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

(11) EP 0 610 156 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.05.1997 Patentblatt 1997/22

(51) Int Cl.[6]: **D06P 3/66**, D06P 1/382

(21) Anmeldenummer: **94810046.6**

(22) Anmeldetag: **27.01.1994**

(54) **Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien**

Process for dyeing or printing cellulosic textile materials

Procédé de teinture ou d'impression de matériaux textiles cellulosiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **05.02.1993 CH 358/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.1994 Patentblatt 1994/32

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
- **Sütterlin, Wolfgang**
  D-79541 Lörrach (DE)
- **Bitterli, Rolf**
  CH-4204 Himmelried (CH)
- **Schafflützel, Paul**
  CH-4058 Basel (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 044 463

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 16, 1982, Columbus, Ohio, US; abstract no. 129074j, KIRILLOVA ET AL. 'Dyeing of cellulose materials' Seite 79 ;Spalte 2 ; & SU-A-927 875 (IVANOVO CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE) 15. Mai 1982**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 10, 1978, Columbus, Ohio, US; abstract no. 137845r, TDA, KINJIRO ET AL. 'Dyeing of textiles' Seite 62 ;Spalte 1 ; & JP-A-77 148 284 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 9. Dezember 1977**
- **AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Bd.81, Nr.11, 1992, SECAUCUS, NJ, US Seiten 180 - 186 G. GONGYI ET AL. 'New approach to modifying cotton for improved dyeability with reactive dyes'**

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

EP 0 610 156 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit chlortriazinhaltigen Reaktivfarbstoffen, worin die erhaltenen Färbungen oder Drucke mit einer wässrigen Lösung, zu welcher Erdalkalisalze gegeben wurden, nachgewaschen werden.

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen sind seit langem bekannt. Die bekannten Verfahren können jedoch nicht in allen Fällen den in der Praxis an die erhaltenen Färbungen oder Drucke gestellten Anforderungen genügen, wie z.B. bezüglich der Echtheiten, wobei die Nassechtheiten hervorzuheben sind.

Es wurde nun gefunden, dass das weiter unten beschriebene Verfahren diesen Anforderungen genügt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit mindestens einem einen Chlortriazinrest enthaltenden Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und mit einer wässrigen Lösung, zu welcher eine Menge von mindestens 0,01 Gramm pro Liter an Erdalkalisalzen zugegeben wurde, wäscht.

Die Reaktivfarbstoffe leiten sich insbesondere von dem Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbimid-Farbstoffes, vorzugsweise dem Rest eines Monoazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes, ab.

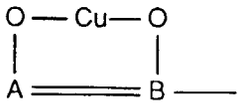
Die Reaktivfarbstoffe können an ihrem Grundgerüst neben der Reaktivgruppe als weitere Substituenten die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten gebunden enthalten.

Als Beispiele für solche weiteren Substituenten der Reaktivfarbstoffe seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen und Alkoxycarbonylaminogruppen, wie Acetylamino, Propionylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino oder Benzoylamino, Phenylamino, N-N-Di-β-hydroxyethylamino, N,N-Di-β-sulfatoethylamino, Sulfobenzylamino, N,N-Disulfobenzylamino, Phenyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Amino, Sulfomethyl oder Sulfo. Die genannten Phenylreste können beispielsweise durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein. Vorzugsweise enthalten die Reaktivfarbstoffe eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy, Ureido, Methylsulfonyl, Sulfo, Phenyl, Phenylamino, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und N-Phenylsulfamoyl, wobei die genannten Phenylreste beispielsweise durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein können.

Bevorzugt leiten sich die Reaktivfarbstoffe von folgenden Farbstoffresten ab:

a) Farbstoffreste eines 1:1-Kupferkomplexazofarbstoffes der Formel



(1),

worin A und B unabhängig voneinander ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe sind und die Reste -O- beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden sind. Für mögliche Substituenten der Reste A und B gelten die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy oder Sulfo, insbesondere um Sulfo.

b) Farbstoffreste eines Mono- oder Disazofarbstoffes, der Formel

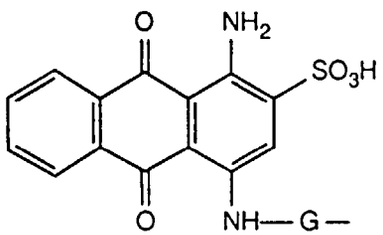
$$D_1\text{-N=N-(M-N=N)}_u\text{-K-} \qquad (2a)$$

oder

$$-D_1-N=N-(M-N=N)_u-K \qquad (2b),$$

worin D_1 der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Pyrazolon-Reihe ist und u die Zahl 0 oder 1 ist. Für mögliche Substituenten der Reste D_1, M und K gelten die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen, Amino, Hydroxy, Ureido, Methylsulfonyl, Sulfo oder Phenyl, wobei der genannte Phenylrest beispielsweise durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiert sein kann.

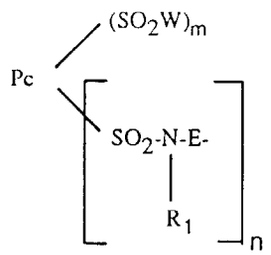
c) Farbstoffreste eines Anthrachinonfarbstoffes, der Formel



(3),

worin G ein gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylenrest ist.

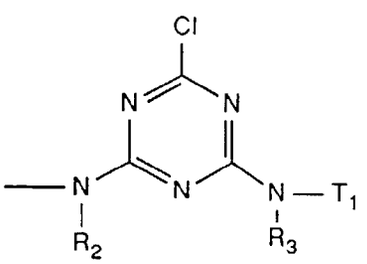
d) Farbstoffreste eines Phthalocyaninfarbstoffes, der Formel



(4),

worin Pc der Rest eines Kupferphthalocyanins ist, W Hydroxyl oder Amino, R_1 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl, E ein gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylenrest oder ein C_2-C_6-Alkylenrest, vorzugsweise ein Sulfophenylen- oder Ethylenrest, ist, m 2 bis 3 und n 1 bis 2 ist.

Als Chlortriazinreaktivreste kommen vorzugsweise solche der Formel



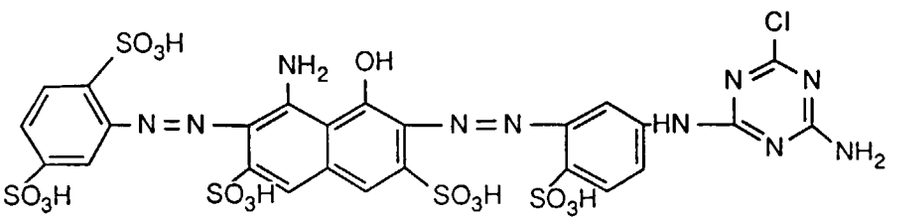
(5)

in Betracht, worin R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl sind und T_1 Wasserstoff; gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, Halogen oder Sulfo, insbesondere durch Sulfo, substituiertes Phenyl; oder C_1-C_6-Alkyl, welches gegebenenfalls durch einen Rest -O- unterbrochen und gegebenenfalls durch Hydroxyl weitersubstituiert sein

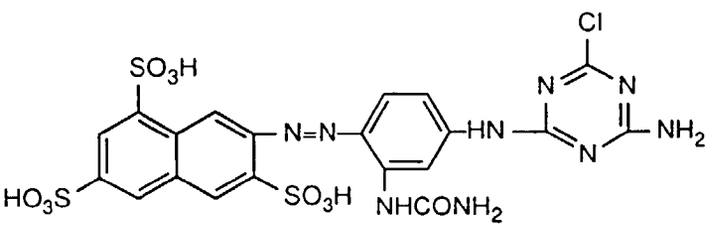
kann, ist. Als weiterer möglicher Substituent des genannten Phenylrestes kommt 1-Amino-2-sulfo-Anthrachinon-(4)-yl in Betracht.

Bevorzugt ist T_1 Wasserstoff; gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenyl; C_1-C_6-Alkyl; ein Rest der Formel $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$; oder 1-Amino-2-sulfo-Anthrachinon-(4)-yl. Besonders bevorzugt ist T_1 Wasserstoff; gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenyl; oder ein Rest der Formel $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$.

