

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 631 008 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(51) Int Cl.⁶: **D06P 5/06**, D06P 5/04,
C11D 3/37, D06P 3/66

(21) Anmeldenummer: **94810282.7**

(22) Anmeldetag: **11.05.1994**

(54) **Verfahren zum Waschen von Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien**

Process for the washing of printings or dyeings on cellulose containing textile materials

Procédé de lavage d'impressions ou de teintures sur des matériaux textiles contenant de la cellulose

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

(30) Priorität: **24.05.1993 CH 155493**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.1994 Patentblatt 1994/52

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

(72) Erfinder: **Guth, Christian**
CH-4127 Birsfelden (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 262 897 **EP-A- 0 298 041**
FR-A- 2 263 298 **GB-A- 1 529 645**

EP 0 631 008 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachwaschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien.

[0002] Färbungen bzw. Drucke auf cellulosehaltigen Fasermaterialien werden nach dem Fixieren des Farbstoffs und anschliessendem Spülen gewöhnlich einer heissen Waschbehandlung zur möglichst vollständigen Entfernung des nicht fixierten Farbstoffanteils unterworfen. Besonders bei hochsubstantiven Farbstoffen ist diese Waschbehandlung ausschlaggebend für die Echtheiten, insbesondere die Nass- und Reibechtheiten der Färbungen. Sie ist daher ein wichtiger Bestandteil des gesamten Färbeprozesses.

Aus GB-A-1 529 645 ist ein Verfahren bekannt, bei dem auf cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen erzeugte Drucke oder Färbungen mit einem dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittel gewaschen werden.

EP-A-0 262 897 beschreibt eine Waschmittelzubereitung enthaltend ein anionisches Waschmittel, eine nichtionogene Verbindung mit einem HBL-Wert < 10,5 und Polyvinylpyrrolidon.

[0003] Es hat sich gezeigt, dass die bei der Waschbehandlung üblicherweise eingesetzten Mittel, zum einen organische synthetische Waschmittel und zum anderen anorganische Verbindungen wie z.B. Phosphate, den Ansprüchen des Färbers insbesondere bei der Verwendung von hochsubstantiven Farbstoffen nicht immer vollauf genügen. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Waschmitteln für das Nachwaschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien.

[0004] Es wurden nun neue Nachwaschmittel gefunden, die es ermöglichen, Färbungen und Drucke auf cellulosehaltigen Fasermaterialien mit hervorragenden Nassechtheiten herzustellen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Waschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die bedruckten oder gefärbten Fasermaterialien in einer wässrigen Waschflotte mit einem Waschmittel enthaltend

- (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homo- -Homo- oder Copolymers und
- (b) 95 bis 50 Gew.-% eines Wasserenthärtungsmittels

behandelt.

[0006] Bei den polymeren Verbindungen (a) handelt es sich vorzugsweise um Polyvinylpyrrolidon-Homopolymere oder um Copolymere, die z.B. ≥ 20 Mol-%, vorzugsweise ≥ 50 Mol-% und insbesondere ≥ 75 Mol-% Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten.

[0007] Handelt es sich bei dem Polymer (a) um ein Polyvinylpyrrolidon-Copolymerisat, so kommen als Comonomere z.B. carboxylgruppenhaltige, sulfogruppenhaltige oder phosphorsäuregruppenhaltige Monomere oder sonstige ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage.

[0008] Geeignete sulfogruppenhaltige Monomere sind z.B.:

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

[0009] Geeignete Comonomere mit Carboxylfunktion sind z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure, α -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure, β -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure und Allylbernsteinsäure.

[0010] Geeignete Comonomere mit Phosphorsäuregruppe sind z.B. Vinylphosphonsäure, (Meth)allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

[0011] Des weiteren sind z.B. folgende ethylenisch ungesättigte Verbindungen als Comonomere geeignet: N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, C₁-C₂₂-Alkylvinylketon, C₁-C₂₂-Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobu-

ten), 1,2-Dimethoxyethylen, Styrolerivate, Hydroxy-ethyl/propyl/butyl/(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurealkylester-C₁-C₂₂, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Ester/(subst.) Amide/Nitrile der Monomeren mit Carboxylfunktion, N-Mono/N-Disubstituiertes (Meth)acrylamid (C₁-C₂₂), Alkoxy-(meth)acrylate, EO_x-PO_y-ButO_z mit x,y,z = 0-250, Dimethyl/Diethyl-aminoethyl/propylbutyl(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/ethyl-sulfat, Methyl/ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

[0012] Handelt es sich bei dem Polymer (a) um ein Polyvinylpyrrolidon-Copolymerisat, so sind als Comonomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Acrylsäureester und Methacrylsäureester bevorzugt.

