

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 590 397 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93114661.7**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/52, D06P 1/642,
D06P 3/66**

22 Anmeldetag: **13.09.93**

30 Priorität: **26.09.92 DE 4232331**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.94 Patentblatt 94/14

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

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)**

72 Erfinder: **von der Eltz, Andreas, Dr.
Eschersheimer Landstrasse 514
D-60433 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: Schrell, Andreas, Dr.
Gersthofer Strasse 13
D-65929 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: Russ, Werner Hubert, Dr.
Wingertstrasse 8 a
D-65439 Flörsheim am Main(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Färbungen gemäss der "Ink-Jet"-Drucktechnik auf modifizierten Fasermaterialien mit anionischen Textilfarbstoffen.**

57 Es wird ein Verfahren zum Färben von flächigen Fasermaterialien, insbesondere solchen von oder mit Cellulosefasern, mit anionischen Farbstoffen, insbesondere mit solchen, die eine oder mehrere faserreaktive Gruppen enthalten, beschrieben, bei welchem man eine wässrige, alkalifreie und vorzugsweise elektrolytarme oder gänzlich elektrolytfreie Lösung des anionischen Farbstoffes auf ein Fasermaterial appliziert, das mittels einer Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine oder mehrere primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe(n) oder quartäre Ammoniumgruppe(n) enthält, wobei diese Gruppen auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, und gemäß diesem Färbverfahren die Applikation der Farbstofflösung unter Anwendung der Ink-Jet-Printing-Sprühtechnik durchführt. In der Regel kann eine Nachbehandlung durch Wäsche entfallen. Die kostenträchtige Aufbereitung von Abwässern, die sich aus den ansonsten anfallenden überschüssigen Färbeflotten ergeben, entfällt. Bei Anwendung faserreaktiver Farbstoffe ist die Fixierung unter Anwendung von Alkali nicht erforderlich; in der Regel erfolgt sie durch eine kurze Hitzebehandlung.

EP 0 590 397 A1

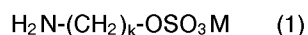
Textilmaterialien, wie Gewebe, Gewirke, Garne und Vliesstoffe, die Cellulosefasern enthalten, können nach bekannten Verfahren mit anionischen Farbstoffen gefärbt werden. In neuerer Zeit kommt zu den klassischen Färbemethoden der Druck-, Auszieh- und Klotz-Verfahren eine moderne Sprühtechnik hinzu, die unter dem Namen "Ink-Jet-Printing" zuerst auf Papier, später auch auf Textilmaterialien angewendet wurde. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß für die Fixierung des Farbstoffes auf der Faser, insbesondere beim Färben mit Reaktivfarbstoffen, Alkali benötigt wird. Das Alkali wird vor, nach oder während der Applikation des Farbstoffes auf das Fasermaterial dem Färbeprozess zugefügt; nach der Fixierung muß das Alkali jedoch in aufwendigen Waschprozessen zusammen mit Farbstoffhydrolysaten entfernt werden. Besonders die in herkömmlichen Prozessen entstehenden Farbstoffhydrolysate verursachen bei ungenügender Auswaschbarkeit starke Anblutungen oder zumindest ein Verwischen scharfer Konturen.

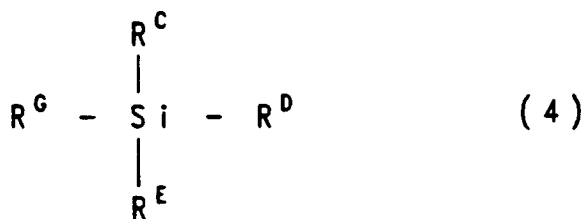
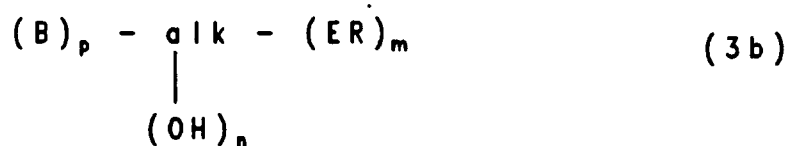
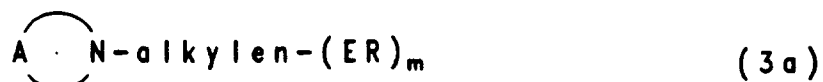
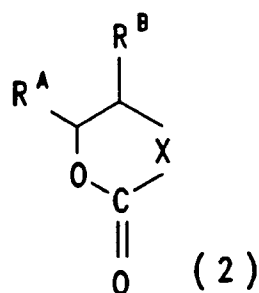
Das Ink-Jet- oder Tintenstrahl-Druckverfahren bietet von den berührungslosen Druckverfahren die einzige Möglichkeit, schnell, leise und in hoher Auflösung farbige Bilder zu produzieren. Bei diesem Verfahren verwendet man üblicherweise wäßrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Papier oder in einen Farbfänger gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Titenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll, wobei bei dem letztgenannten Verfahren über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert wird. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color. 19 (8), 23-29, und 21 (6), 27-32, beschrieben.

Es ist weiterhin bekannt, daß man durch Zusatz alkaliabspaltender Mittel, wie beispielsweise Halogenacetaten, und anschließendem Dämpfen auch unter Verwendung von Reaktivfarbstoffen nach dem Ink-Jet-Verfahren färben kann (vgl. bspw. Japanische Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Sho-63-068680 und Hei-3-205179). Des weiteren ist aus der japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Sho-63-085188 bekannt, ein Textilmaterial mit einem kationischen Polymer zu beschichten und dieses anschließend mit anionischen Farbstoffen im Tintenstrahl-Druckverfahren zu färben. In diesem Verfahren wird keine kovalente Bindung wie beim Einsatz von Reaktivfarbstoffen erzielt, aber es wird die Substratcharakteristik entscheidend durch die Polymerauflage verändert.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr ein Verfahren zum Färben von flächigen Fasermaterialien, insbesondere solchen von oder mit Cellulosefasern, mit anionischen Farbstoffen, insbesondere solchen mit faserreaktiven Gruppen, gefunden, mit welchem brillante Färbungen in hellen und in tiefen Tönen mit guter Farbstärke unter hervorragender Konturenschärfe erhalten werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine wäßrige Farbstofflösung, die alkalifrei und vorzugsweise elektrolytarm oder gänzlich elektrolytfrei ist, auf ein Fasermaterial appliziert, das durch eine Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine eine oder mehrere, wie 2 oder 3, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe(n) oder quartäre Ammoniumgruppe(n) enthaltende Verbindung ist, wobei diese Amino- und Ammoniumgruppen auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, und daß man die Applikation der Farbstofflösung unter Anwendung der Ink-Jet-Printing-Sprühtechnik (worunter alle Minimalauftrags-Sprühtechniken verstanden werden) durchführt.

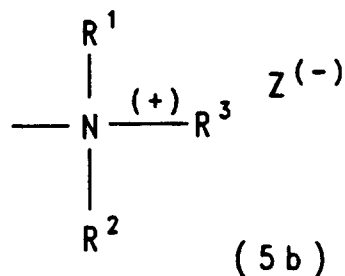
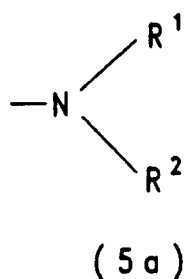
Solche Verbindungen sind insbesondere Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (1), (2), (3a), (3b) und (4)





in welchen bedeuten:

- M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium;
 k ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 2;
 R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (5a) oder (5b)



substituiert sein kann, in welchen

- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
 R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
 R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder
 R¹ und R² 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

Z⁽⁻⁾

5

R^B

X

ER

A und N

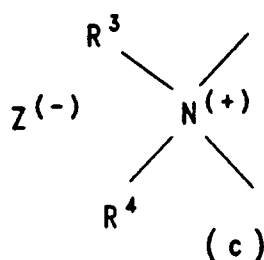
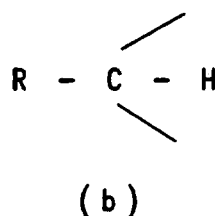
10

A

15



20



25

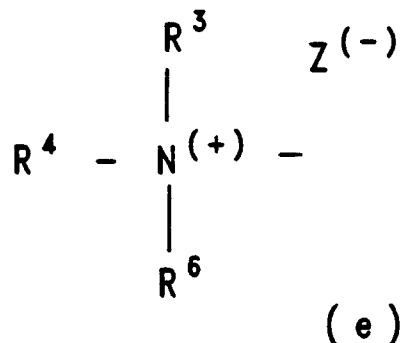
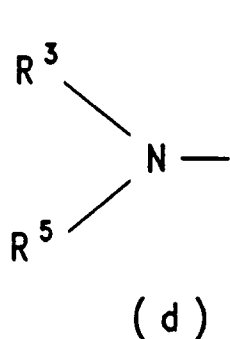
R

30

R³R⁴Z⁽⁻⁾

B

40



50

55

R³, R⁴ und Z⁽⁻⁾R⁵R⁶

p

in welchen

eine der obengenannten Bedeutungen besitzt und

Methyl oder Ethyl ist und

Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

alkylen ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert sein kann, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist;

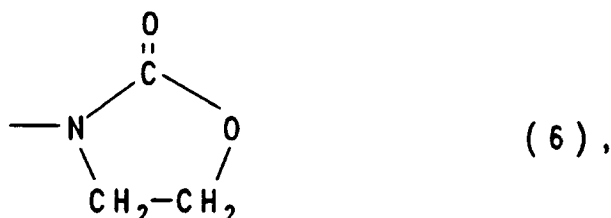
alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen, oder ist ein geradkettiger oder verzweigter, bevorzugt geradkettiger, Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt von 3 bis 5 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist, und ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 2 bis 4 C-Atomen;

m ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

n ist eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

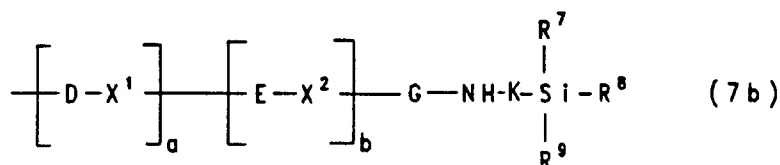
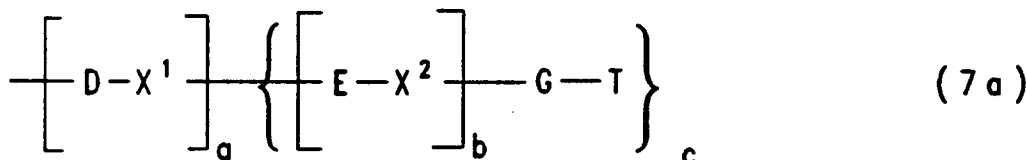
die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen in den Verbindungen (3a) und (3b) können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein;

R^C ist Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy, Ethoxy und Propoxy, Halogen, wie Chlor und Brom, Hydroxy, Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Ethoxy, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy, substituiert ist, N-Morpholino, N-Imidazolino oder eine Gruppe der Formel (6)



vorzugsweise Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen und durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen;

R^D ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (7a) oder (7b)



worin bedeuten:

a ist die Zahl Null oder 1;

b ist eine ganze Zahl von Null bis 10, vorzugsweise Null oder 1 bis 5 und insbesondere Null oder 1 bis 3;

c ist die Zahl 1 oder 2 und ist zwingend 1, falls a gleich Null ist;

die Summe von (a + b) ist bevorzugt gleich 1 oder größer als 1, insbesondere bevorzugt 1, 2, 3 oder

4;

R⁷ hat eine der Bedeutungen von R^C;

R⁸ ist Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethoxy und Methoxy, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und Methyl, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, oder Phenyl-alkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-

Atomen, wobei der Phenylenrest durch Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Sulfo und Carboxy substituiert sein kann, und wobei diese Reste R^8 noch durch eine Gruppe T der obigen Bedeutung substituiert sein können;

R^9 hat eine der Bedeutungen von R^C oder R^E ;

D ist Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen-alkylen, Alkylen-phenylen, Alkylen-phenylen-alkylen oder Phenylen-alkylen-phenylen, wobei die Alkylengruppen dieser Reste solche von 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, sind und durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein können und die Phenylenreste durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein können;

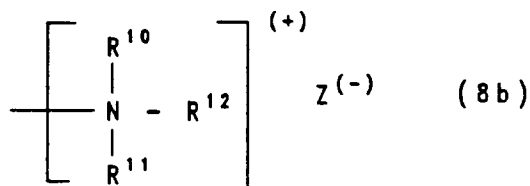
X^1 ist im Falle von c gleich 1 eine Gruppe der Formel -S-, -O-, -NH- oder -N(R)-, in welcher R Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl oder Ethyl, ist, und ist vorzugsweise eine Gruppe der Formel -O- oder -NH-, oder ist im Falle von c gleich 2 ein Stickstoffatom;

E ist Cycloalkylen von 5 bis 8 C-Atomen, wie Cyclohexylen und Cyclopentylen, oder Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere von 2 oder 3 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfato, Sulfo oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann, vorzugsweise Alkylen von 2 bis 4 C-Atomen;

X^2 ist eine Gruppe der Formel -S-, -O-, -NH- oder -N(R)- mit R der obengenannten Bedeutung und vorzugsweise -O- oder -NH-;