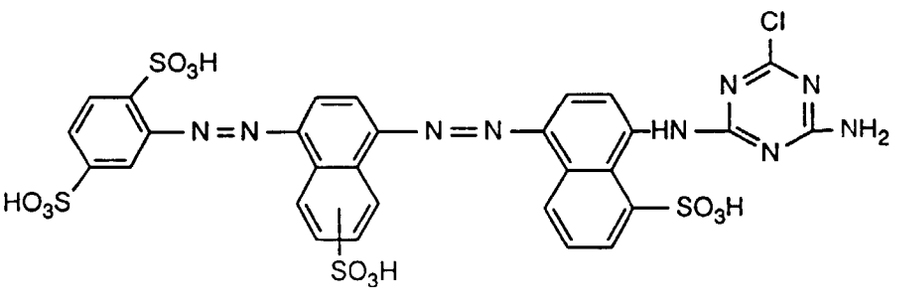
Ganz besonders bevorzugt verwendet man für das erfindungsgemässe Verfahren mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (23)



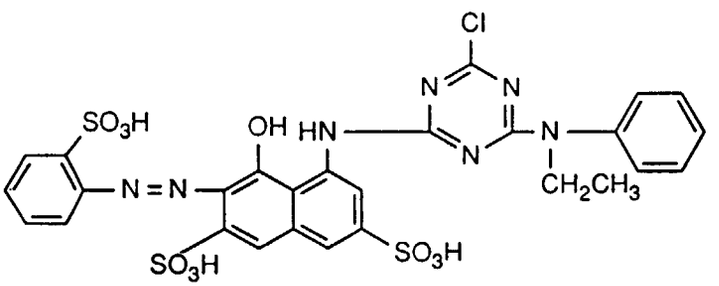
(6),



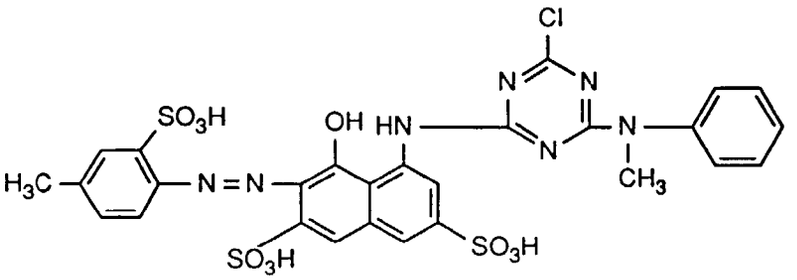
(7),



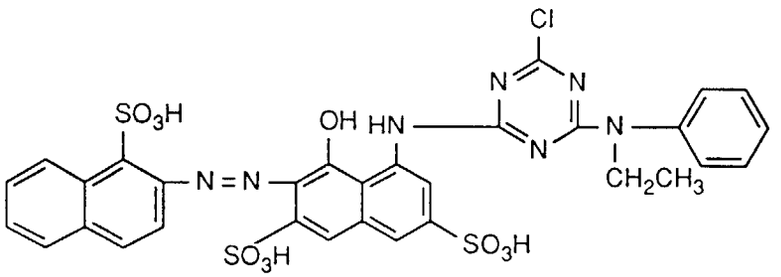
(8),



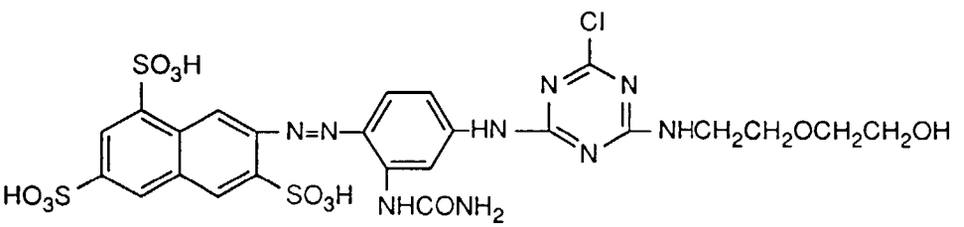
(9),



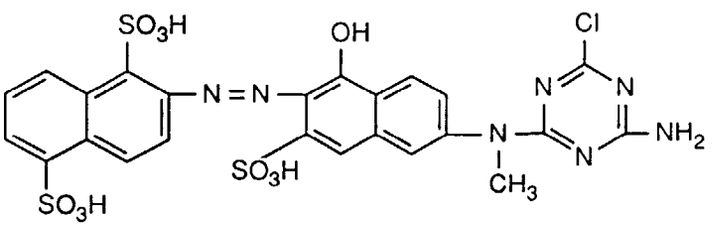
(10),



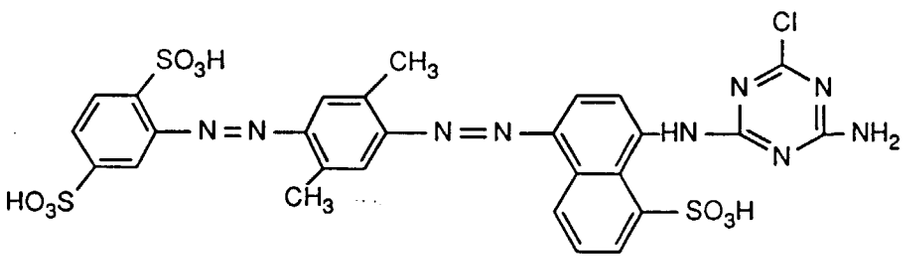
(11),



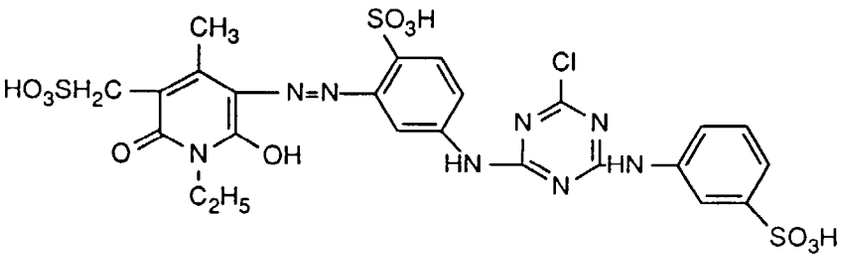
(12),



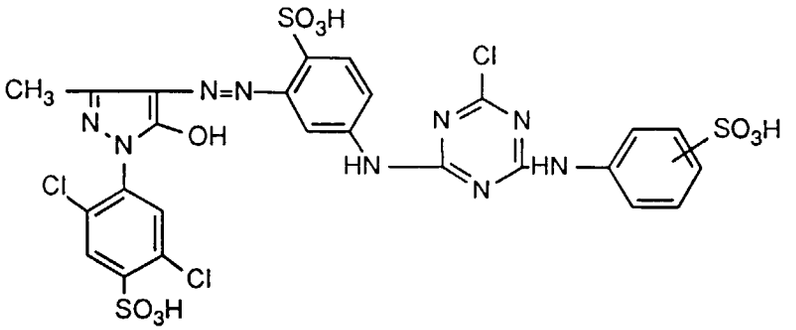
(13),



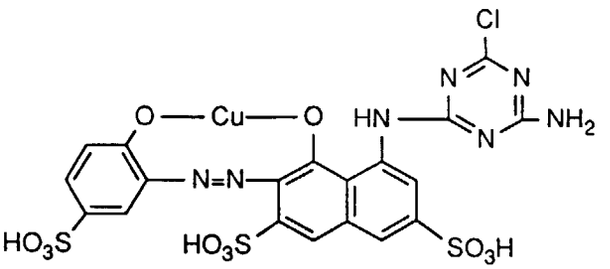
(14),



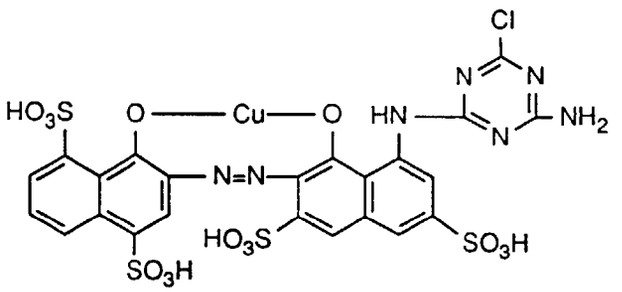
(15),



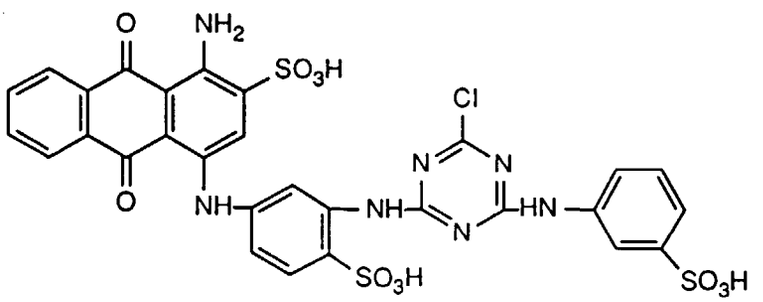
(16),



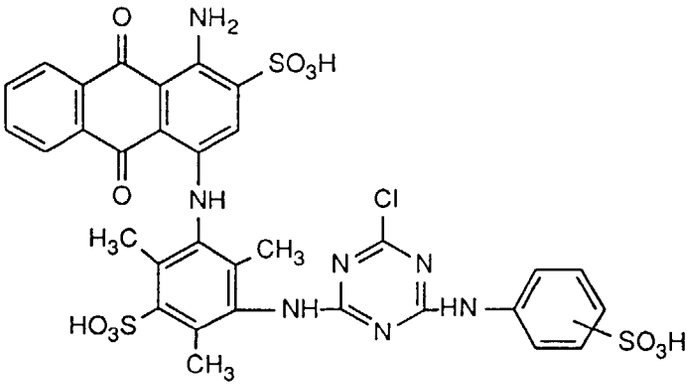
(17),



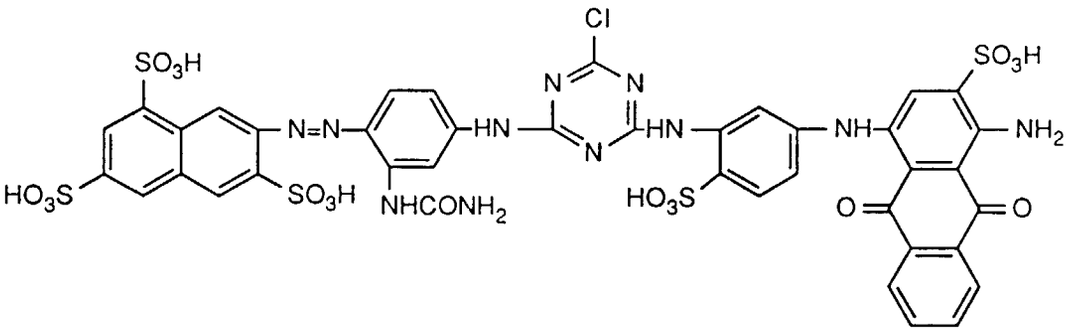
(18),



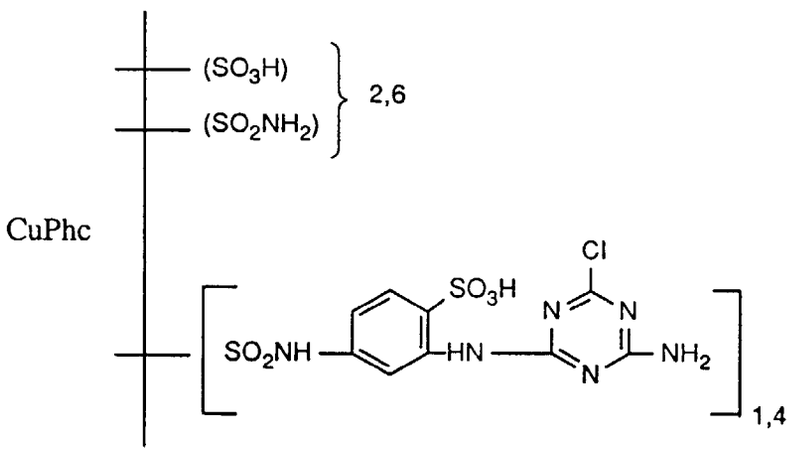
(19),



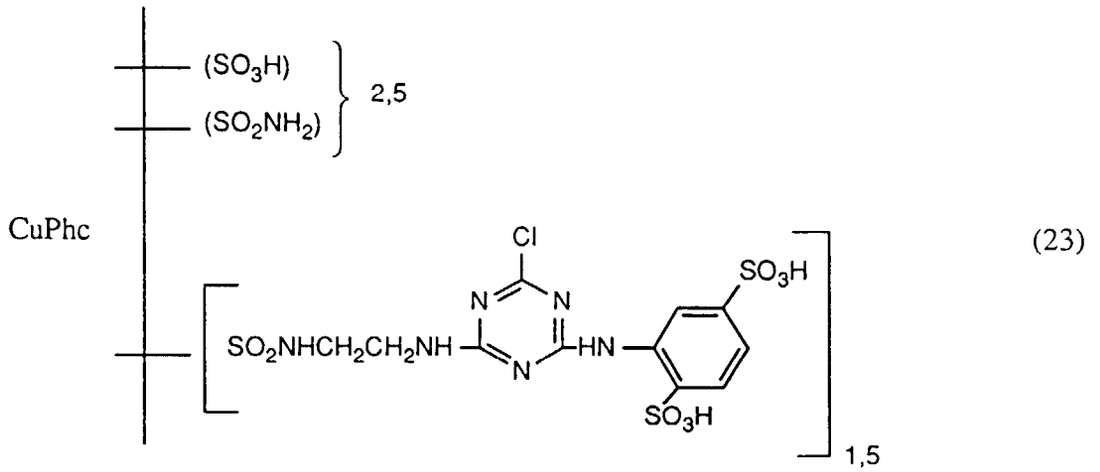
(20),



(21),



(22),



(23)

Als Erdalkalisalze verwendet man vorzugsweise Magnesium-, Calcium- oder Bariumsalze, insbesondere Magnesium- oder Calciumsalze. Es können auch Mischungen von Erdalkalisalzen verwendet werden, wie z.B. Mischungen von Magnesium- und Calciumsalzen. Hierbei kommen übliche Salze, wie z.B. die entsprechenden Halogenide, wie z. B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, Sulfate oder Oxide in Betracht.

Als obere Grenze für die Zugabe der Erdalkalisalze hat sich ein Wert von 1 Gramm pro Liter, insbesondere 0,2 Gramm pro Liter, als vorteilhaft erwiesen. Als untere Grenze für die Zugabe der Erdalkalisalze ist ein Wert von 0,05 Gramm pro Liter bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Zugabe an Erdalkalisalzen von 0,01 bis 1 Gramm pro Liter, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gramm pro Liter, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gramm pro Liter.

Für das erfindungsgemässe Verfahren können die üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren verwendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und öl-abweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

Bevorzugt ist das Verfahren zum Bedrucken.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zum Bedrucken wird das bedruckte Fasermaterial in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, gewaschen, und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindesten 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, gewaschen. Für die Mengen der Erdalkalisalze gelten hierbei die oben angegebenen Bevorzugungen. Unter einem nicht wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen ist ein Gehalt von weniger als 0,01 Gramm pro Liter, insbesondere von