[0013] Besonders geeignet als Bestandteil (a) der erfindungsgemäss verwendeten Waschmittel erweisen sich Polyvinylpyrrolidon-Homopolymerisate und hierbei insbesondere solche mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von z.B. 1000 bis 1000000 und vorzugsweise 2500 bis 750000.

[0014] Als Wasserenthärtungsmittel (b) kommen z.B. Alkalisilikate, Zeolite, carboxylgruppenhaltige Homo- oder Copolymere, Polyphosphate oder Polyphosphonate in Frage. Es ist auch möglich, Mischungen von verschiedenen Wasserenthärtungsmitteln zu verwenden.

[0015] Handelt es sich bei dem Wasserenthärtungsmittel (b) um ein Alkalisilikat, so kommen hierbei grundsätzlich Silikate beliebiger Me₂O : SiO₂-Zusammensetzung in Frage. Beispiele sind Wassergläser, wasserfreie Metasilikate sowie Metasilikat-Hydrate. Im Vordergrund stehen wasserlösliche Alkalisilikate, vorzugsweise wasserlösliche Natrium- oder Kaliumsilikate und insbesondere wasserlösliche Natriumsilikate. Die Alkalisilikate weisen z.B. ein Me₂O : SiO₂-Verhältnis von 0,5 bis 3,5 und vorzugsweise 1 bis 3,5 auf, worin Me ein Alkalimetallkation, z.B. das Lithium-, Kalium- oder insbesondere das Natriumkation bedeutet.

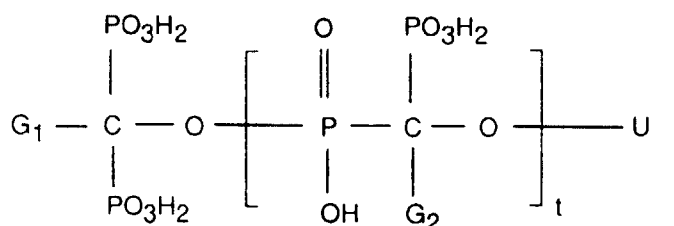
[0016] Bevorzugte Alkalisilikate sind wasserfreie Kalium- oder Natriummetasilikate oder Kalium- oder Natriummetasilikat-5 bis 10-Hydrate. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von wasserfreiem Natriummetasilikat oder Natriummetasilikat-5- oder 9-Hydrat als Komponente (b) der erfindungsgemässen Waschmittel.

[0017] Handelt es sich bei dem Wasserenthärtungsmittel (b) um ein carboxylgruppenhaltiges Homo- oder Copolymer, so kommen als zugrunde liegende Monomere z.B. die zuvor als Comonomere für die Polyvinylpyrrolidon-Copolymere genannten Monomere in Frage. Im Vordergrund stehen Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure oder α-Hydroxyacrylsäure. Ebenfalls geeignet sind Homopolymerisate der Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure oder Citraconsäure sowie Copolymerisate der vorgenannten Carbonsäuren untereinander oder mit anderen schon zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen, z.B. mit Ethylen, Propylen, Vinylalkohol, Vinylether, Vinylacetat, Divinyldioxan, Divinylbenzol, Styrol, Vinylestern, Furan, Acrolein, Acrylamid oder Acrylnitril.

[0018] Das Molekulargewicht der carboxylgruppenhaltigen Homo- oder Copolymere liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 1000000 und vorzugsweise zwischen 5000 und 500000. Die polymeren Carbonsäuren werden vorzugsweise in Salzform, z.B. als Alkali-, Ammonium- oder Aminsalt, eingesetzt.

[0019] Beispiele für geeignete Polyphosphate (b) sind Natriumdiphosphat oder Natriumtripolyphosphat.

[0020] Beispiele für geeignete Phosphonate (b) sind Amino-trimethylenphosphonsäure (ATMP), Diethyltriamin-pentamethylenphosphonsäure (DPPA), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), wasserlösliche Salze der genannten Säuren sowie monomere und oligomere Verbindungen der Formel



worin U Wasserstoff oder -C(O)G₃ bedeutet, G₁, G₂ und G₃ unabhängig voneinander je für einen C₁-C₄-Alkylrest stehen und t eine Zahl von 1 bis 14 bedeutet, und deren wasserlösliche Salze.