G ist Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen-alkylen, Alkylen-phenylen, Alkylen-phenylen-alkylen oder Phenylen-alkylen-phenylen, wobei die Alkylengruppen dieser Reste solche von 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, sind und durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein können und die Phenylenreste durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein können, oder G kann eine direkte Bindung sein, falls (a + b) nicht Null ist, und ist vorzugsweise Alkylen von 2 bis 4 C-Atomen oder eine direkte Bindung im Falle von (a + b) gleich 1 oder größer als 1;

T ist Hydroxy, Thiol oder vorzugsweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (8a) oder (8b), insbesondere der Formel (8a)



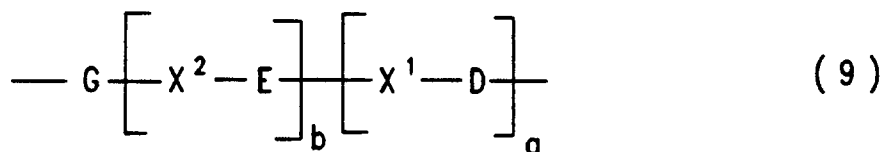
in welchen

R^{10} Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Phenyl, Sulfophenyl, Amino, Thio oder Hydroxy substituiert sein kann, oder Carbamoyl ist, das mono- oder disubstituiert sein kann, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Sulfophenyl, Cycloalkyl von 5 bis 8 C-Atomen und Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Amino, Thio oder Hydroxy substituiert ist,

R^{11} Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Phenyl, Sulfophenyl, Methoxy, Ethoxy, Amino, Thio oder Hydroxy substituiert sein kann,

R^{12} Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das substituiert sein kann, wie beispielsweise durch Hydroxy, Amino, Thio, Carboxy oder Sulfo, oder Alkenyl von 2 bis 6 C-Atomen, vorzugs-

weise von 2 bis 4 C-Atomen, ist, und
 $Z^{(-)}$ die obengenannte Bedeutung hat;
 K ist ein Rest der allgemeinen Formel (9)



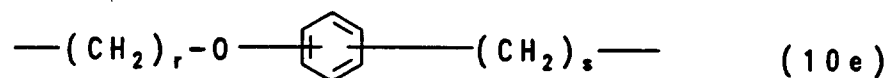
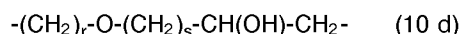
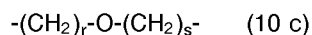
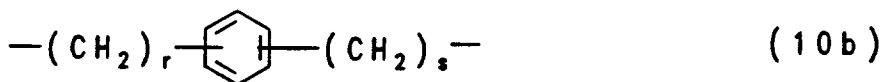
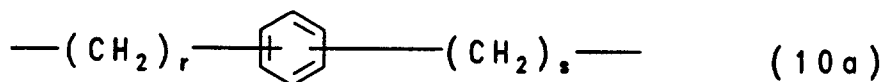
in welcher G, X^2 , E, X^1 , D, a und b eine der obengenannten, insbesondere bevorzugten, Bedeutungen haben;

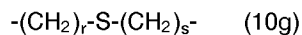
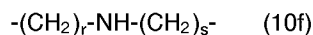
R^E ist Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Propoxy, Ethoxy und Methoxy, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Halogen, wie Chlor und Brom, Hydroxy, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und Methyl, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, Alkynyl von 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 3 bis 5 C-Atomen, oder Phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7a) oder (7b), vorzugsweise Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7a) oder (7b);

R^G hat eine der für R^C oder R^E genannten Bedeutungen;

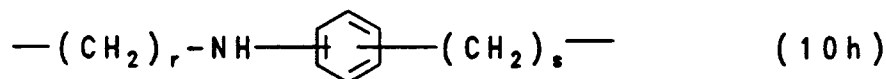
mindestens einer der an das Siliciumatom gebundenen Substituenten ist ein hydrolysierfähiger Substituent aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, Amino und Amido, wie beispielsweise solche, die anfangs für den Formelrest R^C genannt sind, wobei hiervon Alkoxyreste bevorzugt sind.

Der Rest der Formel (9) und der diesem in Formel (7a) entsprechende Rest der allgemeinen Formel $-\text{[D-X}^1\text{]}_a\text{[E-X}^2\text{]}_b\text{G-}$ ist bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel (10a), (10b), (10c), (10d), (10e), (10f), (10g), (10h), (10i) oder (10j), bevorzugt hiervon ein Rest der allgemeinen Formel (10c), (10d), (10e), (10f), (10h), (10i) oder (10j):



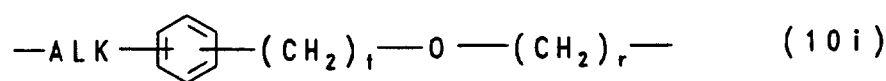


5



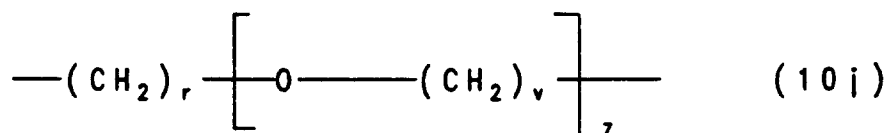
10

15



20

25



30 in welchen

r eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, ist,

s eine ganze Zahl von Null bis 6, vorzugsweise von 1 bis 4, bedeutet,

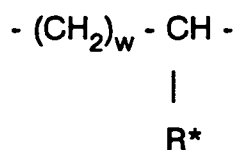
t eine ganze Zahl von Null bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, ist,

v eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, ist,

35 z eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 und insbesondere 1, ist, und

ALK einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, wobei der verzweigte Alkylrest vorzugsweise ein solcher der Formel

40



45

ist,

in welcher w eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und R* für Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen steht.

R¹⁰ ist bevorzugt Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, oder Cyclohexyl und insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, besonders Wasserstoff. R¹¹ ist bevorzugt Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl und Ethyl, Phenyl oder Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Methoxy oder Ethoxy substituiert ist, hiervon weniger bevorzugt Wasserstoff. Bevorzugt stellt die Gruppe der Formel (8a) eine sekundäre Aminogruppe dar, wie insbesondere die Methylamino- oder Ethylaminogruppe.

Bevorzugt stellt nur einer der Reste R^A und R^B eine Alkylgruppe mit einer Gruppe der Formel (5a) oder (5b) dar.

Die für die obigen Formelreste erwähnten Alkyl-, Alkenyl- und Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Die einzelnen Formelreste können, im Rahmen ihrer gegebenen Bedeutung, zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

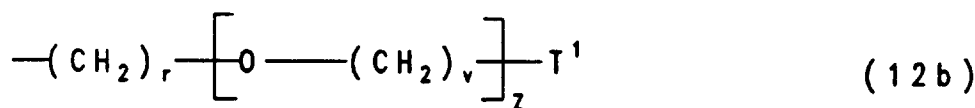
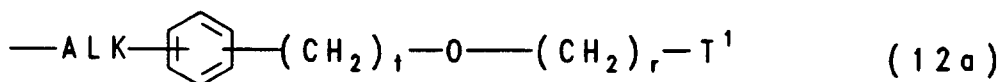
Erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen (1), (2), (3a) und (3b) sind beispielsweise β -Sulfatoethylamin, 2-Oxo-1,3-oxazolidin, 4-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 5-Aminomethyl-2-oxo-1,3-oxazolidin, 4-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-chlorid, 5-(Trimethylammonium-methyl)-2-oxo-1,3-oxazolidinchlorid, 1-(Trimethylammonium-methyl)-ethylencarbonat-chlorid, N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, N-[β -(β' -Sulfatoethoxy)-ethyl]-piperazin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-piperidin, N-(γ -Sulfato- β -hydroxy-propyl)-pyrrolidin, N-(β -Sulfatoethyl)-piperidin, die Salze des 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propans, wie 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat, 2-Sulfato-3-hydroxy-1-amino-propan, 3-Sulfato-2-hydroxy-1-amino-propan, 1-Sulfato-3-hydroxy-2-amino-propan, 3-Hydroxy-1-sulfato-2-amino-propan, 2,3-Disulfato-1-amino-propan und 1,3-Disulfato-2-amino-propan sowie Derivate dieser Verbindungen mit einer anderen Estergruppe statt der Sulfatgruppe, wie mit der Phosphatgruppe, einer Alkanoyloxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie der Acetyloxygruppe, der p-Tosyloxy- und 3,4,5-Trimethyl-phenylsulfonyloxy-Gruppe.

Von den erfindungsgemäß verwendbaren Silanverbindungen der allgemeinen Formel (4) sind insbesondere diejenigen hervorzuheben, die eine sekundäre Aminogruppe enthalten und die der allgemeinen Formel (11)



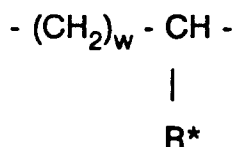
entsprechen, in welcher

R^C eine der obengenannten Bedeutungen besitzt,
 R^H eine Gruppe der allgemeinen Formel (12a) oder (12b)



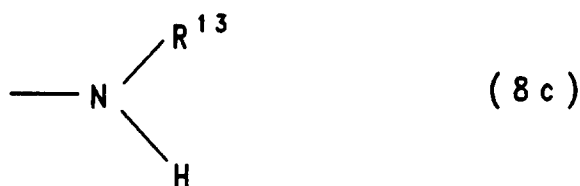
ist, in welchen

r eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, ist,
 t eine ganze Zahl von Null bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, ist,
 v eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, ist,
 z eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 und insbesondere 1, ist, und
 ALK einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, wobei der verzweigte Alkylrest vorzugsweise ein solcher der Formel



ist, in welcher w eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und R^* für Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen steht,

und
T¹ eine Aminogruppe der allgemeinen Formel (8c)



ist, in welcher

R¹³ Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Phenyl, Sulfophenyl, Amino, Thio oder Hydroxy substituiert sein kann, oder Carbamoyl ist, das mono- oder disubstituiert sein kann, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Sulfophenyl, Cycloalkyl von 5 bis 8 C-Atomen und Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Amino, Thio oder Hydroxy substituiert ist, und bevorzugt Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, ist;

R^K Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Propoxy, Ethoxy und Methoxy, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Halogen, wie Chlor und Brom, Hydroxy, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und Methyl, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, Alkynyl von 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 3 bis 5 C-Atomen, oder Phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (12a) oder (12b) ist und vorzugsweise Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (12a) oder (12b) bedeutet, und R^M eine der für R^C und R^K genannten Bedeutungen hat.

Erfindungsgemäß verwendbare Silanverbindungen der allgemeinen Formel (4) sind beispielsweise:

[γ-(β'-Amino-ethoxy)-propyl]-trimethoxy-silan, [γ-(β'-Aminoethyl-amino)-propyl]-trimethoxy-silan, [γ-(β'-Aminoethoxy)-propyl]-methyl-diethoxy-silan, [γ-(β'-Aminoethyl-amino)-propyl]-methyl-dimethoxy-silan, 3- oder 4-Aminophenyl-trimethoxy-silan, [γ-(4-Aminophenoxy)-propyl]-trimethoxy-silan, N-[γ-(Trimethoxy-silyl)-propyl]-N,N-di-(β'-aminoethyl)-amin, (γ-Aminopropyl)-trimethoxy-silan, (γ-Aminopropyl)-ethoxy-dimethyl-silan, (γ-Aminopropyl)-methyl-diethoxy-silan, N,N-Bis-[γ-(triethoxy-silyl)-propyl]-amin, [γ-(N,N-Dimethylamino)-propyl]-trimethoxy-silan, [γ-(N-Methylamino)-propyl]-trimethoxy-silan, (δ-Aminobutyl)-trimethoxy-silan, {4-[N-(β-Aminoethyl)-amino]-methyl}-phenethyl-trimethoxy-silan, [(N-Cyclohexyl-amino)-methyl]-methyl-diethoxy-silan, [γ-(N,N-Diethyl-amino)-propyl]-trimethoxy-silan, [γ-(β'-N-Methylamino-ethoxy)-propyl]-methyl-diethoxy-silan, [γ-(β'-N-Methylamino-ethoxy)-propyl]-triethoxy-silan, [γ-(β'-N-Methylamino-ethoxy)-propyl]-dimethyl-ethoxy-silan, 1-{3'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-1-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan, 2-{4'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-2-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan, 1-{4'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-1-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan, 2-{3'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-2-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan, {γ-[β'-(β''-Aminoethyl)-aminoethyl]-propyl}-trimethoxy-silan und 1,3-Di-(γ-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen (1) und (2) 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 192 ff.), 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 heterocycloaliphatischen Carbaminsäureverbindungen (2-Oxo-1,3-oxazolidinen).