weniger als 0,005 Gramm pro Liter und vorzugsweise von weniger als 0,001 Gramm pro Liter zu verstehen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zum Bedrucken wird das bedruckte Fasermaterial in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, kalt gewaschen (z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 40°C) und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindesten 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, erst heiss (z.B. bei einer Temperatur von 80 bis 110°C) und dann kalt (z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 40°C) gewaschen.

Als Farbstoffe können neben Einzelfarbstoffen auch Mischungen von zwei oder mehreren Farbstoffen verwendet werden.

Bevorzugt verwendet man mindestens einen der Farbstoffe der Formeln (6) bis (8).

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Farbstoffe sind bekannt oder können gemäss bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als cellulosehaltige Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose zu nennen. Weiterhin seien cellulosehaltige Fasermaterialien genannt, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. Gemische aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

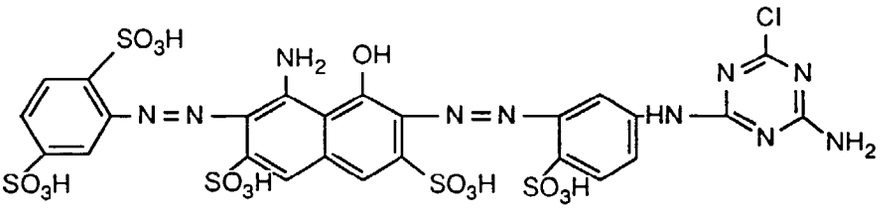
Hervorzuheben sind die guten Nassechtheiten, welche durch das erfindungsgemässe Verfahren verbessert sind.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders ver-

merkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: Eine Druckpaste wird nach folgender Rezeptur angesetzt:

30 g des Reaktivfarbstoffes der Formel



(6)

und 100 g Harnstoff werden gelöst in
350 g Wasser und anschliessend mit
450 g einer 5%-igen Na-Alginat-Verdickung zusammen homogenisiert.

Unter einem Schnellrührer werden
60 g einer wässrigen Sodalösung (25%) und
10 g o-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz eingestreut.

Mit dieser Druckpaste wird in herkömmlicher Weise (Flachfilmdruck) ein Baumwollgewebe bedruckt. Das bedruckte Baumwollgewebe wird getrocknet und 10 Minuten bei ca. 100°C im Sattdampf gedämpft.

Anschliessend wird das bedruckte Gewebe mit deionisiertem Wasser kalt und dann kochend gewaschen, und daraufhin mit einer wässrigen Lösung, welche 0,09 g/l Calciumchlorid enthält, kalt, kochend und dann wieder kalt gewaschen.

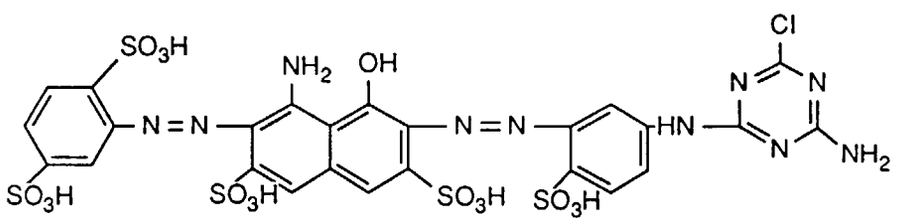
Nach Trocknung erhält man einen marineblauen Druck mit guten Nassechtheiten.

Beispiele 2 bis 18: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle des Reaktivfarbstoffes der Formel (6) einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (7) bis (23), so werden ebenfalls Drucke mit guten Nassechtheiten erhalten.