[0021] Die Komponenten (a) und (b) der erfindungsgemäss verwendeten Nachwaschmittel sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden.

[0022] Die erfindungsgemäss verwendeten Nachwaschmittel können ausser den Bestandteilen (a) und (b) weitere in Waschmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

[0023] Wasserfreie erfindungsgemässe Waschmittel können als weiteren Bestandteil z.B. ein Entstäubungsmittel enthalten. Uebliche Entstäubungsmittel, z.B. solche auf Basis von Paraffinöl, Oleylpolyglykolethern und/oder Polyethylenglykolen, sind dem Fachmann bekannt. Das Entstäubungsmittel ist z.B. in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-% und

vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das wasserfreie Waschmittel, anwesend.

[0024] Der Gehalt an den Komponenten (a) und (b) in den z.B. in flüssiger (wässriger) Form oder vorzugsweise in fester Form vorliegenden Nachwaschmitteln beträgt vorteilhaft > 50 Gew.-%, vorzugsweise > 75 Gew.-% und insbesondere bevorzugt \geq 85 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt.

[0025] Die erfindungsgemässen Nachwaschmittel können durch einfaches Vermischen der Komponenten (a) und (b) hergestellt werden, wobei man homogene Mischungen erhält.

[0026] Wasserfreie erfindungsgemässe Nachwaschmittel enthalten bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Komponente (a) und 90 bis 75 Gew.-% Komponente (b).

[0027] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens betreffen:

[I] die Verwendung eines Waschmittels enthaltend

- (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymer und
- (b) ein Alkalisilikat;

[II] die Verwendung eines Waschmittels enthaltend

- (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer und
- (b) ein Alkalisilikat;

[III] die Verwendung eines Waschmittels enthaltend

- (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 1000000 und
- (b) ein Alkalisilikat ausgewählt aus der Gruppe Wassergläser, wasserfreie Metasilikate und Metasilikat-Hydrate, welches ein $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,5 bis 3,5 aufweist;

[IV] die Verwendung eines Waschmittels enthaltend

- (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2500 bis 750000 und
- (b) ein Alkalisilikat mit einem $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 bis 3,5.

[V] die Verwendung eines Waschmittels bestehend aus

- (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homopolymers mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2500 bis 750000 und
- (b) 95 bis 50 Gew.-% eines Kalium- oder Natriummetasilikats und
- (c) 0 bis 5 Gew.-% eines Entstäubungsmittels;

[VI] die Verwendung eines Waschmittels bestehend aus

- (a) 10 bis 25 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homopolymers mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2500 bis 750000 und
- (b) 90 bis 75 Gew.-% wasserfreiem Natriummetasilikat oder Natriummetasilikat-5- oder 9-Hydrat und
- (c) 0 bis 1 Gew.-% eines Entstäubungsmittels.

[0028] Das erfindungsgemässe Verfahren ist insbesondere für das Nachwaschen von Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien geeignet, wobei reine Cellulosefasern oder Mischgewebe aus Cellulose und synthetischem organischem Material, z.B. linearen Polyestern oder modifizierter Cellulose (Celluloseester), in Frage kommen. Unter Cellulose ist hierbei natürliche sowie regenerierte Cellulose zu verstehen, z.B. Hanf, Leinen, Jute, Viskose-Seide, Zellwolle oder insbesondere Baumwolle.

[0029] Das Färbematerial kann in beliebigen Verarbeitungsstadien vorliegen, z.B. als loses Material (Flocke), als dubliertes, vorverstrecktes Stapelfaserband oder in Form von Fäden, Garnen, insbesondere aber als Gewebe oder Gewirk.

[0030] Das Bedrucken bzw. Färben der cellulosehaltigen Fasermaterialien kann nach beliebigen Verfahren erfolgen; als Farbstoffe sind hierbei z.B. Küpenfarbstoffe, wie sie z.B. aus Colour Index, 3. Auflage (1971), Band 3, Seiten 3719 bis 3837 bekannt sind, Direktfarbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971), Band 2 auf den Seiten 2005

bis 2478 als "Direct Dyes" beschrieben sind, oder insbesondere Reaktivfarbstoffe, d.h. Farbstoffe, die über faserreaktive Reste verfügen, die mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen, geeignet.