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen (3a) und (3b) können so hergestellt werden, daß man deren entsprechenden hydroxygruppenhaltigen Verbindungen in üblicher Weise durch Umsetzung mit den Säuren bzw. den entsprechenden Acylierungsmitteln verestert, wobei man, sofern man von aminogruppenhaltigen Verbindungen mit mehr als einer Hydroxygruppe ausgeht, bevorzugt nur eine dieser Hydroxygruppen verestert. Solche Verfahrensweisen sind in der Literatur bekannt; die Herstellung der erfindungsgemäßen verwendbaren Verbindungen kann analog solchen bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. So wird beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band VI/2, Seiten 452-457, und Band E11, Seiten 997 ff., die Veresterung von Aminoalkoholen zu deren Schwefelsäureestern beschrieben. Weitere gängige Modifizierungen solche Verfahrensweisen beruhen darauf, daß man beispiels-

weise den Aminoalkohol in einen großen Überschuß an rauchender Schwefelsäure einrührt (s. Chem. Ber. 51, 1160) oder auf der Verwendung indifferenten Lösungsmittel, die als Reaktionsmedium bei der Veresterung dienen, wobei der Einsatz äquimolarer Mengen an konzentrierter Schwefelsäure möglich ist (s. DE-PS 825 841). Veresterungs- und Acylierungsmittel, die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren ester- und aminogruppenhaltigen Verbindungen dienen können, sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, niedere Alkancarbonsäuren und deren Chloride oder Anhydride, wie bspw. Essigsäure (Eisessig) und Acetanhydrid, Benzolsulfonsäure und die am Benzolkern durch Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Carboxy, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und Nitro substituierten Benzolsulfonsäuren bzw. deren Sulfochloride. Beispielsweise kann man die Sulfatverbindungen aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen herstellen, indem man die Hydroxyverbindungen in die erforderliche Menge, d.h. bevorzugt äquimolare Menge, konzentrierter Schwefelsäure eingibt und sie bei einer Temperatur zwischen 5 und 30 °C einige Zeit bis zur vollständigen Lösung verrührt. Man isoliert sie aus der Schwefelsäurelösung durch Aufgießen der Lösung auf Eis und Neutralisation, durch Fällung der Sulfationen mittels Calciumcarbonat als Calciumsulfat und anschließende Filtration und Eindampfen der wäßrigen Lösung. Am Beispiel der Sulfatverbindungen erhält man kristalline oder halbkristalline Substanzen, die direkt in den Prozeß der Modifizierung des Fasermaterials eingesetzt werden können.

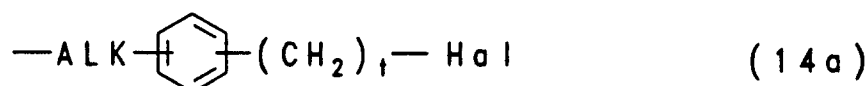
Die erfindungsgemäß verwendeten Silanverbindungen sind zahlreich in der Literatur beschrieben und teilweise im Handel erhältlich. Als Species nicht bekannte Silanverbindungen können analog den Verfahrensweisen der Herstellung der bekannten Silanverbindungen, wie beispielsweise analog den Angaben der deutschen Patentschrift Nr. 1 186 061, synthetisiert werden.

Insbesondere lassen sich beispielsweise die Silanverbindungen der allgemeinen Formel (11) herstellen, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel (13)

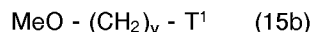
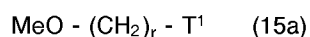


in welcher

R^{C} eine der obengenannten Bedeutungen besitzt,
 R^{P} ein Rest der allgemeinen Formel (14a) oder (14b)



ist, in welchen
 ALK, t und r eine der obengenannten Bedeutungen besitzen und
 Hal für ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, steht,
 R^{R} Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Propoxy, Ethoxy und Methoxy, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Halogen, wie Chlor und Brom, Hydroxy, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 1 bis 4 C-Atomen, wie Ethyl und Methyl, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 2 bis 4 C-Atomen, Alkinyl von 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise von 3 bis 5 C-Atomen, oder Phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (14a) oder (14b) ist und vorzugsweise Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiertes Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (14a) oder (14b) bedeutet, und
 R^{T} eine der für R^{C} oder R^{R} genannten Bedeutungen besitzt,
 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (15a) oder (15b)



5

in welchen r , v und T^1 eine der obengenannten Bedeutungen besitzen und Me für eine Alkalimetall, wie Natrium und insbesondere Kalium, steht, in einem polaren, organischen, gegebenenfalls mit Wasser mischbaren Lösemittel, das gegenüber den Reaktanten, wie insbesondere Alkoholaten, inert ist, bei einer Temperatur zwischen 0 und 50 °C, vorzugsweise zwischen 10 und 40 °C, umgesetzt.

10 Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (15a) und (15b) werden in üblicher Weise hergestellt, indem man von der entsprechenden Hydroxyverbindung (Aminoalkohol) ausgeht und diesen mit dem metallischen Alkalimetall, wie Natrium und insbesondere Kalium, in an und für sich bekannter Verfahrensweise in den oben erwähnten Lösemitteln umsetzt. In der Regel erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 50 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 110 °C. Vorteilhaft wählt man als
15 Lösemittel ein solches mit genügend hohem Siedepunkt, damit das Alkalimetall über seinen Schmelzpunkt erwärmt werden kann, um die Reaktionsführung zu vereinfachen und zu beschleunigen.

Hierfür geeignete Lösemittel sind insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siede-
bereich von 70 bis 150 °C, wie beispielsweise Heptan und Dodecan, und Gemische derselben, desweiteren
aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise alkylsubstituierte Benzole und Naphthaline, wie insbe-
sondere Toluol und Xylol, und desweiteren aliphatische, insbesondere cycloaliphatische, Etherverbindun-
gen, wie beispielsweise Tetrahydrofuran.

Bei der Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (13) mit einer Verbindung der allgemei-
nen Formel (15a) oder (15b) wird das entsprechende Alkalihalogenid frei und fällt als kristallines Salz aus.
Es wird nach der Umsetzung abgetrennt, beispielsweise durch Filtration, und aus dem hiervon befreiten
25 Ansatz wird mittels fraktionierter Destillation das Lösemittel entfernt und die synthetisierte Silanverbindung gewonnen.

Unter Fasermaterialien werden natürliche und synthetische Fasermaterialien verstanden, die Hydroxy-
und/oder Carbonamidgruppen enthalten, wie Seide, Wolle und andere Tierhaare sowie synthetische Polya-
midfasermaterialien und Polyurethanfasermaterialien, beispielsweise Polyamid-4, Polyamid-6 und Polyamid-
30 11, und insbesondere Fasermaterialien, die den Grundkörper der α, β -Glucose enthalten, wie Cellulosefaser-
materialien, beispielsweise Baumwolle, Hanf, Jute und Leinen, und deren regenerierten Abkömmlinge, wie
Viskoseseide und Zellwolle, oder Mischungen aus solchen Fasermaterialien, wobei das Fasermaterial im
vorliegenden Ink-Jet-Färbeverfahren als flächenhaftes Gebilde (Stückware), wie Gewebe oder Gewirke,
vorliegen muß.

35 Unter "anionischen Farbstoffen" werden solche verstanden, die anionische, d.h. saure Gruppen, wie
Sulfo- und Carboxygruppen, bzw. deren Salze, wie Alkalimetallsalze, enthalten und demgemäß wasserlös-
lich 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.

40 Die Modifizierung des Fasermaterials mit den aminogruppenhaltigen Verbindungen, wie den der
Formeln (1), (2), (3a), (3b) und/oder (4), kann beispielsweise in der Weise durchgeführt werden, daß man
das Fasermaterial mit einer dieser erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen oder einem Gemisch
solcher Verbindungen in alkalisch wäßriger Lösung in Kontakt bringt und die aminogruppenhaltige Verbin-
dung bei einer Temperatur zwischen 60 und 230 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 190 °C, auf das
45 Fasermaterial einwirken läßt. Die Konzentration dieser Verbindung in der alkalischen wäßrigen Lösung liegt
in der Regel zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%. Das alkalisch wirkende
Mittel, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, ist in einer Konzentration
zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%, gelöst. In der Regel besitzt diese
alkalische wäßrige Lösung einen pH-Wert zwischen 10 und 14.

50 Das Fasermaterial kann sowohl beim Modifizieren als auch in der modifizierten Form beim Einsatz in
das erfindungsgemäße Färbeverfahren auch im Gemisch mit anderen Fasermaterialien, wie beispielsweise
in Form von Baumwolle/Polyester-Fasermaterialien und in Form von Mischgeweben mit anderen Fasermate-
rialien, vorliegen.

Die zur Modifizierung des Fasermaterials verwendbaren aminogruppenhaltigen Verbindungen können in
55 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 aminogrup-
penhaltigen 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 Fouldardieren (Klotzen), so wird das imprägnierte Material anschließend von überschüssiger
 5 Flotte so 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
 10 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 aminogruppenhaltige Verbindung auch vorteilhaft auf das zu modifizierende Cellulosefasermaterial direkt nach dem Mercerisierungsprozeß aufgebracht werden, bei welchem das mercerisierte Material das
 15 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 aminogruppenhaltigen 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
 20 getrocknet; in der Regel wird mit der Trocknung gleichzeitig die Fixierung der die Faser modifizierenden Verbindung durchgeführt, wobei man für die Trocknung und Fixierung bevorzugt eine Temperatur zwischen 100 und 230 °C, insbesondere 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
 25 Faser modifizierenden 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
 30 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.

Die Applikation der Farbstofflösungen auf das modifizierte Fasermaterial (Gewebe, Gewirke oder Vlies) erfolgt mit Hilfe handelsüblicher Tintenstrahl-Drucker, die erforderlichenfalls für großtechnische Zwecke
 35 umgerüstet werden. Verwendet werden neutrale, vorzugsweise wäßrige Lösungen der anionischen Farbstoffe, wobei die anionischen Farbstoffe bevorzugt eine faserreaktive Gruppe enthalten. Die Farbstofflösungen können Hilfsmittel enthalten, wie sie üblicherweise in den Tinten für Tintenstrahl-drucker erforderlichenfalls enthalten sind, wie beispielsweise Antiaggregationsmittel, wie N-Methyl-pyrrolidon, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, und Netzmittel, wie ionische oder nicht-ionische Tenside. Auf andere Hilfsmittel, die
 40 üblicherweise beim Färben mit anionischen, insbesondere faserreaktiven, Farbstoffen benötigt werden, kann verzichtet werden. Ihr Einsatz ist sogar unzweckmäßig und nachteilig. Zweckmäßigerweise werden die anionischen Farbstoffe in der von Elektrolytsalzen, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, freien Form eingesetzt. Aber auch handelsübliche Farbstoffpräparationen mit bis zu 50 Gew.-% an Elektrolytsalz lassen sich in der Regel problemlos bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Tintenstrahl-Drucktechnik
 45 applizieren. Beim Mehrfarbendruck können mehrere Tintenkartuschen hintereinander geschaltet werden, die sich zur Erzeugung des Druckes auf der sich bewegenden Materialbahn mit den heutzutage üblichen Mitteln steuern lassen. Es können auch moderne Mehrkammer-Tintenstrahlpatronen eingesetzt werden, mit welchen in einem Durchgang gleichzeitig mehrere Farben aufgetragen werden können.

Der Auftrag der Farbstofflösung (Tinte) auf das zu färbende modifizierte Material erfolgt, gemäß dem
 50 Tintenstrahl-Druckverfahren, gezielt in winzigen Tintentropfen. Das auf diese Weise gefärbte Material wird anschließend einer Behandlung mit Heißdampf, Heißluft oder mittels einer anderen Energie, wie mittels Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen im Mikrowellen- oder Radiofrequenzbereich, unterworfen, wobei die Fixierung der Farbstoffe auf dem modifizierten Fasermaterial erfolgt. Insbesondere wegen der geringen Menge an Farbstofflösung, die auf das Material mittels des Tintenstrahl-Druckverfahrens aufgebracht wird, ist eine anschließende Wäschebehandlung des gefärbten Materials in der Regel nicht
 55 erforderlich. Man erreicht auf diese Weise, daß der Färbeprozess ohne Belastung durch irgendwelche Abwässer, die nach den bisher üblichen Färbverfahren beispielsweise nicht fixierten Farbstoff, Alkali und Elektrolytsalze enthalten, oder ohne Belastung durch andere Abfallprodukte durchgeführt werden kann. Es

werden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren farbstarke Druckmuster mit den üblichen guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Unterschiedlich tief gefärbte Nuancen des gleichen Farbtons sind durch Verwendung des Tintenstrahl-Verfahrens sehr einfach erzielbar, so durch Steuerung der Auftragsmenge der Farbstofflösung, zum Beispiel durch mehrfaches Überdrucken derselben Zeile, oder auch durch Aufrasterung und Drucken eines feinen Punkterasters, das bei heutigen Ink-Jet-Druckern, je nach Verfahren, sogar über 400 dpi liegen kann. Ohne einen Neuansatz der Färbeflotte lassen sich so eine Vielzahl von Farbtintensitäten (Farbsättigungen) erhalten.