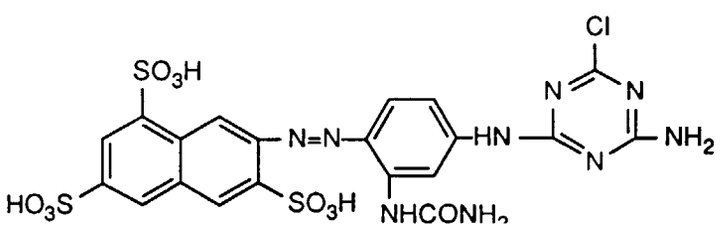
Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit mindestens einem einen Chlortriazinrest enthaltenden Reaktivfarbstoff färbt oder bedruckt und mit einer wässrigen Lösung, zu welcher eine Menge von mindestens 0,01 Gramm pro Liter an Erdalkalisalzen zugegeben wurde, wäscht.

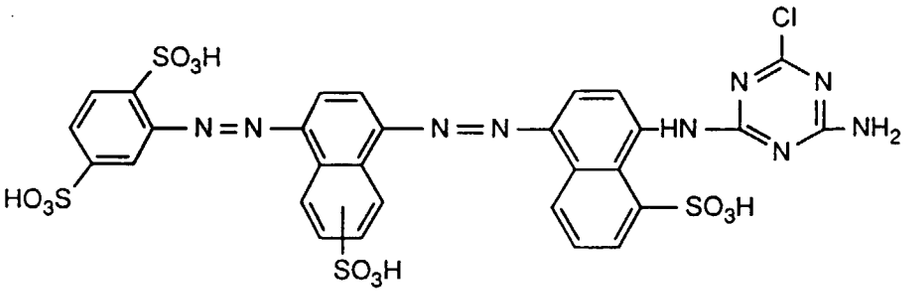
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (23)



