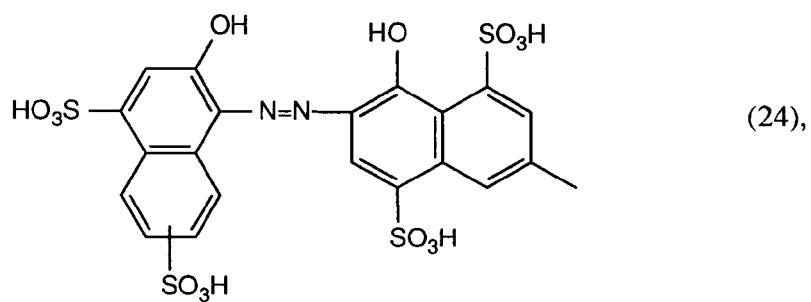


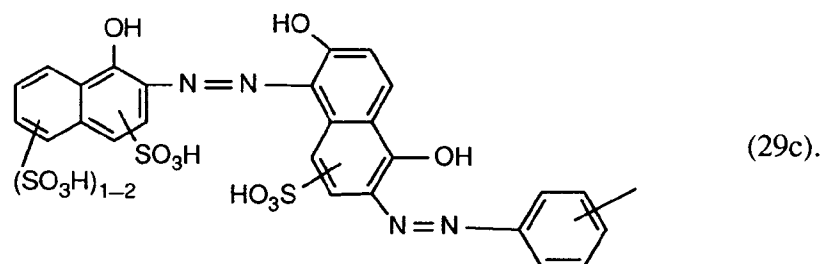
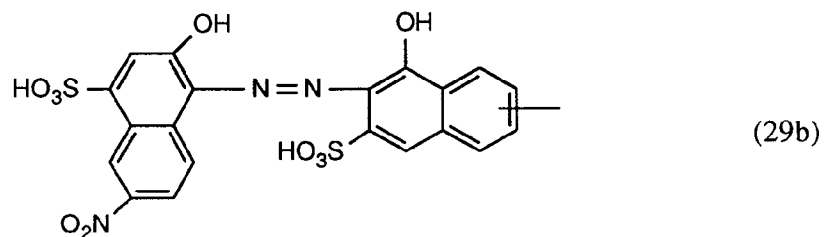


worin R_6 und Z die unter Formel (14) angegebenen Bedeutungen haben, und R die unter Formel (4) angegebene Bedeutung hat.

Besonders wichtig sind ausserdem Schwermetallkomplexe von Reaktivfarbstoffen; als komplexbildende Schwermetalle kommen vor allem Kupfer, Nickel, Kobalt oder Chrom in Betracht. Bevorzugt sind Kupferkomplexazofarbstoffe, insbesondere solche der Formeln (12) bis (23), die das Kupferatom über ein Sauerstoffatom je in ortho-Position zur Azobrücke gebunden enthalten.

Beispiele für Azofarbstoffe, die sich als Metallkomplexe eignen sind:

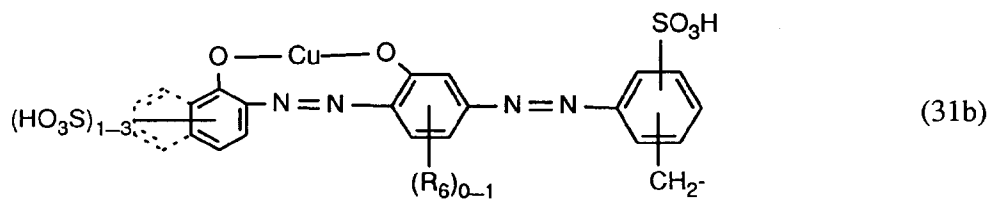
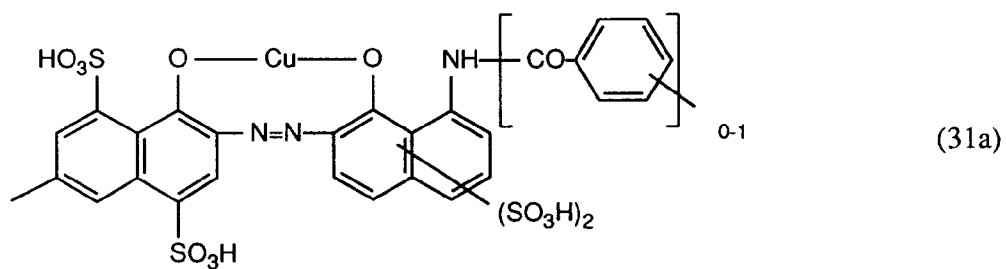
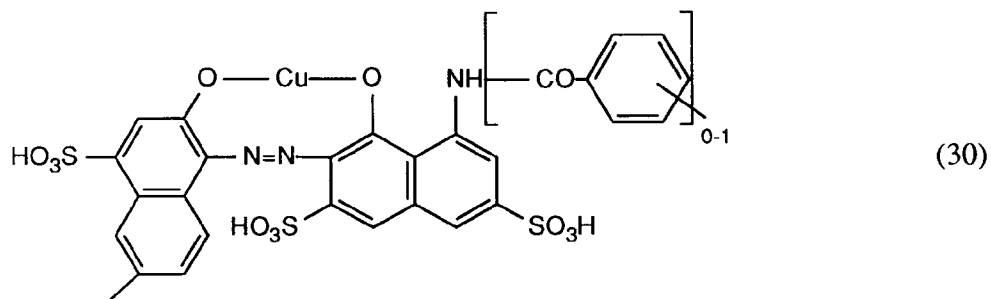