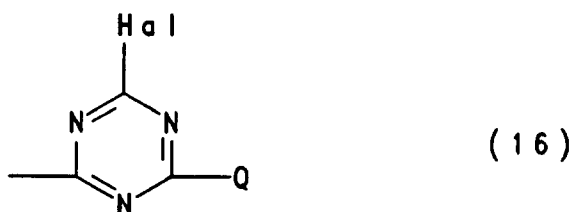
Für die erfindungsgemäße Färbeweise sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen besitzen und die gegebenenfalls faserreaktive Gruppen enthalten können, geeignet. Sie können außer der Klasse der faserreaktiven Farbstoffe 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 Triphenioxazinfarbstoffe 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 organische 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-, Polyaazo- und Metallkomplex-Azofarbstoffe, wie 1:1-Kupfer-, 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltkomplex-Monoazo- und -Disazofarbstoffe, weiterhin der Reihe der Anthrachinonfarbstoffe, Kupfer- und Kobaltphthalocyaninfarbstoffe, Kupferformazanfarbstoffe, Azomethin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Triphenyldioxazin-, 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 einer kovalenten chemischen Bindung zu reagieren vermag. 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 Alkylrest von 2 bis 8 C-Atomen, der durch eine oder zwei Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen ist, 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, $-CO-CCl=CH_2$, $-CO-CH=CH-Cl$, $-CO-CCl=CHCl$, $-CO-CCl=CH-CH_3$, $-CO-CBr=CH_2$, $-CO-CH=CH-Br$, $-CO-CBr=CH-CH_3$, $-CO-CCl=CH-COOH$, $-CO-CH=CCl-COOH$, $-CO-CBr=CH-COOH$, $-CO-CCl=CCl-COOH$, $-CO-CBr=CBr-COOH$, β -Chlor- oder β -Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 3-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-2-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-1-carbonyl oder -1-sulfonyl, β -(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl, α - oder β -Methylsulfonylacryloyl, Propioly, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β -Chlorethylsulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonyl-butyryl, 5-(β -Chlorethylsulfonyl)-valeryl, 5-Vinylsulfonyl-valeryl, 6-(β -Chlorethylsulfonyl)-caproyl, 6-Vinylsulfonyl-caproyl, 4-Fluor-3-nitrobenzoyl, 4-Fluor-3-nitro-phenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methylsulfonyl-benzoyl, 4-Fluor-3-cyano-benzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-benzoyl, 2,4-Dichlortriazinyl-6, 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, di- oder -trichlormethyl- oder -5-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, 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-carbona-

mido-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-Methylsulfonylpyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4, 2-Ethylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidinyl-4, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-sulfonylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methylpyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,4-Dichlorpyrimidin-6-carbonyl oder -6-sulfonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl oder -5-sulfonyl, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonyl oder -5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4 und -5-carbonyl, 2,6-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-pyridazin-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-Ethylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlorbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl oder -4- oder -5-sulfonyl; ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie 2-Trimethylammonium-4-phenylamino- und -4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-amino-triazinyl-6, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- und -4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6, 2-(2-Isopropyliden-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 -Hydroxyethylamino, 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 (16)



in welcher Hal Chlor oder Fluor ist und Q eine Amino-, Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Cycloalkylamino-, N,N-Dicycloalkylamino-, Aralkylamino-, Arylamino-, N-Alkyl-N-cyclohexylamino-, N-Alkyl-N-arylaminogruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die einen heterocyclischen Rest enthält, welcher einen weiteren ankondensierten carbocyclischen Ring aufweisen kann, oder Aminogruppen, worin das Aminostickstoffatom Glied eines N-heterocyclischen Ringes ist, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, sowie Hydrazino- und Semicarbazidogruppen, wobei die genannten Alkylreste geradkettig oder verzweigt und niedrigmolekular und höhermolekular sein können, bevorzugt solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind. Als Cycloalkyl-,

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

Weiterhin kann Q ein Aminorest der allgemeinen Formel -NR²⁰R²¹ sein, in welcher R²⁰ Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl oder Ethyl, ist und R²¹ Phenyl bedeutet, das durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe direkt oder über eine Methylamino-, Ethylamino-, Methylene-, Ethylen- oder Propylengruppe substituiert ist und das noch durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Chlor, Carboxy und Sulfo substituiert sein kann, oder R²¹ Alkyl von 2 bis 4 C-Atomen ist, wie Ethyl oder n-Propyl, das durch eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe substituiert ist, oder Alkylphenyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen ist, dessen Phenyl durch einen faserreaktiven Rest der Vinylsulfonreihe substituiert ist, oder in welcher R²⁰ und R²¹ 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 R²⁰ und R²¹ beide Alkylen von 3 bis 8 C-Atomen bedeuten, die durch 1 oder 2 Oxi- und/oder Aminogruppen unterbrochen sind und an die endständig eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe gebunden ist.

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

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

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

Beispiel B

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

Beispiel C

Man trägt bei einer Temperatur von 20 °C langsam unter Rühren 100 Teile 2,3-Dihydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-chlorid in 110 Teile 100%ige Schwefelsäure ein, rührt den Ansatz zur Beendigung der Umsetzung noch einige Stunden weiter und isoliert die gebildete Esterverbindung in der im Beispiel A angegebenen Weise. Man erhält ein öliges Produkt als Gemisch aus 3-Sulfato-2-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan- und 2-Sulfato-3-hydroxy-1-(trimethylammonium)-propan-sulfat.

Beispiel D

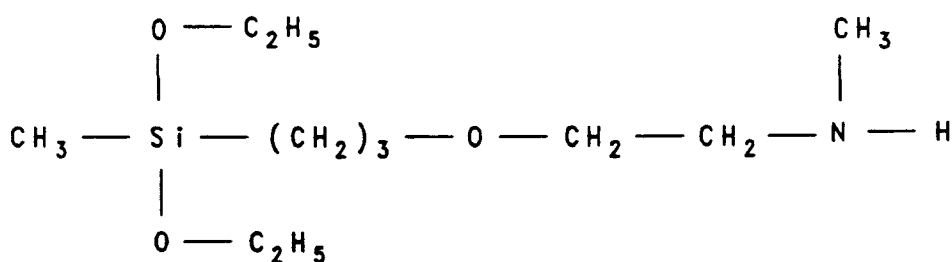
Zur Herstellung von N-(γ-Sulfato-β-hydroxy-propyl)-piperidin gibt man langsam unter Rühren bei 20 °C 100 Teile N-(β,γ-Dihydroxy-propyl)-piperidin in 67 Teile 100%ige Schwefelsäure ein. Man rührt den Ansatz noch einige Stunden weiter und isoliert die erfindungsgemäße Piperidinverbindung in der im Beispiel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

Beispiel E

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

Beispiel F

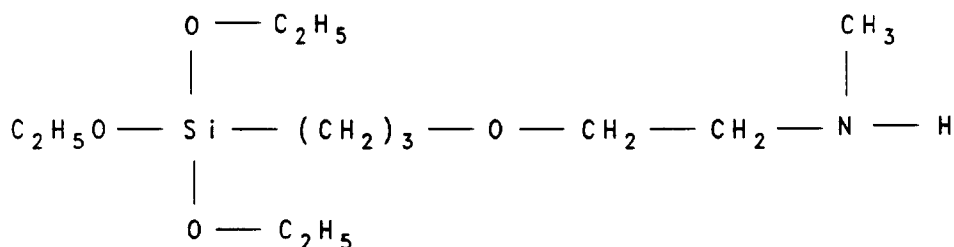
Zur Herstellung einer erfindungsgemäß verwendbaren Silanverbindung gibt man 67,9 Teile N-Methylamino-ethanol langsam zu 35,2 Teilen Kalium in 1000 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran, wobei man die exotherme Reaktion durch Außenkühlung auf einer Temperatur zwischen 30 und 40 °C hält. Anschließend erhitzt man den Ansatz am Rückfluß bis zur vollständigen Umsetzung des Kaliums (etwa 5 Stunden). Danach kühlt man den Ansatz auf etwa 20 °C ab und gibt 190,3 Teile γ-Chlorpropyl-(methyl)-(diethoxy)-silan hinzu, wobei man die Reaktionstemperatur erforderlichenfalls unter 40 °C durch Außenkühlung hält. Nach erfolgter Umsetzung wird das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat durch Destillation von Tetrahydrofuran befreit. Das Produkt wird danach einer Vakuumdestillation unterworfen. Die Verbindung [γ-(β'-N-Methylaminoethoxy)-propyl]-methyl-diethoxy-silan der Formel



wird in einem Siedebereich zwischen 95 und 120 °C bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar abgetrennt.

Beispiel G

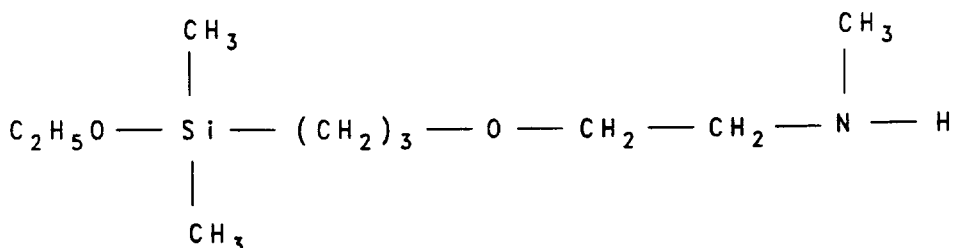
Zur Herstellung einer erfindungsgemäß verwendbaren Silanverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiels A, setzt jedoch anstelle der γ -Chlorpropyl-methyl-diethoxy-silan-Verbindung die äquivalente Menge an γ -Chlorpropyl-triethoxy-silan ein. Man gewinnt das erfindungsgemäße [γ -(β' -N-Methylamino-ethoxy)-propyl]-triethoxy-silan der Formel



durch fraktionierte Destillation bei einem Siedebereich zwischen 104 und 118 °C bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Beispiel H

Zur Herstellung einer Silanverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiels A, setzt jedoch anstelle der γ -Chlorpropyl-methyl-diethoxy-silan-Verbindung die äquivalente Menge an (γ -Chlorpropyl)-(dimethyl)-(ethoxy)-silan ein. Man gewinnt die erfindungsgemäße Verbindung [γ -(β' -N-Methylamino-ethoxy)-propyl]-(dimethyl)-(ethoxy)-silan der Formel



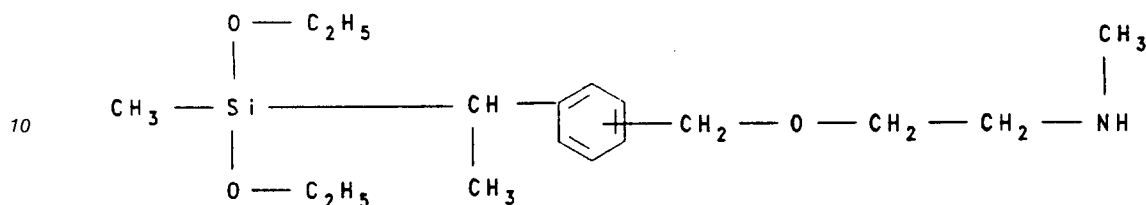
durch fraktionierte Destillation bei einem Siedebereich zwischen 90 und 105 °C bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Beispiel J

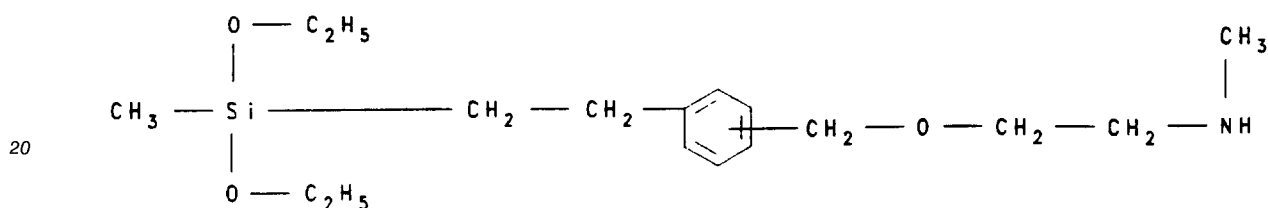
36,7 Teile N-Methylamino-ethanol gibt man langsam zu 20,1 Teilen Kalium in 700 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran, wobei man die exotherme Reaktion durch Außenkühlung auf einer Temperatur zwischen 30 und 40 °C hält. Anschließend erhitzt man den Ansatz am Rückfluß bis zur vollständigen Umsetzung des Kaliums (etwa 5 Stunden) und gibt danach bei einer Temperatur zwischen 20 und 35 °C 147,7 Teile eines Gemisches (im Verhältnis der meta-/para-Isomeren von etwa 70:30) von [3'- und 4'-Chlormethyl-phenyl-1-

und -2-ethyl]-methyl-diethoxy-silan hinzu. Nach erfolgter Umsetzung wird das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat durch Destillation von Tetrahydrofuran befreit. Das Produkt wird danach einer Vakuumdestillation unterworfen. Die als Gemisch erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen, die den Formeln

5



15



20

entsprechen, werden in einem Siedebereich zwischen 165°C und 200°C/10 mbar abgetrennt, wobei sich für die vier einzelnen Verbindungen folgende Fraktionen ergeben:

25

1-{3'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-1-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan: Kdp.: 165°C/10 mbar ;

1-{4'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-1-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan: Kdp.: 174°C/10 mbar ;

30

2-{3'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-2-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan: Kdp.: 185°C/10 mbar ;

2-{4'-[β-(N-Methylamino)-ethoxy-methyl]-phenyl}-eth-2-yl-(diethoxy)-(methyl)-silan: Kdp.: 197°C/10 mbar.

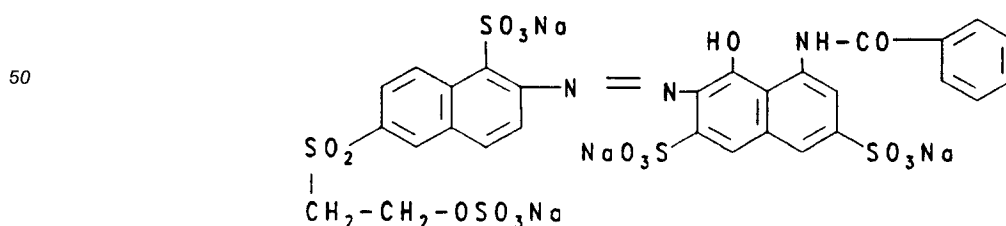
35 Beispiel 1

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.