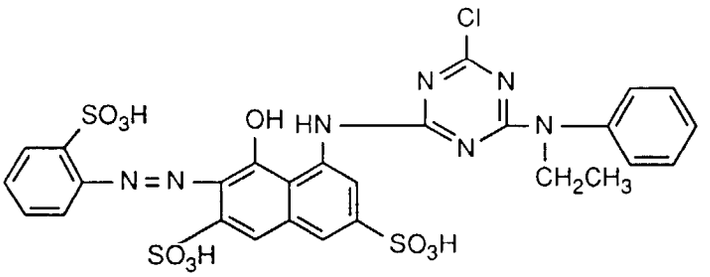
(6),



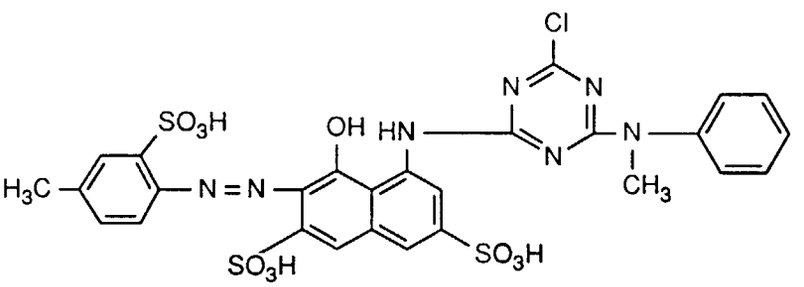
(7),



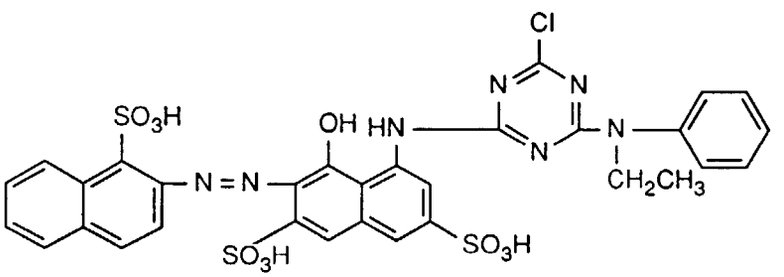
(8),



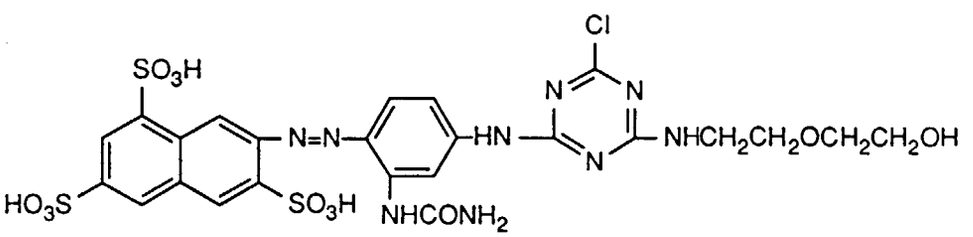
(9),



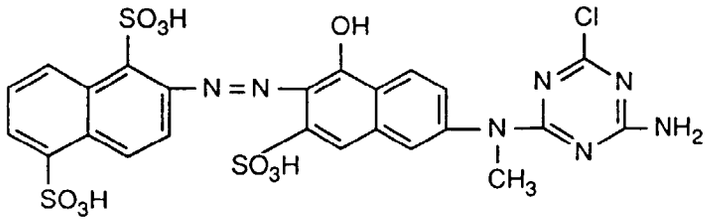
(10),



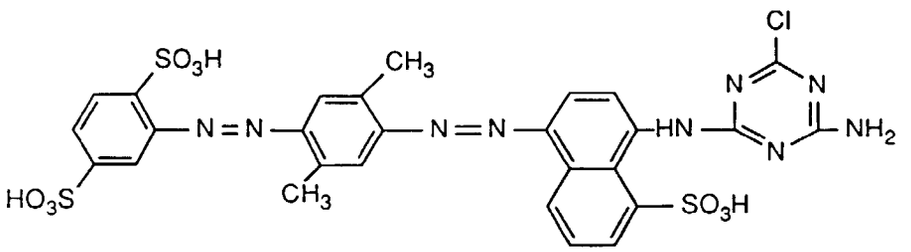
(11),



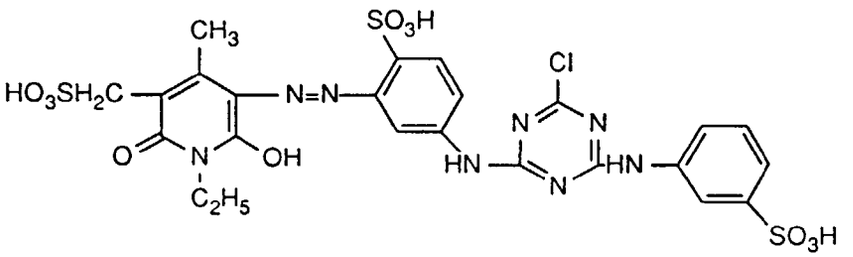
(12),



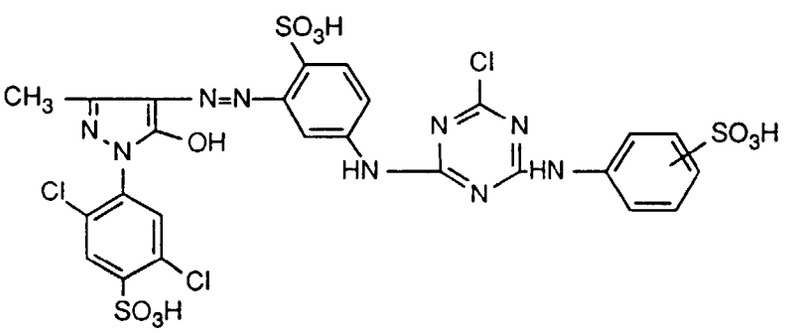
(13),



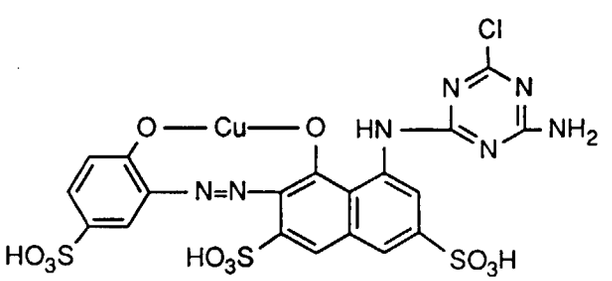
(14),



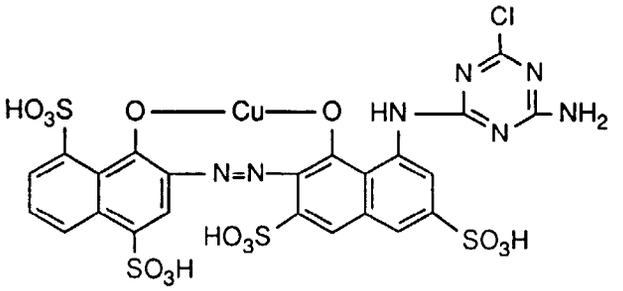
(15),



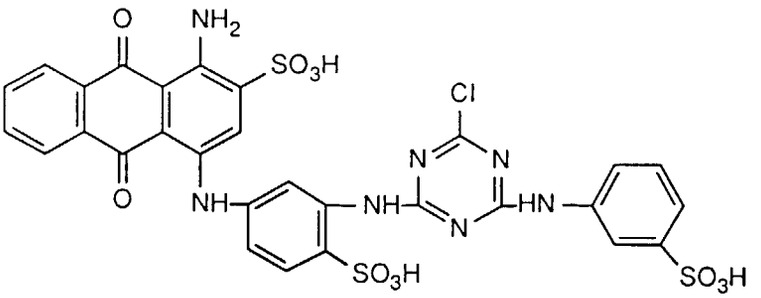
(16),



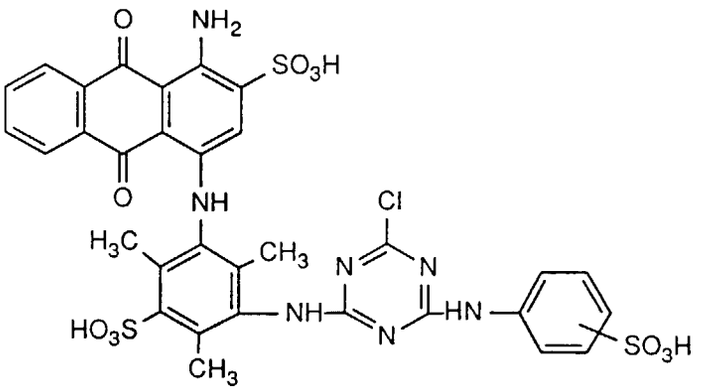
(17),



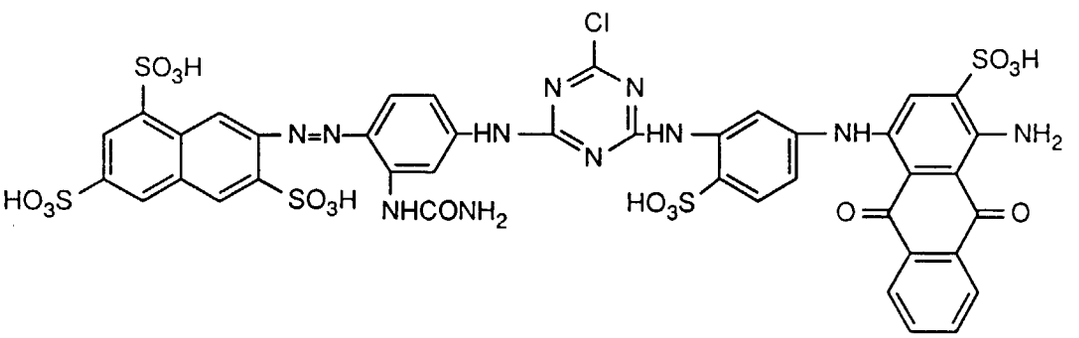
(18),



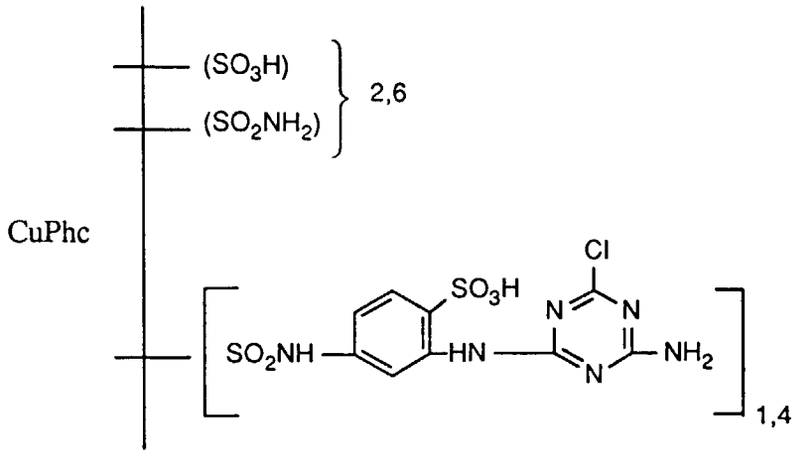
(19),



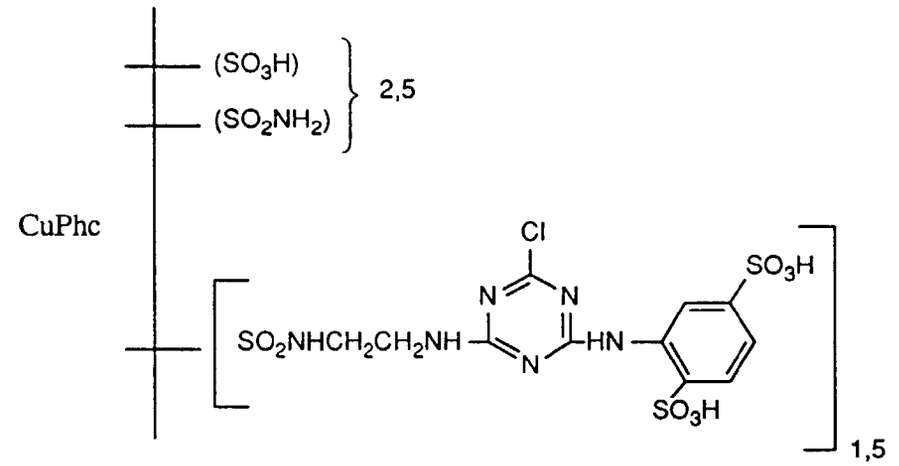
(20),



(21),



(22),



(23)

verwendet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial bedruckt.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial bedruckt, anschliessend in einem ersten Waschvorgang mit Wasser, welches keinen wesentlichen Gehalt an Erdalkalisalzen aufweist, wäscht, und in einem zweiten Waschvorgang mit einer wässrigen Lösung, zu welcher mindestens 0,01 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden, wäscht.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,01 bis 1 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,01 bis 0,2 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Waschen eine wässrige Lösung verwendet, zu welcher 0,05 bis 0,2 Gramm pro Liter Erdalkalisalze gegeben wurden.

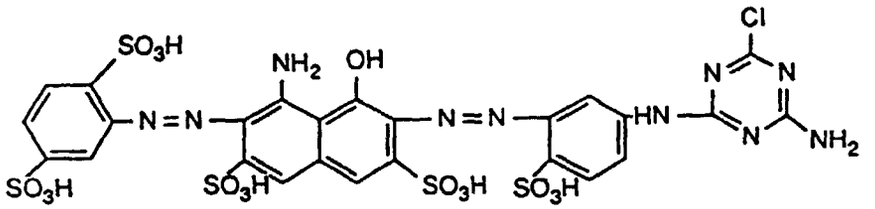
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Erdalkalisalzen um Magnesium- oder Calciumsalze handelt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln (6) bis (8) verwendet.

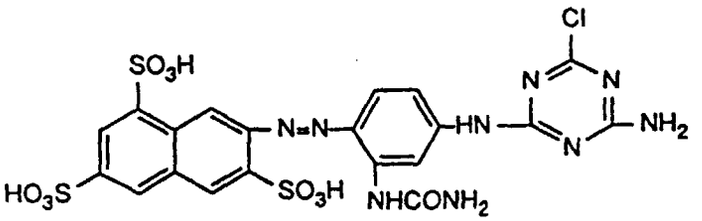
Claims

1. Process for dyeing or printing cellulosic fibre materials with reactive dyes, which comprises dyeing or printing the material with at least one reactive dye that contains a chlorotriazinyl radical, and washing the dyeing or print with an aqueous solution to which at least 0.01 gram per litre of alkaline earth metal salt has been added.

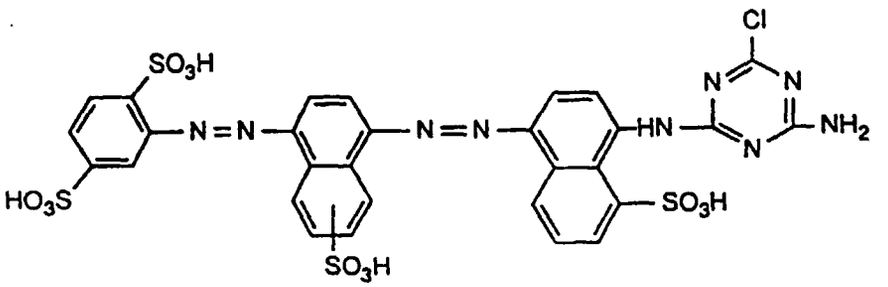
2. A process according to claim 1, which comprises the use of at least one of the reactive dyes of formulae (6) to (23)