[0031] Handelt es sich bei den zum Färben oder Bedrucken verwendeten Farbstoffen um Reaktivfarbstoffe, so kommen hierbei z.B. Farbstoffe, wie sie im Colour Index, 3.Auflage (1971) Band 3 auf den Seiten 3391 bis 3562 als "Reactive Dyes" beschrieben sind, in Frage. Die Reaktivfarbstoffe weisen z.B. einen Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Chromophor und vorzugsweise einen Monoazo-, Disazo-, Metallkomplexazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Dioxazin-Chromophor auf. Beispiele sind z.B. die den weiter unten beschriebenen Resten A₁ und A₂ zugrunde liegenden Chromophore.

[0032] Die Reaktivfarbstoffe weisen eine oder mehrere Sulfogruppen auf und können darüberhinaus weitersubstituiert sein. Als Beispiele für solche Substituenten seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen, wie Acetylamino, Propionylamino oder Benzoylamino, Phenylamino, N,N-Di-β-hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-sulfatoäthylamino, Sulfobenzylamino, N,N-Disulfobenzylamino, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Aethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Aethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Aethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Aethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β-Hydroxyäthyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyäthyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Vorzugsweise enthalten die Reaktivfarbstoffe eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen; weitere bevorzugte Substituenten am Chromophor sind Methyl, Aethyl, Methoxy, Aethoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Amino, Chlor, Brom, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo.

[0033] Beispiele für geeignete faserreaktive Reste, die die Chromophore direkt oder über geeignete Brückenglieder gebunden enthalten können, sind beispielsweise ein durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierter Alkanoyl- oder Alkylsulfonylrest, ein gegebenenfalls durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierter Alkenoyl- oder Alkensäulfonylrest oder ein eine Vinylgruppe enthaltender Alkenoyl- oder Alkensäulfonylrest. Die genannten Alkanoyl-, Alkylsulfonyl- und Alkensäulfonylreste enthalten in der Regel 2 bis 8 Kohlenstoffatome und die Alkenoylreste in der Regel 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Des Weiteren sind durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierte carbo- oder heterocyclische 4-, 5- oder 6-Ringe enthaltende Reste zu nennen. Als heterocyclische Reste kommen z.B. solche in Betracht, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen Rest gebunden enthalten; unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monoazin-, Diazin-, Triazin-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Chinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ringsystem.

[0034] Abspaltbare Atome bzw. abspaltbare Gruppen sind neben weiteren beispielsweise Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Ammonium einschliesslich Hydrazinium, Sulfato, Thiosulfato, Phosphato, Acetoxy, Propionoxy, Azido, Carboxypyridinium oder Rhodanido.

[0035] Als Brückenglied zwischen dem Farbstoffrest und dem faserreaktiven Rest kommen neben der direkten Bindung die verschiedensten Reste in Betracht. Das Brückenglied ist z.B. ein aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest; ferner kann das Brückenglied auch aus verschiedenen derartigen Resten zusammengesetzt sein. Das Brückenglied enthält in der Regel mindestens eine funktionelle Gruppe, z.B. die Carbonylgruppe oder die Aminogruppe, wobei die Aminogruppe durch gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Akoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkyl weitersubstituiert sein kann. Als aliphatischer Rest kommt z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder dessen verzweigte Isomere in Betracht. Die Kohlenstoffkette des Alkylrestes kann durch ein Heteroatom, wie z.B. ein Sauerstoffatom, unterbrochen sein. Als aromatischer Rest kommt z.B. ein Phenylrest, der durch C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl oder Aethyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder Aethoxy, Halogen, wie z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor, Carboxy oder Sulfo substituiert sein kann, und als heterocyclischer Rest z.B. ein Piperazinrest in Betracht.

[0036] Als Beispiele für Reaktivgruppen seien die folgenden genannt:

Vinylsulfonyl, β-Chloräthylsulfonyl, β-Sulfatoäthylsulfonyl, β-Acetoxy-äthylsulfonyl, Phosphatoäthylsulfonyl, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl, N-Methyl-N-(β-sulfoäthyl-sulfonyl)-amino, Acryloyl, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl wie -CO-CCl=CH₂, -CO-CH=CH-Cl, -CO-CCl=CH-CH₃; Mono-, Di- oder Tribromacryloyl wie -CO-CBr=CH₂, -CO-CH=CH-Br, -CO-CBr=CH-CH₃; sowie -CO-CCl=CH-COOH, -CO-CH=CCl-COOH, -CO-CBr=CH-COOH, -CO-CH=CBr-COOH,