40

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird mittels einer oder zweier Walzen zur Führung und Spannung des Gewebes unter einem Ink-Jet-Drucker hindurchgeführt und mittels einer wäßrigen 6%igen Farbstofflösung des aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 19 43 904 bekannten Farbstoffes der Formel

45



50

55

mit hohem Auftrag der Farbstofflösung bedruckt. Das so bedruckte Gewebe wird anschließend 30 Sekunden bei 100°C gedämpft, danach mit kaltem und heißem Wasser gespült, wobei das heiße

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

Es wird bei minimalem Flottenauftrag und geringster Abwasserbelastung ein farbstarker konturscharfer roter Druck erhalten, der gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Wasch- und Lichtechnheiten, besitzt.

Beispiel 2

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.

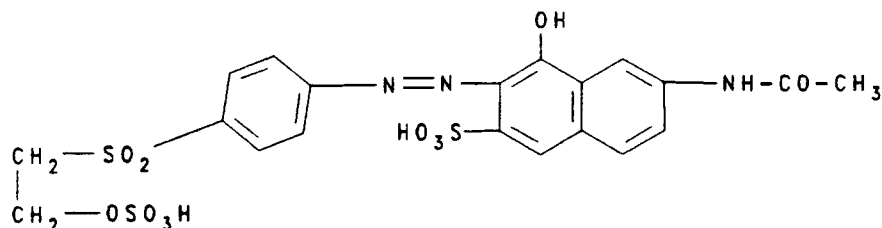
b) Das modifizierte, getrocknete Gewebe wird beispielsweise in einem handelsüblichen Büro-Tintenstrahldrucker mit wasserlöslichen faserreaktiven Farbstoffen bedruckt, wobei die Grundfarben der subtraktiven Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und zusätzlich Schwarz) in einem Arbeitsgang aufgetragen werden. Zur anschließenden Fixierung verwendet man einen Dämpfer bei 105 °C und wäscht anschließend heiß nach.

Beispiel 3

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 25 bis 30 °C warmen wäßrigen Lösung von 80 Teilen $[\gamma-(\beta'$ -Amino-ethoxy)-propyl]-trimethoxy-silan in 1000 Teilen Wasser, die mit Eisessig auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt ist, mit einer Flottenaufnahme von 72 % imprägniert. Anschließend wird das Material während 5 Minuten mit Heißluft von 130 °C getrocknet und die Silanverbindung gleichzeitig auf dem Material fixiert.

b) Das so modifizierte, getrocknete Baumwollgewebe wird auf einer Unterlage befestigt und in einem handelsüblichen Büro-Tintenstrahldrucker mit wäßrigen Lösungen von faserreaktiven Farbstoffen bedruckt, wobei die Grundfarben der subtraktiven Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und zusätzlich Schwarz) in vier einzelnen Gängen hintereinander aufgetragen werden. Zur anschließenden Fixierung verwendet man einen Dämpfer bei 105 °C und wäscht anschließend heiß nach.

c) Zur Herstellung eines orangenen Druckes kann man beispielsweise den aus der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 061 151 bekannten Farbstoff der Formel



(in Form des Alkalimetallsalzes) einsetzen. Es wird ein konturscharfes Muster bei minimalstem Auftrag der Farbstofflösung und ohne Abwasser erhalten. Nach der Fixierung des Farbstoffes in einem Dämpfer erhält man echte orangene Färbungen.

Beispiel 4

a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen $[\gamma-(\beta'$ -Aminoethyl-amino)-propyl]-trimethoxy-silan in 1000 Teilen Wasser, die mit Eisessig auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt ist, bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 72 % geklotzt. Anschließend erfolgt die Fixierung der Silanverbindung auf der Baumwolle und die gleichzeitige Trocknung des geklotzten Gewebes durch etwa fünfminütige Behandlung mit Heißluft von 130 °C.

b) Das so modifizierte, getrocknete Baumwollgewebe wird auf einem Flachbettendrucker unter ausschließlicher Bewegung des Druckkopfes in einem Arbeitsgang unter Verwendung eines faserreaktiven Farbstoffes, wie beispielsweise eines in den vorhergehenden oder nachfolgenden Beispielen beschriebenen

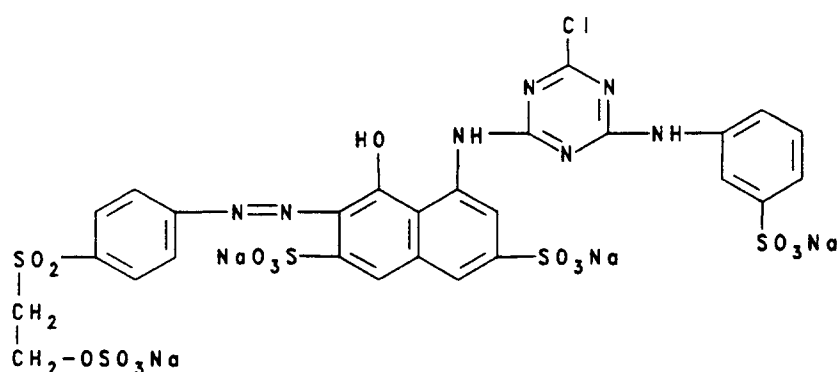
Farbstoffes, bedruckt. Anschließend wird das bedruckte Material mit Trockenhitze zwecks Fixierung des Farbstoffes behandelt und gegebenenfalls, sofern dies erforderlich erscheint, anschließend kalt gewaschen.

5 Beispiel 5

- a) Ein mercerisiertes und gebleichtes Baumwollgewebe wird mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen $[\gamma-(\beta'$ -Aminoethyl-amino)-propyl]-trimethoxy-silan in 1000 Teilen Wasser, die mit Eisessig auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt ist, bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C mit einer Flottenaufnahme von 72 % geklotzt. Anschließend erfolgt die Fixierung der Silanverbindung auf der Baumwolle und die gleichzeitige Trocknung des geklotzten Gewebes durch etwa fünfminütige Behandlung mit Heißluft von 130 °C.
- b) Das so modifizierte Baumwollgewebe wird mit Hilfe einer oder zweier Gummiwalzen direkt eingezogen und in einem Arbeitsgang mit faserreaktiven Farbstoffen in den Grundfarben der subtraktiven Farbmischung mittels einem Ink-Jet-Drucker bedruckt. Die anschließende Fixierung kann beispielsweise durch Mikrowellenbestrahlung erfolgen. Die Farbstoffe sind auf dem Material echt fixiert, so daß eine Nachwäsche in der Regel nicht erforderlich erscheint.

Beispiel 6

- a) Ein Gewebe aus einer handelsüblichen Polyacrylfaser wird mit einer Flottenaufnahme von 84 %, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials, mit einer wäßrigen Lösung von 50 Teilen $[\beta-(\gamma'$ -Aminopropyl-amino)-ethyl]-trimethoxy-silan in 1000 Teilen Wasser, die mit Eisessig auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt ist, geklotzt. Das geklotzte Gewebe wird danach fünf Minuten einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt, wobei sowohl die Fixierung der Silanverbindung auf dem Material als auch die Trocknung des Materials erfolgt.
- b) Das so modifizierte Gewebe wird in einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker unter Verwendung einer wäßrigen Lösung eines schwarzen Reaktivfarbstoffes und wäßriger Lösungen von faserreaktiven Farbstoffen, deren Grundfarben Gelb, Cyan und Magenta einer subtraktiven Farbmischung entsprechen, bedruckt. Die Farbstoffe werden anschließend in einem Dämpfer bei 130 °C fixiert. Auf eine Nachwäsche kann verzichtet werden.
- c) Zur Herstellung eines brillantroten, konturscharfen Druckes kann in der unter b) angegebenen Verfahrensweise verfahren werden, indem man mittels einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker lediglich die wäßrige Lösung des aus Beispiel 1 der Europäischen Patentschrift Nr. 0 032 187 bekannten Farbstoffes der Formel



- auf das Gewebe aufdruckt.
Es wird ein waschechter Druck mit scharfen Konturen erhalten.

Beispiel 7

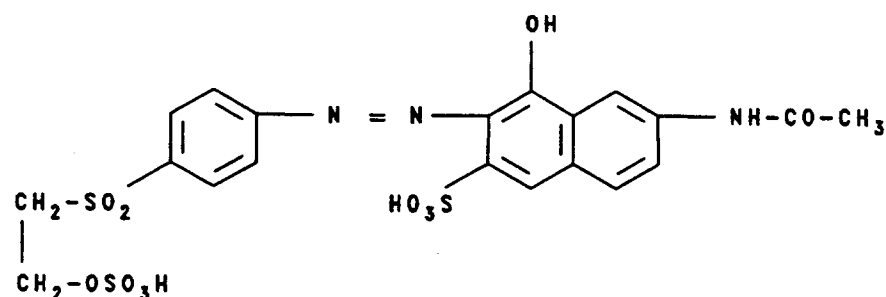
- a) Ein Gewebe aus handelsüblicher reiner Seide wird mit der im Beispiel 3 angegebenen Silanlösung mit einer Flottenaufnahme von 80 % imprägniert und anschließend bei 120 °C während 3 Minuten getrocknet, wobei gleichzeitig die Fixierung der Silanverbindung auf der Seidenfaser erfolgt.

b) Das so modifizierte Material wird auf einer Unterlage befestigt und in einem handelsüblichen Büro-Tintenstrahldrucker mit wäßrigen Farbstofflösungen bedruckt, wobei die Grundfarben der subtraktiven Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und zusätzlich Schwarz) in vier einzelnen Gängen hintereinander aufgetragen werden. Die Farbstoffe werden anschließend auf dem Material mittels eines Dämpfers bei 105 °C fixiert. Das in einem konturenscharfen Druckmuster gefärbte Material wird anschließend heiß nachgewaschen.

Beispiel 8

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

b) Das modifizierte Baumwollgewebe wird in einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker mit einer wäßrigen Lösung des aus der europäischen Patentanmeldung-Veröffentlichung Nr. 0 061 151 bekannten Farbstoffes der Formel

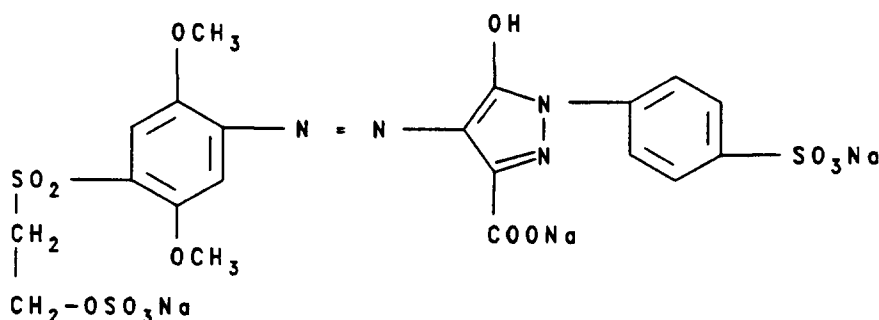


(in Form des Alkalimetallsalzes) bedruckt. Die Fixierung erfolgt anschließend in einem Dämpfer bei 130 °C. Auf eine Nachwäsche kann verzichtet werden. Es wird ein konturenscharfer oranger Druck mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Beispiel 9

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

b) Das so modifizierte Gewebe wird in einem handelsüblichen Büro-Tintenstrahldrucker mit der wäßrigen Lösung des aus der europäischen Patentschrift Nr. 158 233 bekannten Farbstoffes der Formel



in einem gewünschten Muster bedruckt. Die Fixierung des Farbstoffes erfolgt anschließend mittels Trockenhitze bei 120 °C. Es wird ein farbstarker, konturenscharfer gelber Druck (bei gleichmäßigem Auftrag der Farbstofflösung durch den Tintenstrahldrucker eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung) mit den üblichen guten Echtheiten erhalten.

5

Beispiel 10

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

Das so modifizierte, getrocknete Material wird mit Hilfe einer Gummiwalze unter einem Edelstahlblech hindurchgeführt und in einem Arbeitsgang mit den wässrigen Lösungen von faserreaktiven Farbstoffen in den Grundfarben der subtraktiven Farbmischung mittels einem Tintenstrahldruckkopf, der nach dem "Drop on Demand"-Verfahren arbeitet, bedruckt. Anschließend wird die Warenbahn zur Fixierung durch einen kontinuierlich arbeitenden Mikrowellentrockner geführt. Das gefärbte Material kann anschließend noch durch Waschen fertiggestellt werden; in der Regel reicht allerdings ein kurzes, heißes Waschbad und anschließende Trocknung aus.