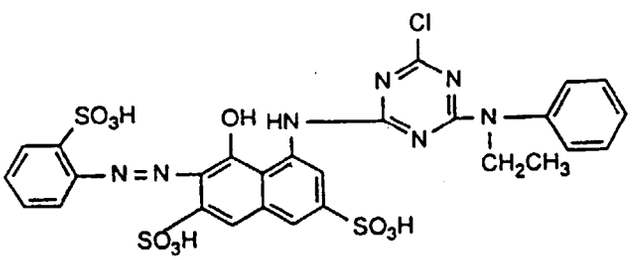
(6),



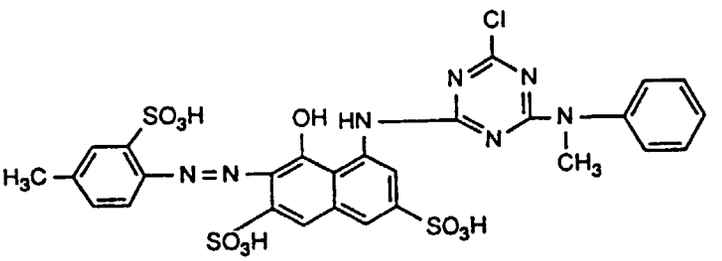
(7),



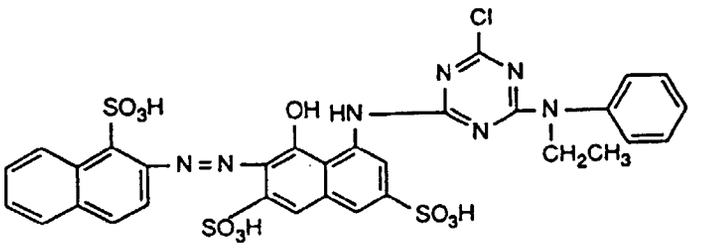
(8),



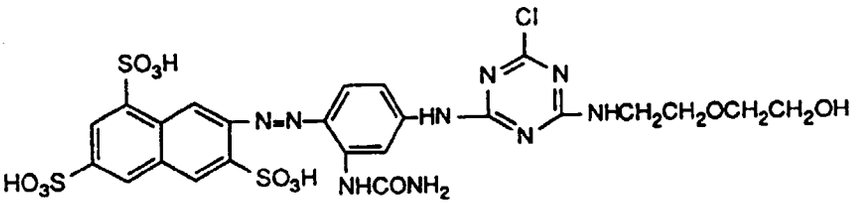
(9),



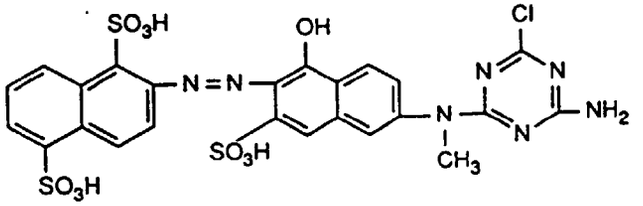
(10),



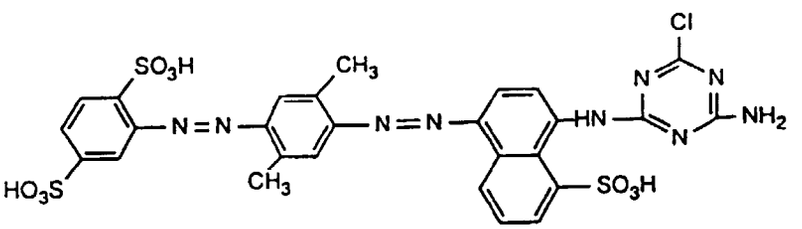
(11),



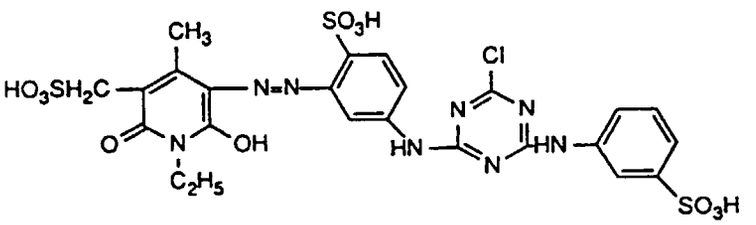
(12),



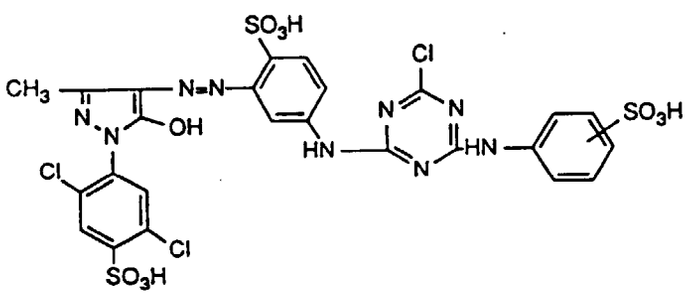
(13),



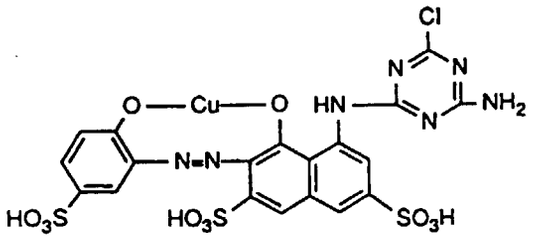
(14),



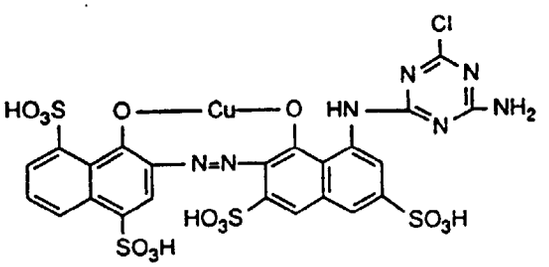
(15),



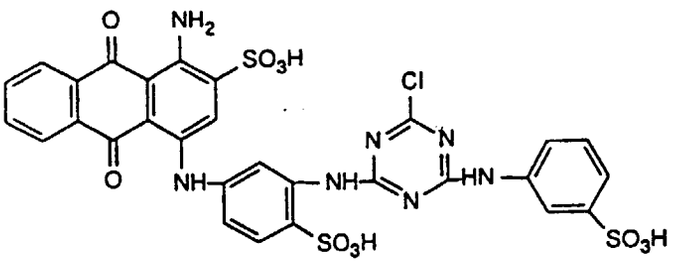
(16),



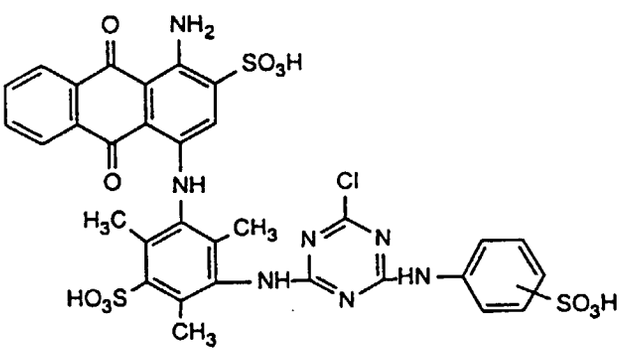
(17),



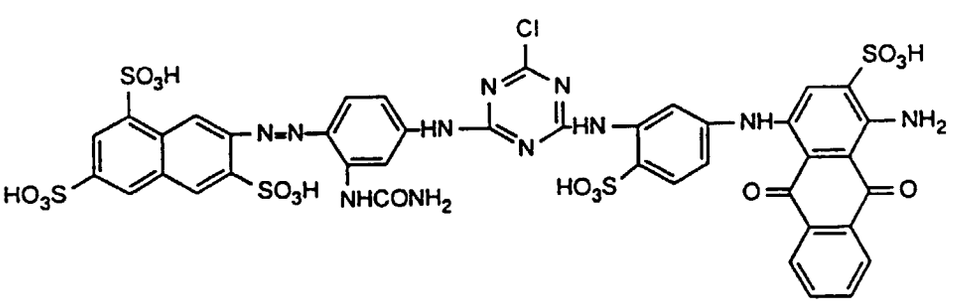
(18),



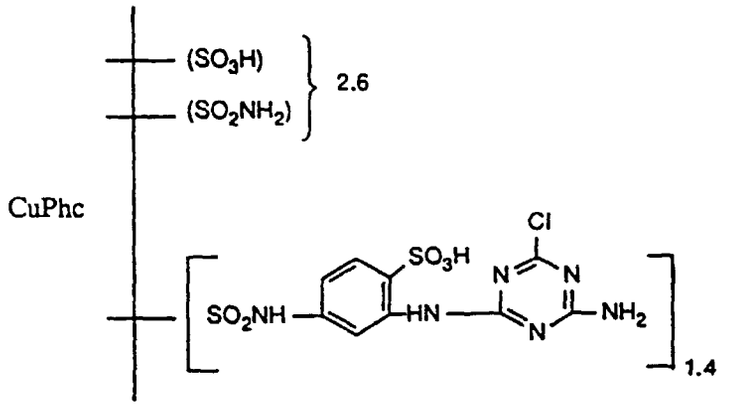
(19),



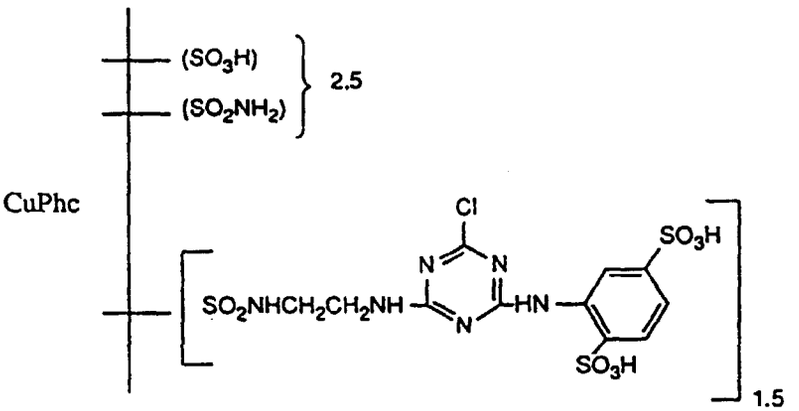
(20),



(21),



(22),



(23)

3. A process according to one of claims 1 and 2, wherein the fibre material is printed.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, which comprises printing the fibre material, then washing the print in a first washing step with water that has no substantial content of alkaline earth metal salts, and in a second washing step with an aqueous solution to which at least 0.01 gram per litre of alkaline earth metal salt has been added.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein washing is carried out using an aqueous solution to which 0.01 to 1 gram per litre of alkaline earth metal salt has been added.