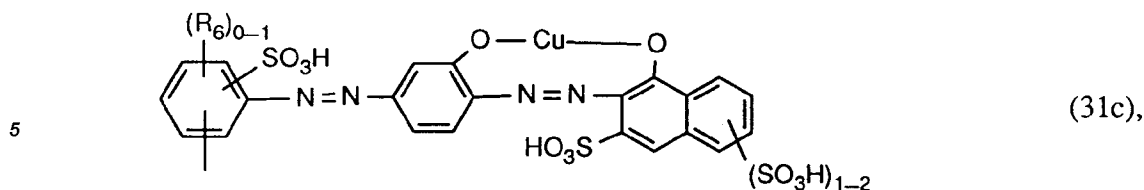


20

Als Metallatome sind Cu (1:1-Komplex) oder Cr und Co (1:2-Komplex) bevorzugt. Cr- und Co-Komplexe können die Azoverbindung der oben angegebenen Formel einmal oder zweimal enthalten, d.h. sie können symmetrisch oder mit beliebigen anderen Liganden unsymmetrisch aufgebaut sein.

Bevorzugt sind Kupferkomplexe wie z.B.

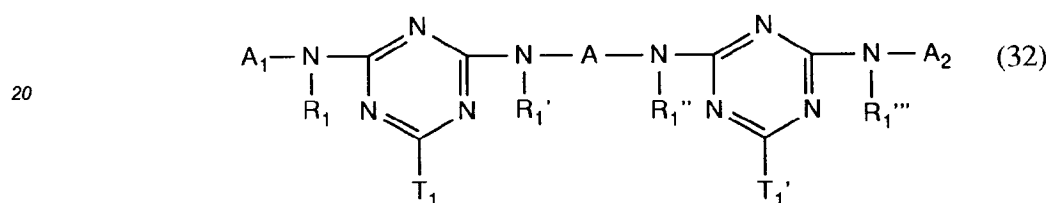




worin R_6 die unter Formel (14) angegebenen Bedeutungen hat.

Die aromatischen Ringe in den obigen Farbstoffen können weitersubstituiert sein, die Benzolringe vor allem durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Carboxy, Acetylamino oder Chlor, und die Naphthalinringe insbesondere durch Methoxy, Carboxy, Acetylamino, Nitro oder Chlor. Vorzugsweise sind die Benzolringe nicht weitersubstituiert.

Eine weitere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe von Reaktivfarbstoffen stellen Verbindungen der Formel



dar, worin A_1 und A_2 unabhängig voneinander z.B. je einen Rest der zuvor angegebenen Formel (6a) - (31c) bedeuten, T_1 und T_1' unabhängig voneinander je die zuvor für T_1 angegebenen Bedeutung haben und bevorzugt je für Chlor stehen, R_1 , R_1' , R_1'' und R_1''' unabhängig voneinander je die zuvor für R_1 angegebene Bedeutung haben und bevorzugt je für Wasserstoff stehen und A einen bivalenten aromatischen oder aliphatischen Rest, z.B. gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sulfogruppen substituiertes 1,3- oder 1,4-Phenylen oder C_2 - C_6 -Alkylen, bedeutet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Reaktivfarbstoffe bevorzugt, die mindestens eine Monohalogentriazingruppe, vorzugsweise eine Monochlortriazingruppe, enthalten.