Beispiel 11

a) Ein Gewebe aus mercerisierter und gebleichter Baumwolle wird mit einer 20 bis 25 °C warmen wässrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 32 Teilen 1-N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 90 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, in einem handelsüblichen Foulard imprägniert. Anschließend wird das foulardierte Gewebe getrocknet; die Fixierung der Piperazinverbindung auf dem Gewebe erfolgt mittels einer Hitzebehandlung bei 180 °C. Danach wird das Gewebe in kaltem und in etwa 60 °C heißem Wasser gespült, bis restliches Alkali aus dem Gewebe entfernt ist.

b) Das gemäß a) modifizierte Gewebe wird in einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker, der nach dem "Continuous-Flow-Prinzip" arbeitet, auf eine Walze gespannt. Unter Rotation der Walze druckt man unter Anwendung von wässrigen Lösungen von vier Farbstoffen gemäß der Vierfarbdrucktechnik ein Mehrfarbenbild aus (die Steuerung des Ausstosses der Farbstofflösungen im Ink-Jet-Drucker kann beispielsweise durch ein Computerprogramm erfolgen). Nach erfolgtem Druck wird das Gewebe bei 105 °C während 15 Minuten gedämpft; anschließend erfolgt eine Nachbehandlung in einem heißen, seifenhaltigen Waschbad mit anschließendem Spülen mit heißem und kaltem Wasser. Um Anschmutzungen des Fonds zu verhindern, kann man dem Waschbad geringe Mengen an Ammoniak oder Diethanolamin zusetzen. Als im Vierfarbendruck anwendbare Farbstoffe können beispielsweise die folgenden eingesetzt werden: Der aus Beispiel 2 der DE-A-1 179 317 bekannte Kupferphthalocyaninfarbstoff als "Cyan-Komponente"; der aus Beispiel 56 der Deutschen Auslegeschrift 2 634 909 bekannte gelbe Farbstoff; der aus Beispiel 3 der EP-A-0 158 233 bekannte rote Farbstoff als "Magenta-Komponente"; der aus der Tabelle in Spalten 17/18 der Deutschen Auslegeschrift 1 544 538 bekannte schwarze Farbstoff.

Das erhaltene Gewebe zeigt einen sehr scharfen Farbdruck des gewählten Musters; die Färbung selbst besitzt eine gute Waschechtheit.

Beispiel 12

a) Ein Viskosegewebe wird in einem handelsüblichen Foulard mit einer 20 bis 25 °C warmen wässrigen Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid und 32 Teilen 1-N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin in 1000 Teilen Wasser mit einer Flottenaufnahme von 90 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, imprägniert. Das Gewebe wird anschließend getrocknet und einer etwa 45 Sekunden dauernden Hitzebehandlung bei 180 °C unterworfen, wobei die Fixierung der Piperazinverbindung auf dem Gewebe erfolgt. Anschließend erfolgt eine Nachbehandlung in kaltem und in etwa 60 °C heißem Wasser, bis restliches Alkali aus dem Gewebe entfernt ist.

b) Nach dem Trocknen wird das unter a) erhaltene modifizierte Baumwollgewebe gemäß den Angaben des Beispiels 11b) in den dort genannten handelsüblichen Tintenstrahldrucker gemäß einem Vierfarben-

druck bedruckt, wobei die vier Farbstoffkomponenten die folgenden sein können: Der aus Beispiel 2 der DE-A-1 179 317 bekannte Kupferphthalocyaninfarbstoff als "Cyan-Komponente"; der aus der US-PS 3 926 944 bekannte gelbe Farbstoff (22); der aus Beispiel 15 der Deutschen Auslegeschrift 1 126 647 bekannte rote Farbstoff als "Magenta-Komponente" und der aus Colour Index bekannte schwarze Farbstoff C.I. Reactive Black 5.

Das erhaltene Gewebe zeigt einen sehr scharfen Farbdruck des gewählten Musters; die Färbung selbst besitzt eine gute Waschechtheit.

Beispiel 13

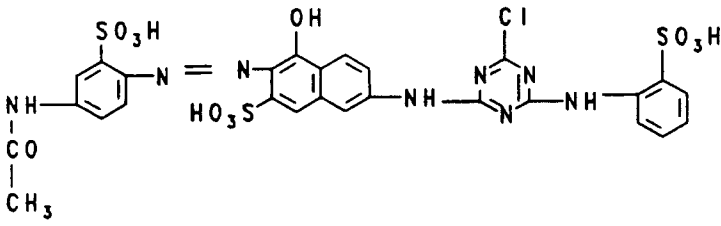
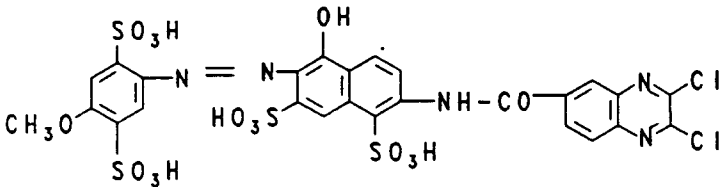
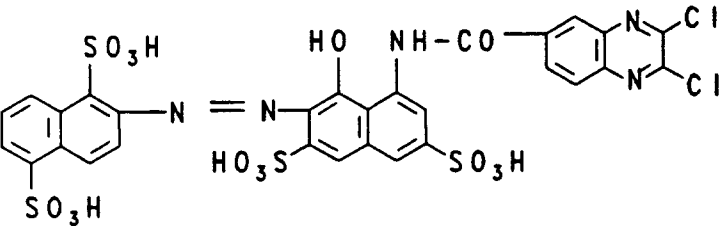
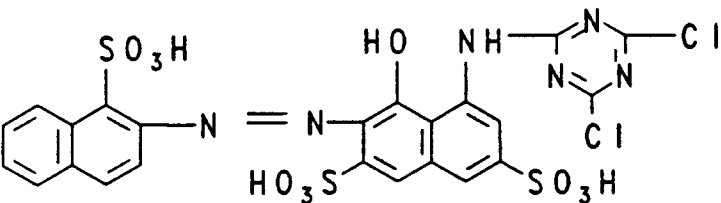
a) Ein Baumwoll-Körper (Qualität rohweiß, Rohware, Gewicht 200 g/kg) wird mit einer wäßrigen Flotte, die 60 Teile 1-N-(β -Sulfatoethyl)-piperazin, 100 Teile Natriumhydroxid, 5 Teile eines handelsüblichen nichtionischen Netz- und Waschmittels und 6 Teile eines handelsüblichen Mittels zum Stabilisieren der Flotte und zur Faserschonung in 1000 Teilen Wasser enthält, mit einer Flottenaufnahme von 100 % imprägniert. Das imprägnierte Gewebe wird aufgedockt und einer Temperatur zwischen 95 und 103 °C während 60 Minuten ausgesetzt. Anschließend erfolgt eine Nachbehandlung des Gewebes in kochendem Wasser, dem ein handelsübliches Tensid zugesetzt sein kann, um die auf dem Gewebe befindlichen wasserlöslichen Verunreinigungen zu entfernen. Nach weiterem Spülen mit warmen und kaltem Wasser und Trocknen erhält man ein textiles Gewebe mit einem Entschlichtungsgrad von 9 (Bewertung nach Tegewa) und einer Saughöhe von 6,5 cm/30 min.

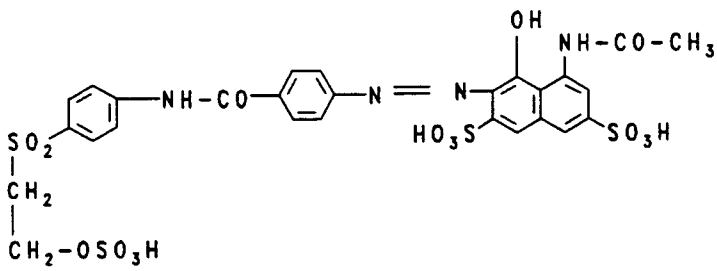
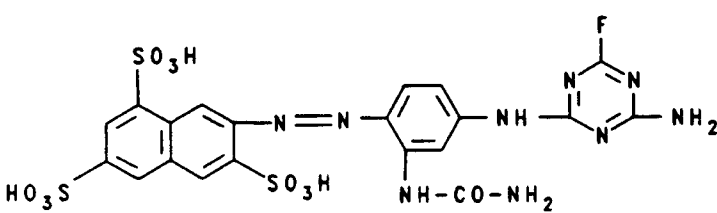
b) Das gemäß a) modifizierte Baumwollgewebe wird in einen Tintenstrahldrucker, der nach dem Piezo-Prinzip arbeitet, eingespannt. Mit Hilfe eines Computers druckt man ein Mehrfarbenbild unter Anwendung der Lösungen von drei Farbstoffen gemäß der Dreifarbindruck-Technik aus, wobei als Farbstoffe die folgenden eingesetzt werden können:

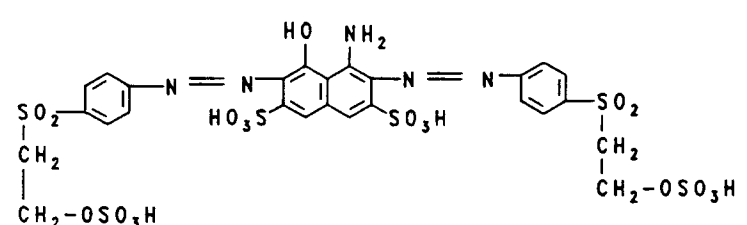
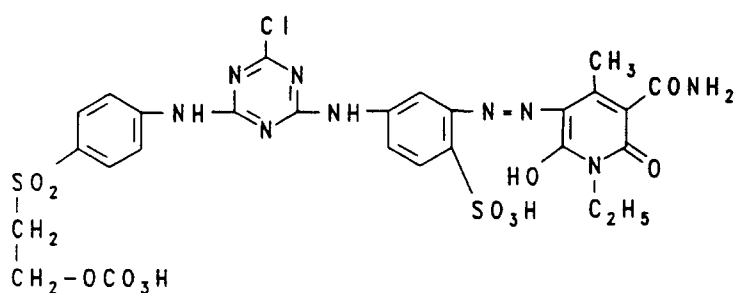
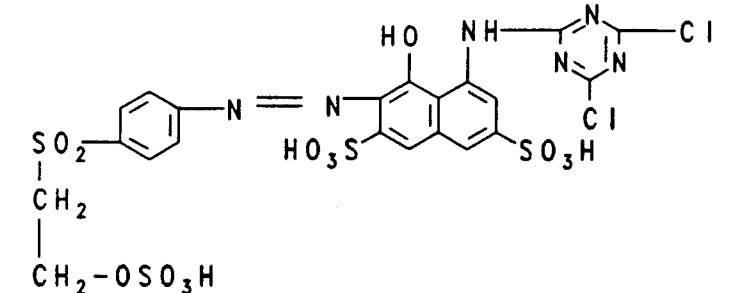
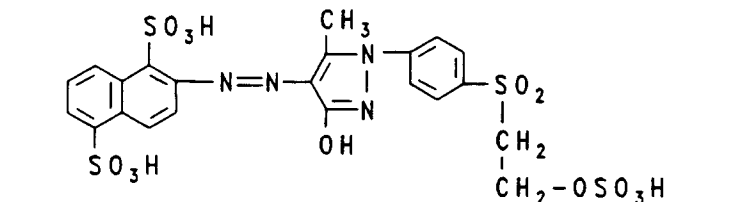
Der aus Beispiel 21 der Deutschen Auslegeschrift 2 634 909 bekannte blaue Farbstoff; der aus der US-PS 3 926 944 bekannte gelbe Farbstoff (22); der aus Beispiel 1 der EP-A-0 022 575 bekannte rote Farbstoff als "Magenta-Komponente". Nach dem Druckvorgang werden die Farbstoffe durch 15-minütiges Dämpfen mit Heißdampf von 105 °C auf dem Gewebe fixiert, das danach in einem heißen, seifenhaltigen Waschbad gewaschen und anschließend mit warmem und kaltem Wasser klar gespült wird. Um Anschmutzungen des Weißfonds zu verhindern, kann man dem Waschbad geringe Mengen an Ammoniak oder Diethanolamin zusetzen.