-CO-CCI=CCI-COOH, -CO-CBr=CBr-COOH; Vorstufen des Acryloylrestes und der Derivate des Acryloylrestes wie β -Chlor- oder β -Brompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 2-Chlor-3-phenylsulfonylpropionyl, 2,3-Dichlorpropionyl, 2,3-Dibrompropionyl; sowie 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorocyclobutan-1-carbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutancarboxyl-1- oder sulfonyl-1-, β -(2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1)-acryloyl, α - oder β -Alkenyl- oder Arylsulfonylacryloylgruppen, wie α - oder β -Methylsulfonylacryloyl, Chloracetyl, Bromacetyl, 4-(β -Chloräthylsulfonyl)-butyryl, 4-Vinylsulfonylbutyryl, 5-(β -Chloräthylsulfonyl)-caproyl, 6-Vinylsulfonylcaproyl; sowie 4-Fluor-3-nitro-benzoyl, 4-Fluor-3-nitrophenylsulfonyl, 4-Fluor-3-methylsulfonylbenzoyl, 4-Fluor-3-cyanbenzoyl, 2-Fluor-5-methylsulfonylbenzoyl.

[0037] Des Weiteren sind beispielsweise folgende faserreaktiven Reste zu nennen:

Mono- oder Dihalogen-symmetrische-triazinylreste, z.B. 2,4-Dichlortriazinyl-6-, 2-Amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Ethylamino- oder 3-Propylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2- β -Oxethylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Di- β -oxethylamino-4-chlortriazinyl-6- und die entsprechenden Schwefelsäurehalbesten, 2-Diethylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Morpholino- oder 2-Piperidino-4-chlor-triazinyl-6-, 2-Cyclohexylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Arylamino- und substituiertes Arylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Carboxy- oder Sulfophenyl)-amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkoxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methoxy- oder Ethoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(Phenylsulfonylmethoxy)-4-chlortriazinyl-6-, 2-Aryloxy und substituiertes Aryloxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(p-Sulfophenyl)-oxi-4-chlortriazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Methyl- oder Methoxyphenyl)-oxi-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkylmercapto- oder 2-Arylmercapto- oder 2-(substituiertes Aryl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, wie 2- β -Hydroxyethyl-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenylmercapto-4-chlor-triazinyl-6-, 3-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-(2',4'-Dinitro)-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Methyl-4-chlor-triazinyl-6-, 2-Phenyl-4-chlor-triazinyl-6-, 2,4-Difluor-triazinyl-6-, Monofluortriazinylreste, die durch Amino-, Alkylamino-, Aralkylamino- oder Acylaminogruppen substituiert sind, wobei Alkyl insbesondere gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Aralkyl insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C₁-C₄-Alkyl und Aryl insbesondere gegebenenfalls durch Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carbonsäure-, Acylaminogruppen und Halogenatome wie Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, beispielsweise 2-Amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Ethyl-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-iso-Propylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Dimethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Diethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Methoxy-ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Hydroxyethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(β -hydroxyethylamino)-4-fluor-triazinyl-6-, 2- β -Sulfoethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Sulfoethyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Carboxymethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Cyanethyl-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzolamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- β -Phenylethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2', 3'- oder 4'-Sulfobenzyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Chlorphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methoxyphenyl)-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Carboxyphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',4'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6'-Sulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Ethylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N- β -Hydroxyethylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-iso-Propylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Morpholino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Piperidino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6'-Disulfonaphthyl-(1'))-4-fluor-triazinyl-6, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6-, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carboalkoxy-pyrimidinyl-6, 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-thio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlorchinoxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Mono-chlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazin-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder -carbonyl-, β -(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-ethyl-carbonyl, N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbonyl-, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbonyl-, N-Methyl-N-(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbonyl-, N-Methyl- oder N-Ethyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-amino-acetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der oben erwähnten chloresubstituierten heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 2-Fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2,5-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-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-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-carbonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 6-Fluor-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-trifluormethyl-pyrimidinyl-4-, 6-Fluor-2-methylpyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-chlor-2-methylpyrimidinyl-4-, 5,6-Difluor-pyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-chlor-2-trifluormethylpyrimidinyl-4-, 6-Fluor-2-phenylpyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-cyan-pyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-nitropyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-methyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4-, 6-Fluor-5-phenylsulfonylpyrimidinyl-4-, sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6, 2-(3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2,4-Bis-(3'-carboxyphenylsulfonyl)-triazinyl-6; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidringen, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-methylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-ethylpyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,4-Bis-methylsulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonylpyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlormethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-methylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethylpyrimidinyl-4-, 2-Ethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carbonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-sulfopyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxypyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlorpyrimidinyl-4-, 2-Sulfoethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4-, 2-Phenyl-sulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl-, 2,6-Bis(methyl-sulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl-, 2-Ethylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonyl- oder -carbonyl-, ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie Trimethylammonium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, 2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, 2-(2-Isopropyliden-1,1-dimethyl)-hydrazinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-triazinyl-6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-Amino-piperidinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-, ferner 4-Phenylamino- oder -4-(sulfophenylamino)-triazinyl-6-Reste, die in 2-Stellung über eine Stickstoffbindung das 1,4-Bis-azabicyclo-[2,2,2]-octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan quartär gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-aminotriazinyl-6- sowie entsprechende 2-Oniumnazinyl-6-Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino-, wie Methylamino-, Ethylamino- oder β -Hydroxyethylamino- oder Alkoxy-, wie Methoxy- oder Alkoxy-, oder Aroxy-, wie Phenoxy- oder Sulfophenoxy-Gruppen substituiert sind: 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-, 2-Arylsulfonyl- oder -Alkylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethoxysulfonylbenzthiazol-5- oder 6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl- oder carbonyl- und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-5- oder 6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonyl- oder -sulfonyl-, 2-Chlor-benzimidazol-5- oder -6-carbonyl- oder sulfonyl-, 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder 6-carbonyl- oder sulfonyl-, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl- oder -4- oder -5-sulfonyl-, N-Oxid des 4-Chlor- oder 4-Nitrochinolin-5-carbonyl oder auch die Reste 5-Chlor-2,6-difluor-1,3-dicyanphenyl, 2,4-Difluor-1,3,5-tricyanphenyl, 2,4,5-Trifluor-1,3-dicyan-phenyl, 2,4-Dichlor-5-methylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2,4-Trichlor-5-ethylsulfonyl-pyrimidinyl-6, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-6'-(2'-sulfophenylamino)-pyrimidinyl-4, 2,5-Dichlor-6-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4.