6. A process according to any one of claims 1 to 5, wherein washing is carried out using an aqueous solution to which 0.01 to 0.2 gram per litre of alkaline earth metal salt has been added.

7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein washing is carried out using an aqueous solution to which 0.05 to 0.2 gram per litre of alkaline earth metal salt has been added.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the alkaline earth metal salt is a magnesium or calcium salt.

9. A process according to any one of claims 1 to 8, which comprises using at least one of the reactive dyes of formulae (6) to (8).

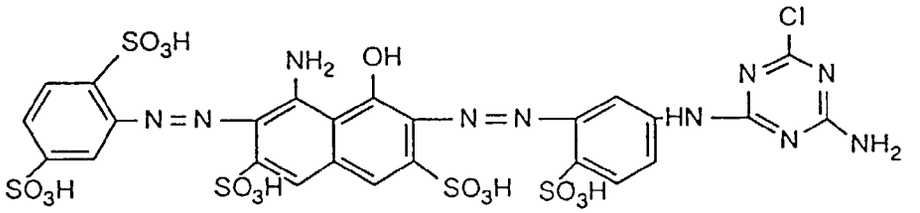
Revendications

1. Procédé pour la teinture et l'impression de matériaux fibreux contenant de la cellulose par des colorants réactifs, caractérisé en ce que l'on teint ou imprime le matériau fibreux avec au moins un colorant réactif comportant un groupe chlorotriazine, et en ce qu'on le lave avec une solution aqueuse à laquelle on a ajouté une quantité au

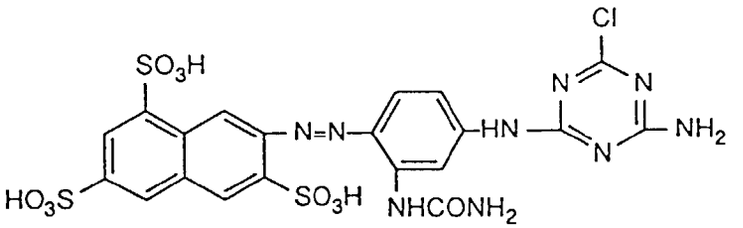
moins égale à 0,01 g par litre de sels de métaux alcalino-terreux.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un colorant de formule (6) à (23)

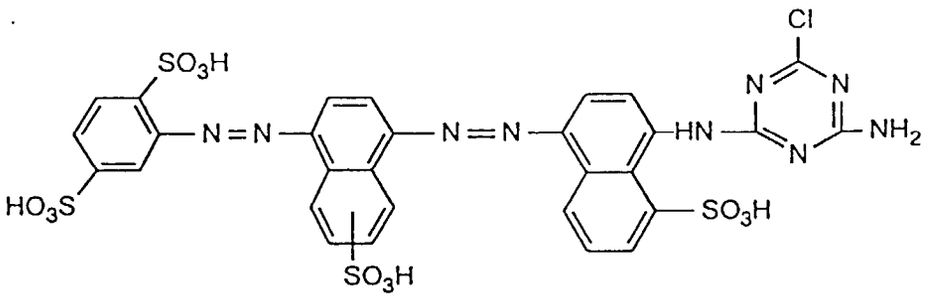
(6)



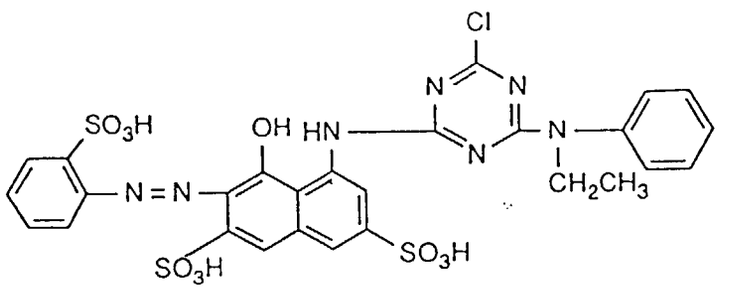
(7)



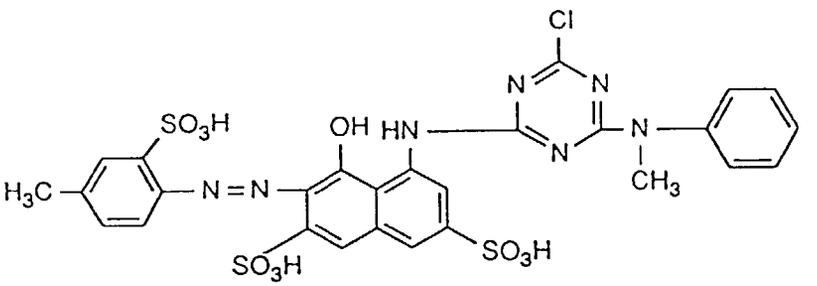
(8)



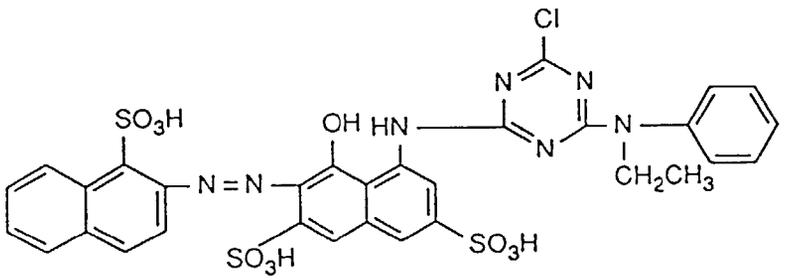
(9)



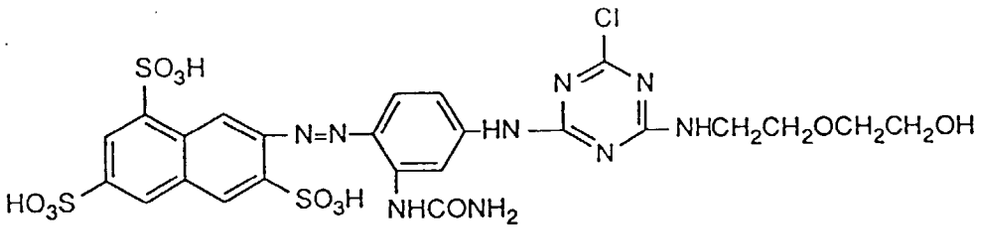
(10)



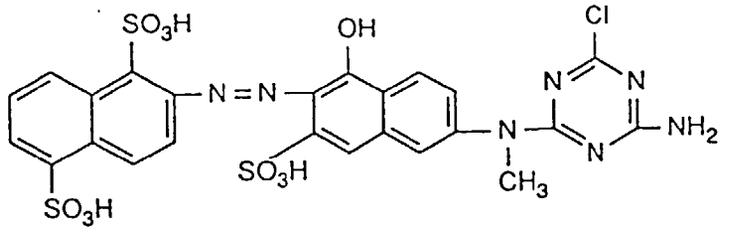
(11)



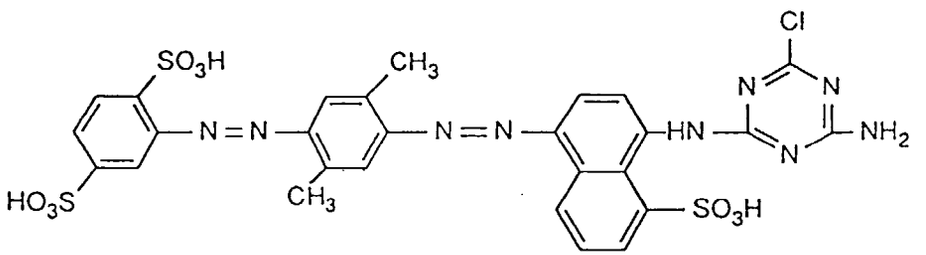
(12)



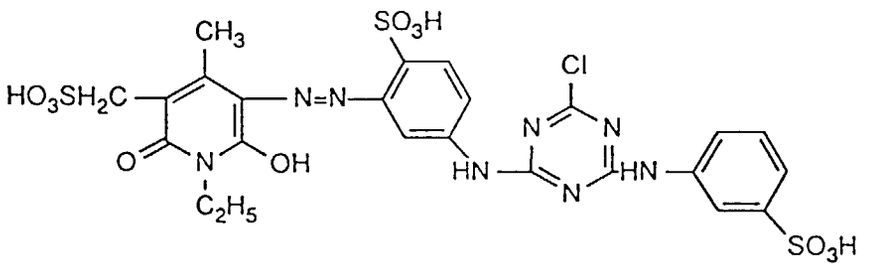
(13)