Es können auch Farbstoffe mit zwei oder mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Farbstoffe können auf Grund der Elektrolytbeständigkeit der Komponente (a) sowohl flüssig oder als Pulver oder Granulat formuliert vorliegen.

Die Menge der eingesetzten Farbstoffe richtet sich in der Regel nach der gewünschten Farbstärke und beträgt zweckmässig 0,01 bis 400 g, vorteilhafterweise 0,5 bis 300 und vorzugsweise 1 bis 200 g pro kg Druckpaste.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Druckpaste erfolgt in einfacher Weise durch Mischen der Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls (c), sowie Harnstoff und Reduktionsschutzmittel mit der gewünschten Farbstoffformulierung, wobei zum Schluss noch die benötigte Menge an Wasser zugesetzt wird, sodass sich eine für den Direktdruck geeignete Viskosität einstellt, die zwischen 1 500 und 7 000 mPa·s liegt.

Beim Bedrucken wird die Druckpaste ganzflächig, bevorzugt musterförmig auf das Substrat aufgebracht, wobei Druckmaschinen üblicher Bauart, z.B. Rotationsfilmdruck- oder Flachfilmdruckmaschinen zweckmässig eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Bedrucken von Textilien, die aus Cellulose bestehen oder diese enthalten. Es können aber auch Wolle oder Seide bedruckt werden.

Als Cellulosematerial kommt solches aus regenerierter oder insbesondere natürlicher Cellulose in Betracht, wie z.B. Zellwolle, Viskose, Celluloseacetat, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen, z.B. solche aus Polyamid/Baumwolle oder insbesondere aus Polyester/Baumwolle, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen gleichzeitig bedruckt werden kann.

Es handelt sich dabei in der Regel vor allem um flächenförmige Textilmaterialien, wie z.B. Vliese, Filze, Teppiche, Gewirke und insbesondere Gewebe. Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet für Fasermaterialien, die gegebenenfalls mit Natronlauge vorbehandelt sind, für Cellulose-Material und Regenerat-Cellulose, wie z.B. Viskose-Cellulose.

Nach dem Auftrag der Druckpaste wird das bedruckte Textilgut vorzugsweise getrocknet und dann einem

Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um den Druck zu vervollständigen bzw. den Farbstoff zu fixieren.

Die Hitzebehandlung kann durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren werden die bedruckten Textilmaterialien einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 98 bis 210°C, vorteilhafterweise 100 bis 180°C und vorzugsweise 100 bis 120°C unterzogen.

Die Fertigstellung der Drucke durch den sogenannten Thermosolierprozess kann nach einer oder ohne Zwischentrocknung, z.B. bei einer Temperatur von 100 bis 210°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210°C, vorzugsweise 140 bis 180°C und nach einer Zwischentrocknung bei 80 bis 140°C der bedruckten Ware. Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 4 Minuten dauern.

Im Anschluss an den Druckprozess wird das cellulosehaltige Textilgut in üblicher Weise ausgewaschen, 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.

Man erhält nach dem vorliegenden Verfahren farbstarke, musterförmige Drucke auf weissem Grund mit guter Egalität, guten Echtheiten und mit scharfen Konturen.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet die für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzte Druckpaste enthaltend ausser mindestens einem wasserlöslichen Reaktivfarbstoff

- (a) ein wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer,
- (b) Fixieralkali,
- sowie gegebenenfalls
- (c) ein Entlüftungsmittel.

Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemässe Druckpaste als weitere Zusätze Harnstoff, sowie Reduktionsschutzmittel.

Für die erfindungsgemässe Druckpaste gelten bezüglich R und M, der Komponenten (a) und (b), sowie den gegebenenfalls zugesetzten Komponente (c), Harnstoff und Reduktionsschutzmittel die gleichen Bevorzugungen, wie oben bei den Druckverfahren angegeben.