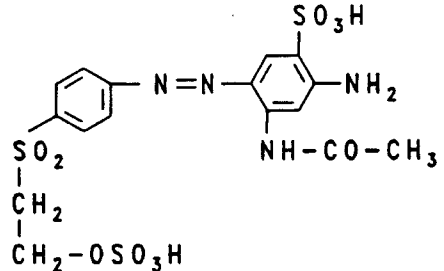
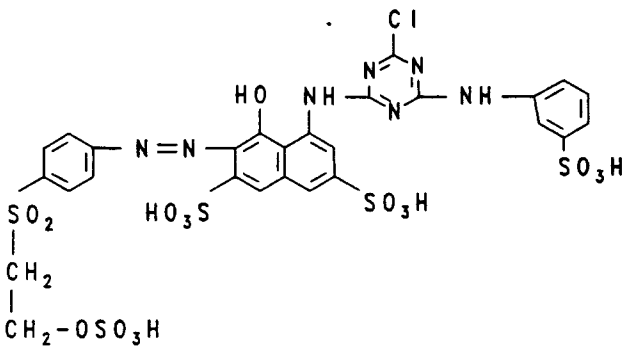
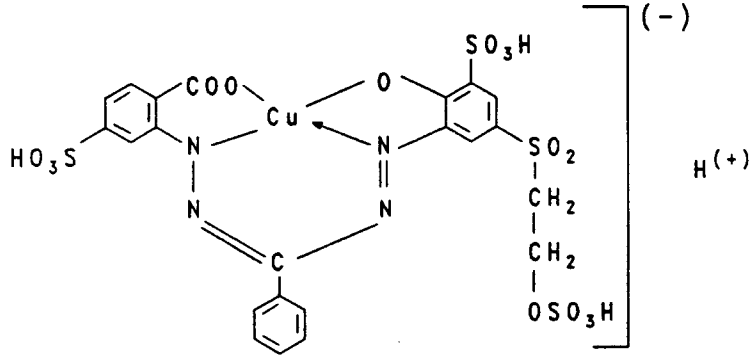
Beispiele 14 bis 44

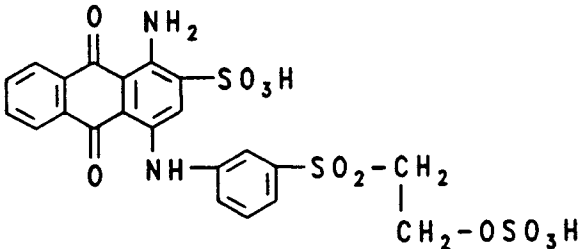
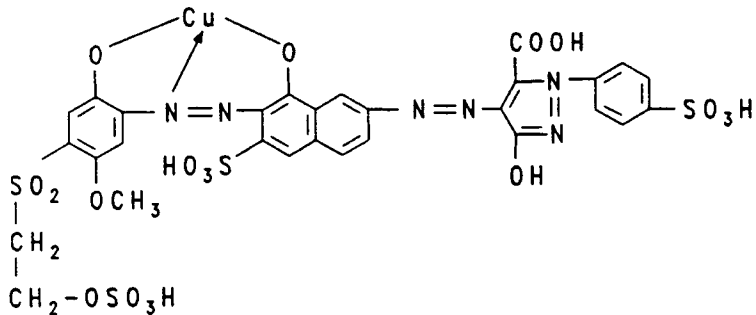
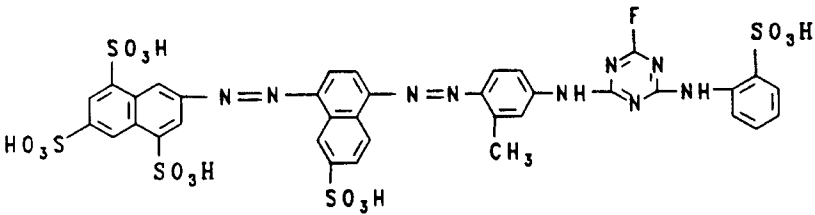
Zur Herstellung weiterer Färbungen nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise geht man von einem erfindungsgemäß modifizierten Cellulosefasermaterial aus, wie beispielsweise von einem gemäß den obigen Ausführungsbeispielen modifizierten Cellulosefasermaterial, bedruckt dieses nach der Verfahrensweise eines Tintenstrahl-Druckers, beispielsweise analog nach einer der in den obigen Ausführungsbeispielen beschriebenen Methoden, unter Anwendung wäßriger Lösungen eines oder mehrerer in den nachfolgenden Tabellenbeispielen angegebenen, bekannten Farbstoffe (die Farbstoffe sind in Form der freien Säure geschrieben; sie werden jedoch in Form ihrer Alkalimetallsalze eingesetzt). Man erhält klare, farbstarke Druckmuster mit den in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Farbton und den für den jeweiligen Farbstoff guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guten Waschechtheiten.

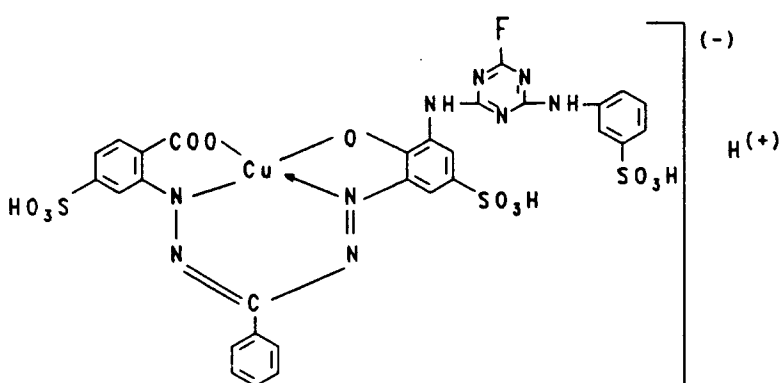
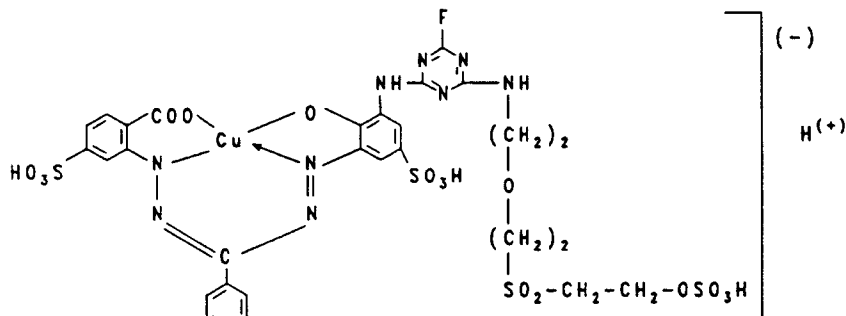
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
14	 (bekannt aus der CH-PS 350 390)	scharlach
15	 (bekannt aus DE-A-1 813 438, Bsp. 1)	scharlach
16	 (bekannt aus der Deutschen Auslegeschrift 1 191 059)	rot
17	 (bekannt aus der Deutschen Auslegeschrift 1 088 633)	rot

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
18	 (bekannt aus der Deutschen Auslegeschrift 1 126 647)	rot
19	$(SO_3H)_{1,5}$ $CuPc$ $[SO_2-NH-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H]_{1,5}$ CuPc = Kupferphthalocyanin (bekannt aus DE-A- 1 179 317, Bsp. 2)	türkis
20	 (bekannt aus DE-A-2 840 380)	gelb

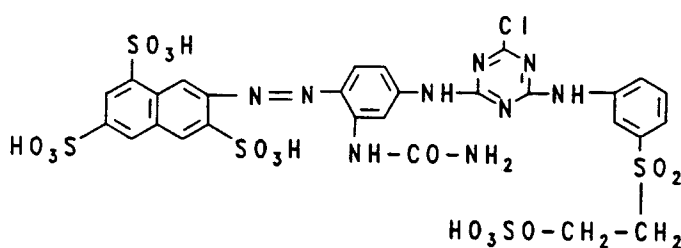
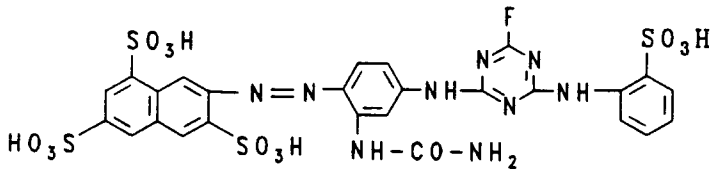
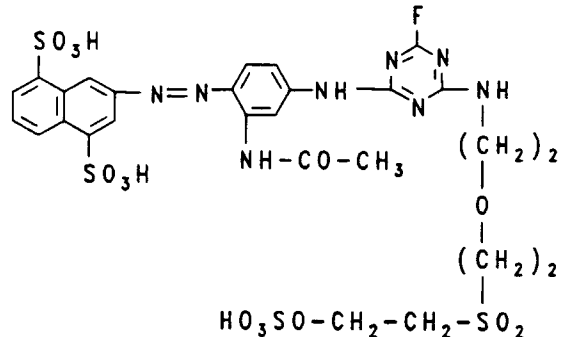
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
21	 (bekannt aus Colour Index unter C.I. Reactive Black 5)	marine- blau
22	 (bekannt aus US-PS 3 926 944)	gelb
23	 (bekannt aus der JP-B Sho-63-23287)	rot
24	 (bekannt aus der Deutschen Auslegeschrift 2 634 909)	gelb

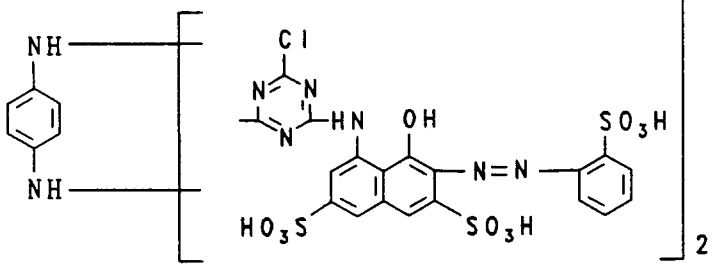
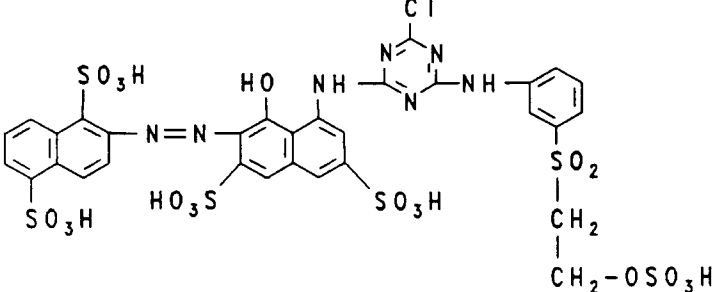
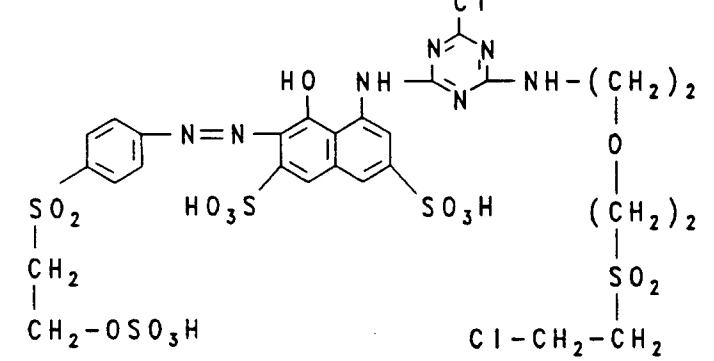
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
25	 (bekannt aus EP-PS 0 073 481)	gelb
26	 (bekannt aus EP-PS 0 032 187)	rot
27	 (bekannt aus EP-PS 0 028 788)	blau

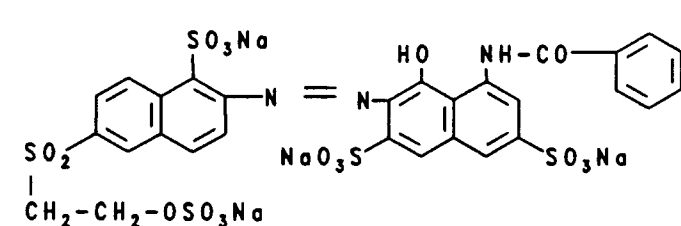
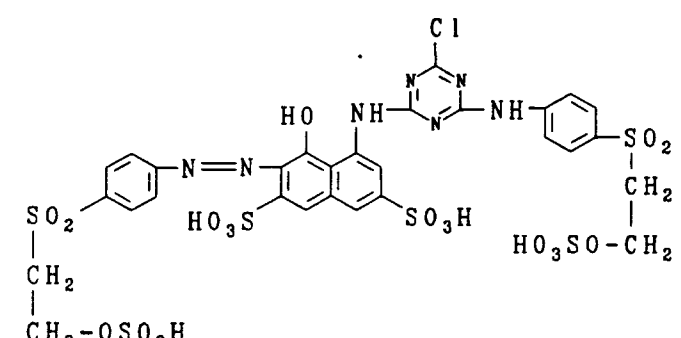
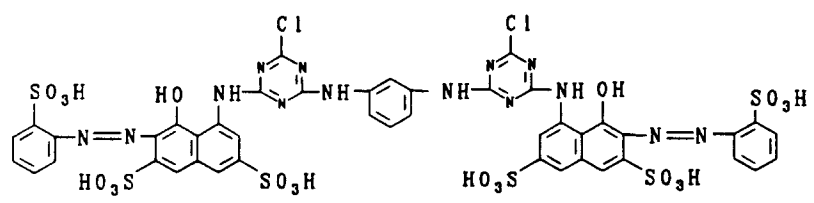
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
28	 (bekannt aus Colour Index unter C.I. Reactive Blue 19)	blau
29	 (bekannt aus den Deutschen Auslegeschriften 1 544 538 und 1 544 555)	schwarz
30	 (bekannt aus der DE-A-2 733 109, Bsp. 2)	rotbraun

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
31	 (bekannt aus EP-A-0 228 348)	blau
32	 (bekannt aus der EP-A-0 144 766)	blau

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
33	(bekannt aus der EP-A-0 099 721)	blau
34	(bekannt aus der DE-A-2 342 197, Bsp. 2)	blau
35	(bekannt aus der Deutschen Auslegeschrift 1 191 059)	gelb

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
36	 (bekannt aus der Europäischen Patentanmeldungs- Veröffentlichung 0 056 975)	gelb
37	 (bekannt aus DE-A-2 657 341)	gelb
38	 (bekannt aus der EP-A-0 457 715)	gelb

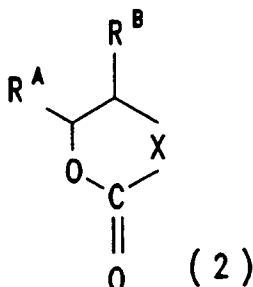
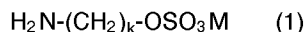
Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
39	 (bekannt aus DE-A-2 001 960)	rot
40	 (bekannt aus EP-A-0 022 575)	rot
41	 (bekannt aus der EP-A-0 144 766, Bsp. 5)	rot