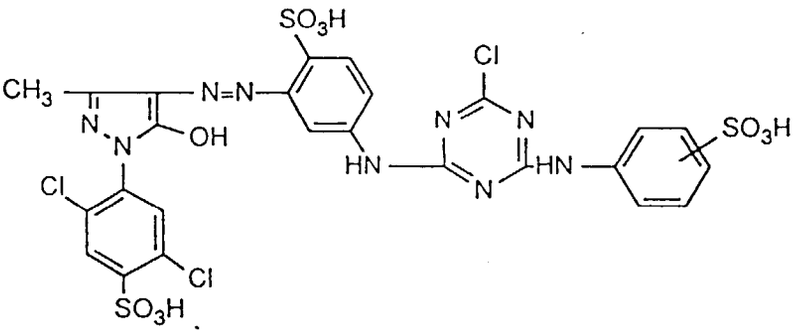
(14)



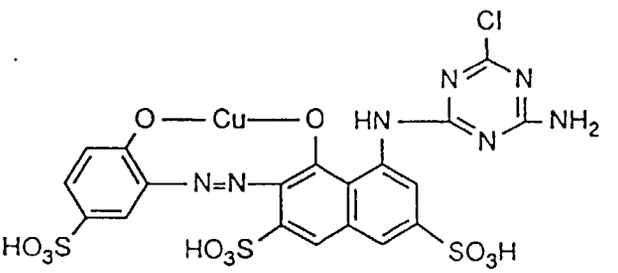
(15)



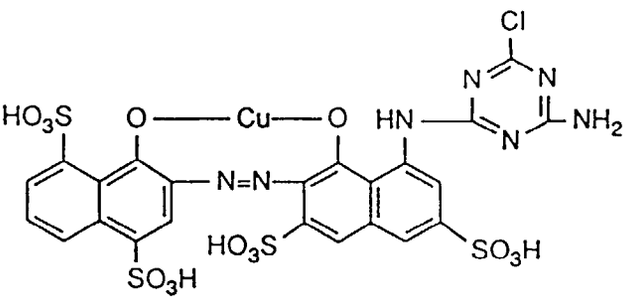
(16)



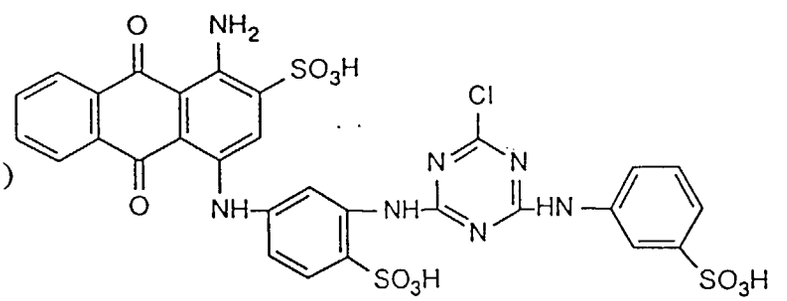
(17)



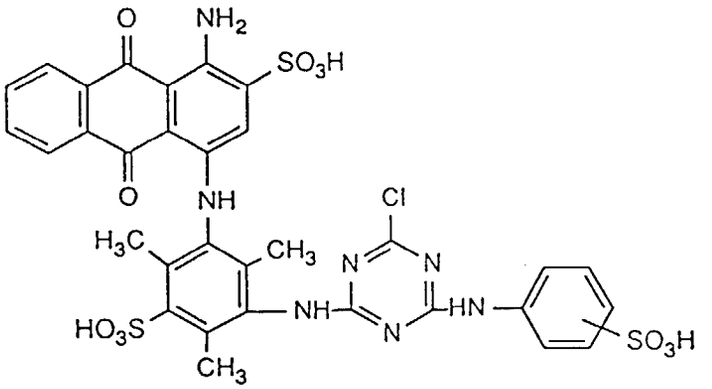
(18)



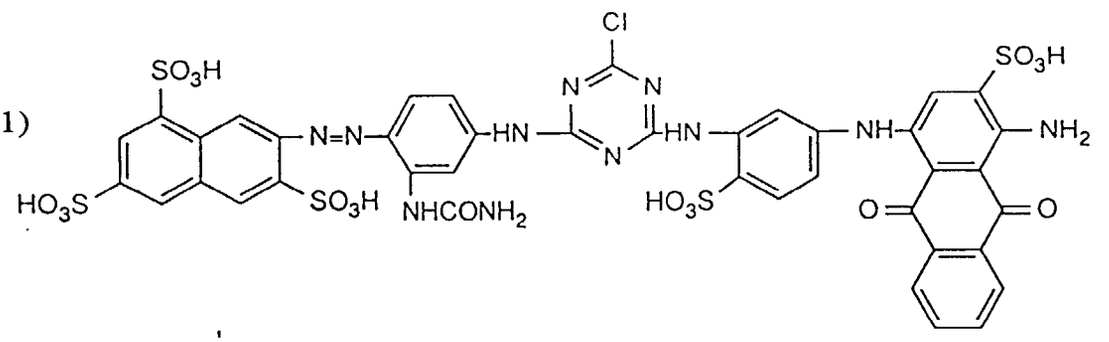
(19)



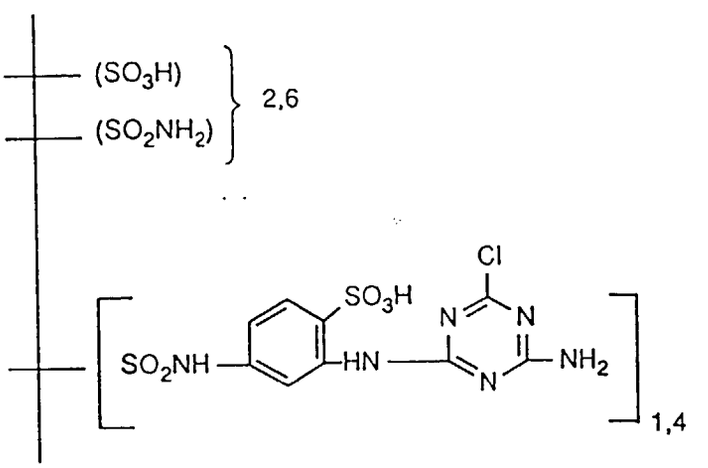
(20)



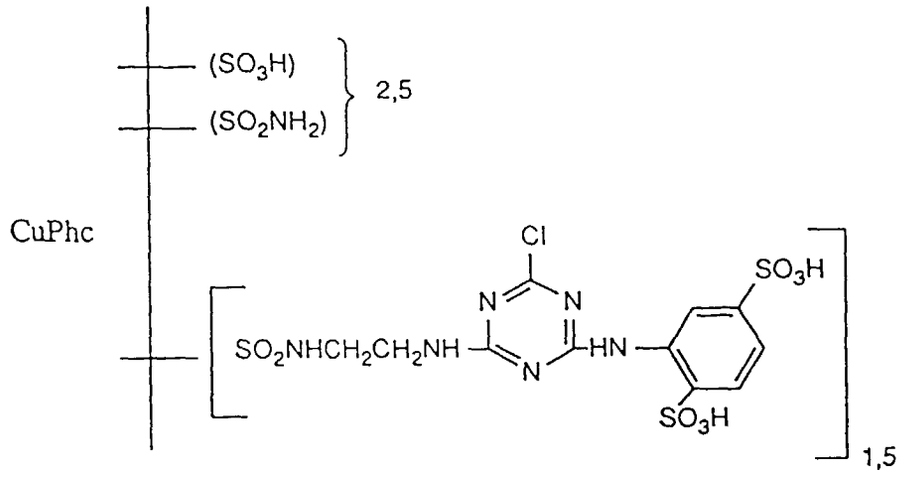
(21)



(22) CuPhc



(23)



3. Procédé conforme à une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on imprime le matériau fibreux.

4. Procédé conforme à une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on imprime le matériau fibreux, en ce qu'on le lave ensuite dans un premier temps avec de l'eau ne contenant pratiquement pas de sels de métaux alcalino-terreux, puis, dans un deuxième temps, avec une solution aqueuse à laquelle on a ajouté au moins 0,01 g par litre de sels de métaux alcalino-terreux.

5. Procédé conforme à une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise pour le lavage une solution aqueuse à laquelle ont été ajouté de 0,01 à 1 g de sels de métaux alcalino-terreux par litre.

6. Procédé conforme à une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on utilise pour le lavage une solution aqueuse à laquelle ont été ajouté de 0,01 à 0,2 g de sels de métaux alcalino-terreux par litre.

7. Procédé conforme à une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on utilise pour le lavage une solution aqueuse à laquelle ont été ajouté de 0,05 à 0,2 g de sels de métaux alcalino-terreux par litre.

8. Procédé conforme à une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les sels de métaux alcalino-terreux sont des sels de calcium ou de magnésium.

9. Procédé conforme à une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un des colorants de formule (6) à (8).