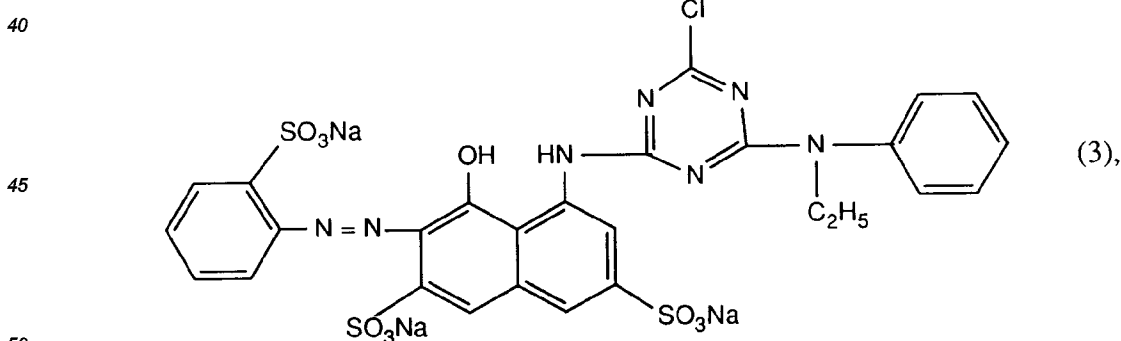
Die erfindungsgemässe Druckpaste zeichnet sich durch eine gute Homogenität, ausgezeichnete Lagerstabilität sowie einfache Handhabung aus.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1:

Ein Gewebe aus gebleichter, mercerisierter Baumwolle wird auf einer Flachfilmdruckmaschine mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung musterförmig bedruckt:

100 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel



- 10 g/kg 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz,
- 75 g/kg 20%-ige, wässrige Na₂CO₃ calc. Lösung,
- 100 g/kg Harnstoff,
- 55 540 g/kg Homopolymerisat von
- 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure K-Salz als 25%-ige wässrige Lösung (Viskosität einer 5%igen wässrigen Lösung gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 4, 20 rpm, 20°C 350 mPa·s),

2 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol
und

173 g/kg Wasser

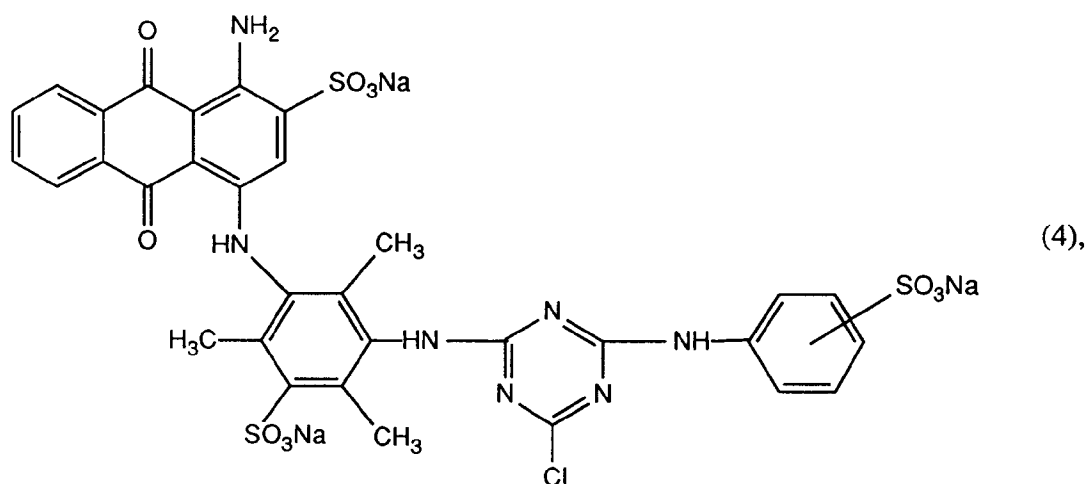
Die Druckpaste weist einen pH-Wert von 11,3 auf. Die Viskosität beträgt 2 400 mPa.s, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C. Das bedruckte Gewebe wird bei 90° C getrocknet und zur Fixierung des Farbstoffes während 8 min. mit Sattdampf bei 100° C behandelt. Das Gewebe wird anschließend mit kaltem und kochendem Wasser gespült, bis die nicht fixierten Anteile des eingesetzten Farbstoffes und der Hilfsmittel entfernt sind. Nach der Trocknung des Gewebes bei 90 bis 100° C enthält man einen farbstarken roten egal Druck mit scharfen Konturen. Zudem weist das behandelte Gewebe einen weichen Griff auf.

Beispiel 2:

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch anstelle der handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel (3) 33 g/kg der Granulatformulierung des gleichen Farbstoffes ein und erhöht dementsprechend die Menge Wasser auf 240 g/kg. Man erhält ebenfalls einen farbstarken roten egal Druck mit scharfen Konturen und weichem Griff. Die Viskosität der Druckpaste wird durch den Einsatz einer anderen Handelsform nicht beeinflusst.