[0038] Eine Gruppe von geeigneten Reaktivgruppen umfasst solche der Formeln





5



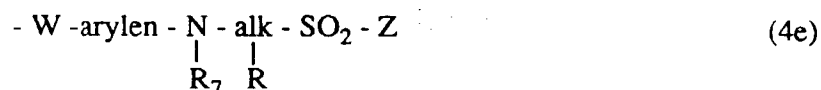
10



15



20



25

und

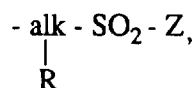
30



35

worin W eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_2\text{-NR}_7$ -, $-\text{CONR}_7$ - oder $-\text{NR}_7\text{CO-}$ ist, R_7 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder ein Rest der Formel

40



45

R Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-Z}$ ist, Z der Rest $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Y}$ ist, Y eine Abgangsgruppe, E der Rest $-\text{O-}$ oder $-\text{NR}_9$ ist, R_9 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, alk und alk' unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkylen, arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet, R_8 Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Carboxy, Cyano, Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl und X eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und T einen Rest der Formel

50

55

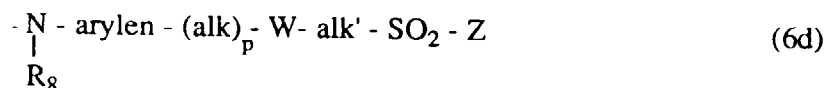




5



10



15

oder

20



25

bedeutet, worin R, R₇, R₈, E, W, Z, alk, alk' und arylen die oben angegebenen Bedeutungen haben und p 0 oder 1 ist.

[0039] Geeignete Abgangsgruppen Y sind z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-CCl₃, -OCO-CHCl₂, -OCO-CH₂Cl, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ oder -OCO-C₆H₅.

[0040] Bevorzugt ist Y eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -OSO₃H.

[0041] Bei alk und alk' handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Äthylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

[0042] Bevorzugt stehen alk und alk' für einen C₁-C₄-Alkylrest und insbesondere bevorzugt für einen Äthylenrest.

[0043] R bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder die Gruppe -SO₂-Z, worin Z die zuvor angegebenen Bedeutungen hat. Besonders bevorzugt steht R für Wasserstoff.

[0044] R₇ ist vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe -alk-SO₂-Z, worin alk und Z jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben.

[0045] R₈ ist vorzugsweise ein C₁-C₄-Alkylrest und insbesondere bevorzugt Wasserstoff.