Bsp.	verwendeter Farbstoff (als Alkalimetallsalz)	Farbton
42	 (bekannt aus der EP-A-0 158 233, Bsp. 3)	rot
43	 (bekannt aus der EP-PS 0 094 055)	rot
44	 (bekannt aus der DE-A-2 001 960)	rot

Patentansprüche

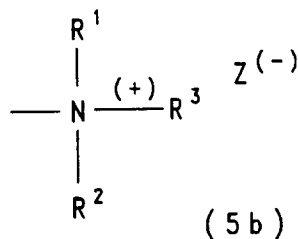
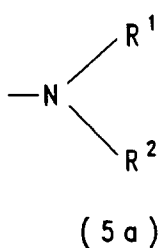
- Verfahren zum Färben von flächigen Fasermaterialien, insbesondere solchen von oder mit Cellulosefasern, mit anionischen Farbstoffen, insbesondere solchen mit faserreaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung des anionischen Farbstoffes, die alkalifrei und vorzugsweise elektrolytarm oder gänzlich elektrolytfrei ist, auf ein Fasermaterial appliziert, das durch eine Verbindung vorbehandelt und modifiziert wurde, die eine oder mehrere primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe(n) oder quartäre Ammoniumgruppe(n) enthält, wobei diese Amino- und Ammoniumgruppen auch Bestandteil in einem Heterocyclus sein können, und daß man die Applikation der Farbstofflösung unter Anwendung der Ink-Jet-Printing-Sprühtechnik durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher das Fasermaterial vorbehandelt und modifiziert wurde, eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2)



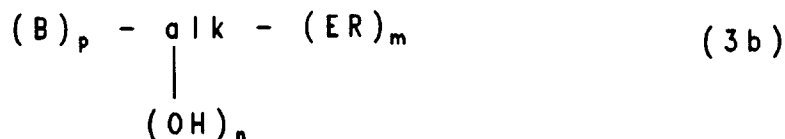
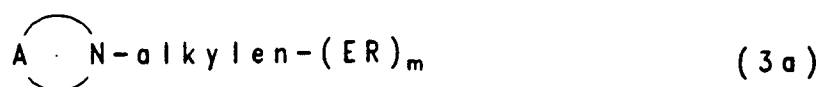
ist, in welcher bedeuten:

- M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall;
 k ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 2;
 R^A ist Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, das durch Hydroxy oder eine Gruppe der Formel (5a) oder (5b)



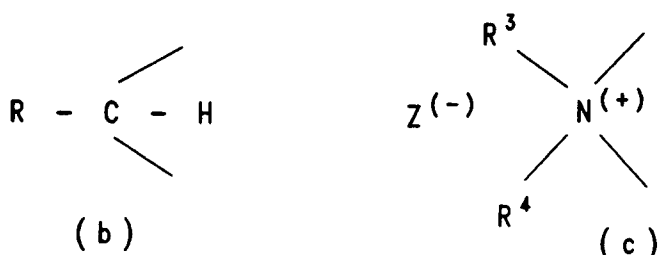
- substituiert sein kann, in welchen
 R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
 R² Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
 R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist oder
 R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom einen aus einem Alkylrest von bis 8 C-Atomen oder zwei Alkylresten von 1 bis 4 C-Atomen und einem Sauerstoffatom 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;
 X ist eine Gruppe -O- oder -NH-.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher das Fasermaterial vorbehandelt und modifiziert wurde, eine Verbindung der allgemeinen Formel (3a) oder (3b)

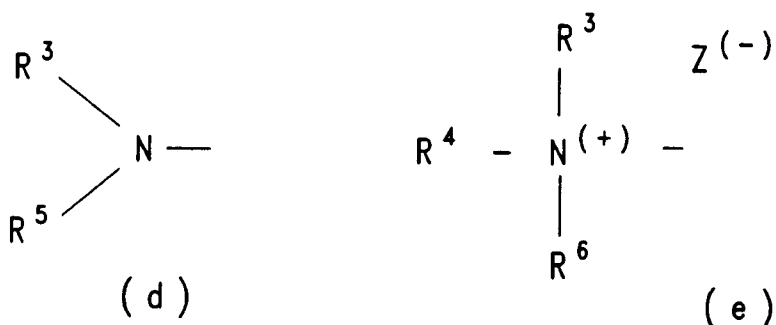


ist, in welchen bedeuten:

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



R ist, in welchen
 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe ist oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Amino, Sulfo, Hydroxy, Sulfato, Phosphato und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe von 3 bis 8 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist und durch eine Amino-, Sulfo-, Hydroxy-, Sulfato- oder Carboxygruppe substituiert sein kann,
 R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist,
 R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und
 Z⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet;
 B ist die Aminogruppe der Formel H₂N- oder eine Amino- bzw. Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel (d) oder (e)



R³, R⁴ und Z⁽⁻⁾ in welchen
 eine der obengenannten Bedeutungen besitzt,

R⁵ Methyl oder Ethyl ist und
 R⁶ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
 p ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

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

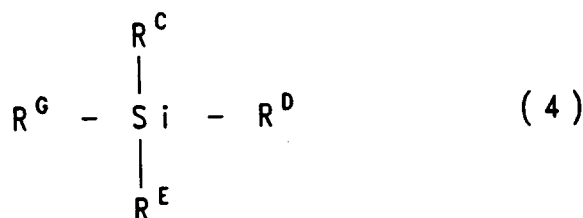
alk ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 2 bis 6 C-Atomen oder ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest von 3 bis 8 C-Atomen, der durch 1 oder 2 Heterogruppen, die aus den Gruppen -O- und -NH- ausgewählt sind, unterbrochen ist;

m ist die Zahl 1 oder 2;

n ist eine Zahl von 1 bis 4;

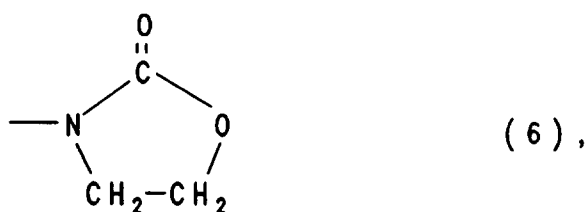
die Amino-, Hydroxy- und Estergruppen können sowohl an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom des Alkylenrestes gebunden sein.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, mit welcher das Fasermaterial vorbehandelt und modifiziert wurde, eine Verbindung der allgemeinen Formel (4)

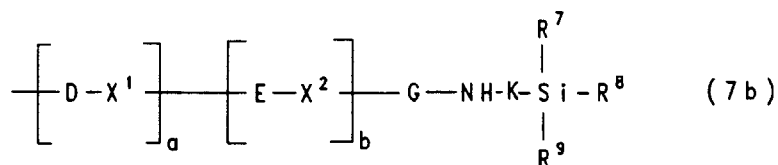
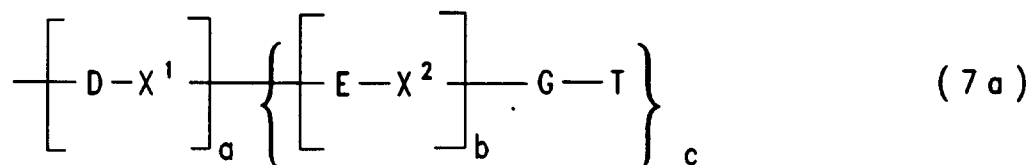


ist, in welcher bedeuten:

R^C ist Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, Halogen, Hydroxy, Alkoxy von 2 bis 4 C-Atomen, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert ist, N-Morpholino, N-Imidazolino oder eine Gruppe der Formel (6)



R^D ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (7a) oder (7b)



worin bedeuten:

- a ist die Zahl Null oder 1;
- b ist eine ganze Zahl von Null bis 10;
- c ist die Zahl 1 oder 2 und ist zwingend 1, falls a gleich Null ist;

die Summe von (a + b) ist bevorzugt gleich 1 oder größer als 1;

R^7 hat eine der Bedeutungen von R^C ;

R^8 ist Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen oder Phenylen-alkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, wobei der Phenylenrest durch Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Sulfo und Carboxy substituiert sein kann, und wobei diese Reste R^8 noch durch eine Gruppe T der obigen Bedeutung substituiert sein können;

R^9 hat eine der Bedeutungen von R^C oder R^E ;

D ist Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen-alkylen, Alkylen-phenylen, Alkylen-phenylen-alkylen oder Phenylen-alkylen-phenylen, wobei die Alkylengruppen dieser Reste solche von 1 bis 6 C-Atomen sind und durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein können und die Phenylenreste durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein können;

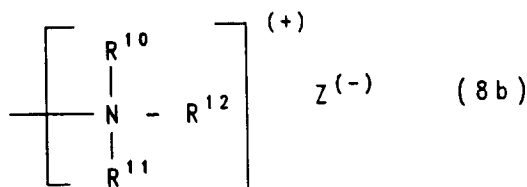
X^1 ist im Falle von c gleich 1 eine Gruppe der Formel -S-, -O-, -NH- oder -N(R)-, in welcher R Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, und ist vorzugsweise eine Gruppe der Formel -O- oder -NH-, oder ist im Falle von c gleich 2 ein Stickstoffatom;

E ist Cycloalkylen von 5 bis 8 C-Atomen oder Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfato, Sulfo oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann;

X^2 ist eine Gruppe der Formel -S-, -O-, -NH- oder -N(R)- mit R der obengenannten Bedeutung;

G ist Alkylen von 1 bis 6 C-Atomen, das durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen, das durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein kann, oder ist Phenylen-alkylen, Alkylen-phenylen, Alkylen-phenylen-alkylen oder Phenylen-alkylen-phenylen, wobei die Alkylengruppen dieser Reste solche von 1 bis 6 C-Atomen sind und durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Sulfo, Sulfato oder Carboxy substituiert sein können und die Phenylenreste durch Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, Sulfo und/oder Carboxy substituiert sein können, oder G kann eine direkte Bindung sein, falls (a + b) nicht Null ist;

T ist Hydroxy, Thiol oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (8a) oder (8b)



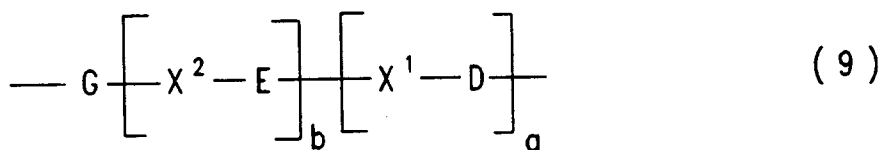
in welchen

R^{10} Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Phenyl, Sulfophenyl, Amino, Thio oder Hydroxy substituiert sein kann,

R^{11} Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Phenyl, Sulfophenyl, Methoxy, Ethoxy, Amino, Thio oder Hydroxy substituiert sein kann,

R^{12} Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das substituiert sein kann, oder Alkenyl von 2 bis 6 C-Atomen ist, und

$Z^{(-)}$ ein Anion ist;
 K ist ein Rest der allgemeinen Formel (9)



in welcher G, X^2 , E, X^1 , D, a und b eine der obengenannten Bedeutungen haben;
 R^E ist Wasserstoff, Alkoxy von 1 bis 8 C-Atomen, das durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Halogen, Hydroxy, Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl von 2 bis 8 C-Atomen, Alkynyl von 3 bis 8 C-Atomen oder Phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7a) oder (7b);

R^G hat eine der für R^C oder R^E genannten Bedeutungen;
 mindestens einer der an das Siliciumatom gebundenen Substituenten ist ein hydrolysierfähiger Substituent aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, Amino und Amido.

5. Verfahren nach mindestens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein faserreaktiver Farbstoff ist.
6. Ein gemäß Anspruch 1 gefärbtes flächiges Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 4661

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,A	EP-A-0 546 476 (HOECHST) * Seite 11 - Seite 12; Beispiel 1 * * Seite 12; Beispiel 3 * * Seite 13; Beispiel 4 * ---	1-6	D06P1/52 D06P1/642 D06P3/66
P,A	EP-A-0 513 656 (HOECHST) * Seite 15 - Seite 16; Beispiele 1-3 * ---	1-6	
A	GB-A-479 341 (BRITISH CELANESE LTD) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 45 * ---	1-6	
D,A	BAYER ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band VI/2' 1963, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE * Seite 452 - Seite 457 * ---	1-6	
D,A	BECKERT ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band E11, organische Schwefel-Verbindungen' 1985, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE * Seite 997 - Seite 1004 * ---	1-6	
A	US-A-3 653 952 (GAGLIARDI) * das ganze Dokument * ---	1-6	D06P
A	FR-A-1 294 236 (DOW CORNING CORP.) * das ganze Dokument * ---	1-6	
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Bd. 21, 1977, NEW YORK US Seiten 1933 - 1944 WARD, BENERITO 'Grafting of cyclic carbonates onto cotton and modified cottons.' * das ganze Dokument * ---	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Dezember 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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 4661

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	BAASNER ET AL 'Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl), Band E4, Kohlensäure-Derivate' 1983, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE * Seite 82 - Seite 88 * * Seite 192 - Seite 194 * ---	1-6	
A	FR-A-2 226 504 (CIBA) * Seite 4, Zeile 24 - Zeile 40 * * Seite 6, Zeile 9 - Zeile 15 * * Seite 14 - Seite 15; Beispiele 24,35 * -----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Dezember 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			