Beispiel 3:

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, bedruckt aber anstelle eines gebleichten, mercerisierten Baumwollgewebes ein gebleichtes Viskosegewebe mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung:
100 g/kg einer handelsüblichen, flüssigen Formulierung des Farbstoffes der Formel:



10 g/kg 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz,

75 g/kg 20%-ige, wässrige Na₂CO₃ calc. Lösung,

100 g/kg Harnstoff,

540 g/kg Homopolymerisat von

2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Na-Salz als 25%-ige wässrige Lösung,

2 g/kg Entlüftungsmittel auf Basis von 2-Ethyl-n-hexanol
und

173 g/kg Wasser.

Man erhält einen farbstarken blauen egal Druck mit scharfen Konturen und weichem Griff. Die Viskosität der Druckpaste, gemessen am Viskosimeter Brookfield RVT, Spindel 6, 20 UpM bei 25° C, wird durch den Einsatz eines anderen Farbstoffes nicht verändert und bleibt bei 2 400 mPa.s.

Die Farbstofffixierung erfolgt bei den obigen Beispielen unter folgenden Bedingungen:

- Dämpfen mit Sattdampf: 4-10 min bei 100-102° C
- Thermofixieren mit Heissluft: 3-5 min bei 130-150° C
- Hochtemperaturdämpfen mit überhitztem Dampf: 4 min bei 120-150° C

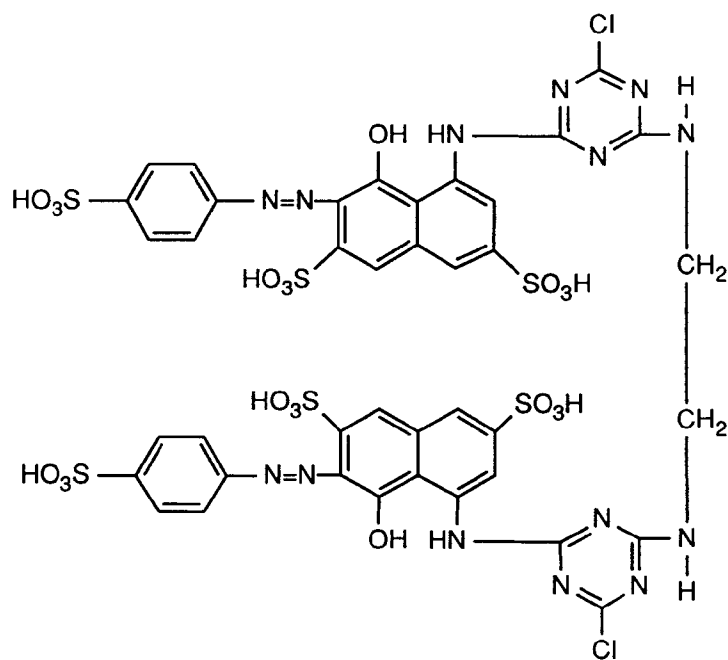
Beispiele 4-7:

Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und verwendet anstelle des dort eingesetzten 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Homopolymerisats die äquivalente Menge eines der im folgenden genannten Polymere, werden ähnlich gute Ergebnisse erzielt.

- 4 Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-K-Salz und Octylacrylamid (99,5/0,5 Mol-%) mit einer Brookfieldviskosität von 170 mPa·s (5%ige Lösung, Spindel 4, 20 rpm, 20°C).
- 5 Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-K-Salz und Acrylamid (60/40 Mol-%) mit einer Brookfieldviskosität von 250 mPa·s (5%ige Lösung, Spindel 4, 20 rpm, 20°C).
- 6 Copolymer aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-K-Salz und Acrylsäure-K-Salz (80/20 Mol-%) mit einer Brookfieldviskosität von 125 mPa·s (5%ige Lösung, Spindel 4, 20 rpm, 20°C).
- 7 Styrolsulfonat-Na-Salz mit einer Brookfieldviskosität von 100 mPa·s (5%ige Lösung, Spindel 4, 20 rpm, 20°C).