[0046] Arylen ist vorzugsweise ein 1,3- oder 1,4-Phenylrest, der unsubstituiert oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituiert ist.

[0047] E steht vorzugsweise für -NH- und insbesondere bevorzugt für -O-.

[0048] W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-.

[0049] X steht z.B. für Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt für Fluor oder Chlor.

[0050] Weitere interessante Reaktivgruppen sind solche der Formel (5), worin T eine als Anion abspaltbare Gruppe ist oder einen nicht-reaktiven Substituenten bedeutet.

[0051] Bedeutet T eine als Anion abspaltbare Gruppe, so handelt es sich hierbei z.B. um Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt um Fluor oder Chlor.

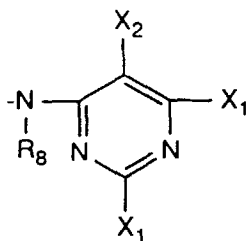
[0052] Steht T für einen nicht-reaktiven Substituenten, so kann dies z.B. ein Hydroxy-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio-, Amino-, N-C₁-C₄-Alkylamino- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino-, wobei das Alkyl gegebenenfalls z.B. durch Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, Cyclohexylamino-, Morpholino-, oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino- oder Phenylamino- oder Naphthylamino-, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, sein.

[0053] Beispiele für geeignete nicht-reaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Äthylamino, β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-Hydroxyäthylamino, β-Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthyl-

amino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

[0054] Als nicht-reaktiver Substituent hat T vorzugsweise die Bedeutung Amino, N-C₁-C₄-Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, Morpholino, Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist.

[0055] Weitere interessante Reaktivgruppen sind Pyrimidin- oder Chinoxalinreste, welche jeweils über mindestens eine als Anion abspaltbare Gruppe verfügen. Beispiele sind der 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonylaminoest, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonylaminoest sowie der Rest der Formel

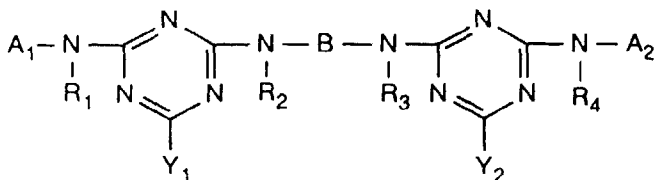


(7),

worin einer der Reste X₁ eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und der andere Rest X₁ die für T als nicht-reaktiven Substituenten angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen hat oder ein Rest der Formeln (6a) bis (6e) oder eine als Anion abspaltbare Gruppe ist, X₂ ein negativer Substituent ist und R₈ unabhängig die unter Formel (5) angegebenen Bedeutungen hat.

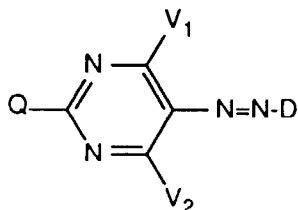
[0056] Bei dem als Anion abspaltbaren Rest X₁ handelt es sich vorzugsweise um Fluor oder Chlor, Beispiele für geeignete Reste X₂ sind Nitro, Cyan, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxy, Chlor, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₂-C₄-Alkanoyl, wobei die Bedeutungen Chlor, Cyano und Methylsulfonyl für X₂ bevorzugt sind.

[0057] Das Färben der cellulosehaltigen Fasermaterialien erfolgt vorzugsweise nach einem Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 20 g pro Liter Färbebad färbt und mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln



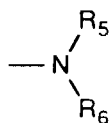
(1),

worin A₁ der Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbidimid-Farbstoffes ist, A₂ unabhängig von A₁ die Bedeutungen von A₁ hat oder Wasserstoff oder ein farbloser organischer Rest ist, R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, B ein aliphatisches oder aromatisches Brückenglied und Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Fluor oder Carboxypyridinium bedeuten, und



(2),

worin D der Rest einer Diazokomponente ist, Q einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen gegebenenfalls substituierten aromatisch-heterocyclischen Rest bedeutet und V_1 und V_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



(3)

bedeuten, worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl stehen, wobei das Alkyl mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch -O- oder -NR'- unterbrochen ist und R' Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, oder R_5 und R_6 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls weitersubstituierten heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste V_1 , V_2 und D eine faserreaktive Gruppe aufweist, verwendet.