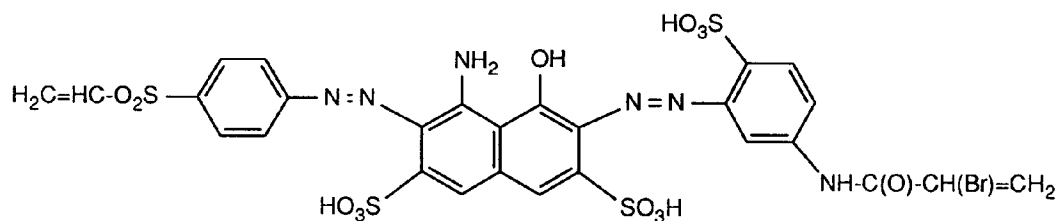
Beispiele 8-13:

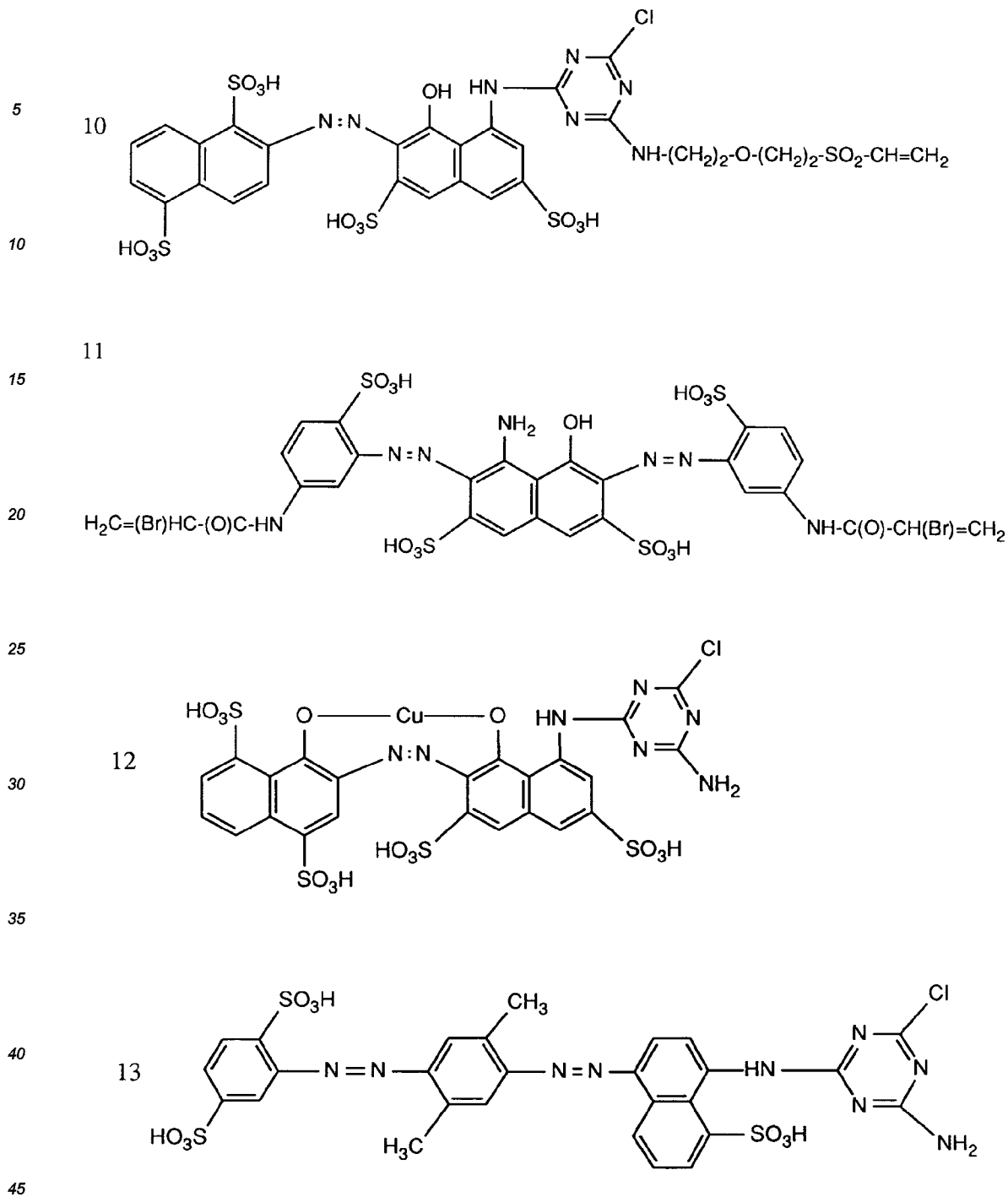
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und verwendet anstelle des dort eingesetzten Reaktivfarbstoffes die äquivalente Menge eines der im folgenden genannten Reaktivfarbstoffe, werden ähnlich gute Ergebnisse erzielt.



8

9





Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von Fasermaterial mit Reaktivfarbstoffen im Direktdruck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasermaterialien mit einer Druckpaste bedruckt, die ausser mindestens einem wasserlöslichen Reaktivfarbstoff
- (a) ein wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer,
 - (b) Fixieralkali
- und gegebenenfalls
- (c) ein Entlüftungsmittel, enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (a) um Homo-Co- oder Pfropfpolymeren, die ≥ 20 Mol-% Einheiten eines sulfogruppenhaltigen Monomeren ausgewählt aus der Gruppe
(Meth)acrylamidomethansulfonsäure,
5 Vinylsulfonsäure,
(Meth)allylsulfonsäure,
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure,
3-(Meth)acrylamidopropansulfonsäure,
3-Sulfopropyl(meth)acrylat,
10 Bis-(3-sulfopropylitaconat),
4-Styrolsulfonsäure und
3-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure
enthalten, handelt.
- 15 3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (a) um Homo- oder Copolymerisate, die ≥ 50 Mol-%, insbesondere ≥ 75 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Einheiten enthalten, handelt.
- 20 4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) der Druckpaste ein Homopolymerisat von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Form ihrer Alkalisalze verwendet.
- 5 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer (a) ein Molgewicht von 1000 bis 3000000 und vorzugsweise 5000 bis 500000 aufweist.
- 25 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Druckpaste verwendet, die ein Entlüftungsmittel, insbesondere ein silikonölarms bis silikonölfreies Entlüftungsmittel enthält.
- 30 7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Entlüftungsmittel einen höheren Alkohol mit einem Siedebereich über 100°C , Terpenöle, Mineralöle oder deren Gemische enthält.
8. Verfahren gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Entlüftungsmittel ein Octanol oder dessen Gemisch mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen enthält, welches 0 bis 5% Silikonöl aufweist.
- 35 9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste als weitere Komponente Harnstoff enthält.
- 40 10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste als weitere Komponente ein Reduktionsschutzmittel enthält.
- 45 11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsschutzmittel ein 2-Nitrobenzolsulfonsäure Na-Salz ist.
- 50 12. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckpaste
0,5 bis 20, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gewichtsprozent der Komponente (a),
1 bis 10 Gewichtsprozent Fixieralkali,
0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent eines Entlüftungsmittels,
0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Harnstoff und
0,1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent eines Reduktionsschutzmittels enthält.
13. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial cel-
lulosehaltiges Fasermaterial verwendet.
14. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 bedruckte Material.
- 55 15. Wässrige Druckpaste enthaltend ausser mindestens einem wasserlöslichen Reaktivfarbstoff
(a) ein wasserlösliches sulfogruppenhaltiges Polymer,
(b) Fixieralkali

und gegebenenfalls
(c) ein Entlüftungsmittel.

- 5 **16.** Druckpaste gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) ein Homopolymerisat der 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure in Form eines Alkalioder Erdalkalisalzes ist.
17. Druckpaste gemäss Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente Harnstoff enthält.
- 10 **18.** Druckpaste gemäss einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente ein Reduktionsschutzmittel enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0518

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 152 095 (HENKEL) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 10 * ---	1, 15	D06P1/52
X	EP-A-0 161 038 (ALLIED COLLOIDS LTD.) * Seite 2, Zeile 11 - Zeile 21 * * Seite 10, Zeile 3 - Zeile 23 * ---	1, 15	
D,X	US-A-4 604 099 (BERENDT ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1, 15	
A	DE-A-1 595 680 (BAYER) * das ganze Dokument * ---	1, 15	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 8, 25. August 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 73688, FUKUI, KIYOSHI 'Coloring assistants for dyeing or printing of textiles.' * Zusammenfassung * & JP-A-80 051 884 (...) 15. April 1980 ---	1, 15	
A	AMERICAN DYESTUFF REPORTER Bd. 81, Nr. 2, Februar 1992, NEW YORK US Seiten 34 - 39 TELI, RAMANI 'Developing a thickener to replace sodium alginate in printing reactive dyes.' * das ganze Dokument * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 SEPTEMBER 1993	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)