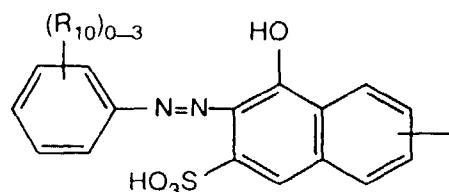
[0058] Ein weiteres bevorzugtes Färbeverfahren betrifft das Färben von Fasergemischen aus cellulosischen Fasermaterialien und Polyesterfasern in Gegenwart von Reaktivfarbstoffen und Dispersionsfarbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 40 g pro Liter Färbebad, bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und einem pH-Wert von 5 bis 11 färbt und als Reaktivfarbstoffe mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der oben angegebenen Formeln (1) und (2) verwendet.

[0059] Die Reste A_1 und A_2 im Farbstoff der Formel (1) können an ihrem Grundgerüst die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten, z.B. solche, wie sie zuvor für Reaktivfarbstoff-Chromophore genannt wurden, gebunden enthalten.

[0060] Eine Reaktivgruppe im Rest A_1 oder A_2 im Farbstoff der Formel (1) sowie im Rest V_1 , V_2 oder D im Farbstoff der Formel (2) kann einer der zuvor genannten faserreaktiven Reste sein.

[0061] Als farbloser organischer Rest kommt für A_2 im Farbstoff der Formel (1) z.B. Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Halogen oder Cyan substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Ureido, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Pyridyl, Benzthiazolyl, Oxazolyl oder Thiazolyl in Betracht. Ebenfalls können A_2 und R_4 in Formel (1) zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring, wie z.B. Piperidyl oder Morpholyl, bilden. Vorzugsweise ist A_2 ein Farbstoffrest, der unabhängig von A_1 die oben für A_1 angegebenen Bedeutungen hat.

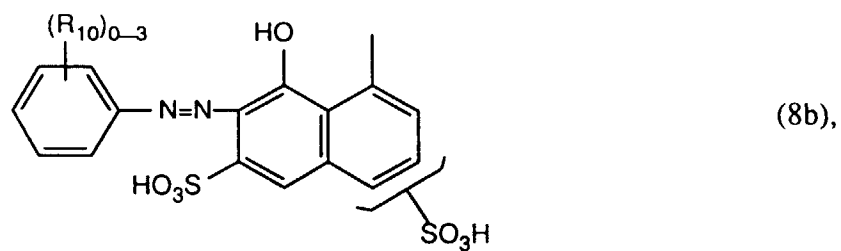
[0062] Besonders bevorzugt sind A_1 und A_2 unabhängig voneinander der Rest eines Monoazo-, Disazo- oder Formazanfarbstoffes, insbesondere Reste der folgenden Formeln (8a) bis (8t):



(8a),

worin R_{10} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht.

5

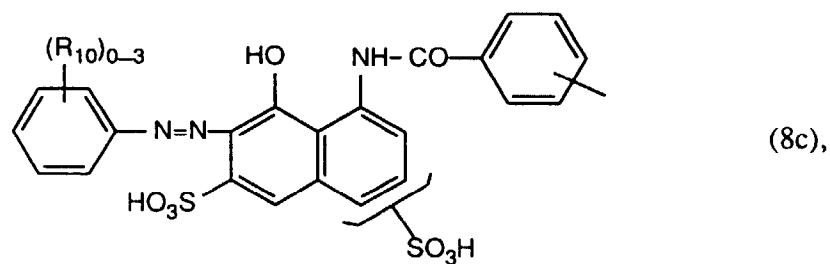


10

worin R_{10} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht.

15

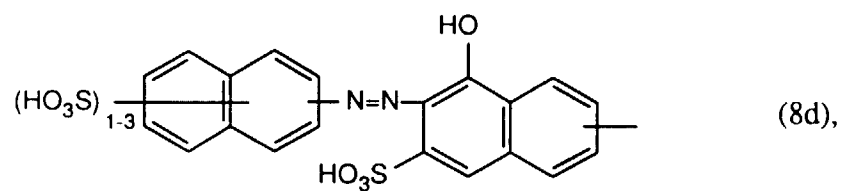
20



25

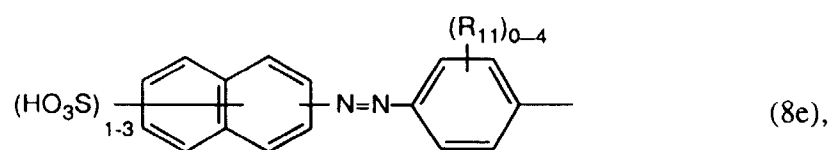
worin R_{10} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht.

30



35

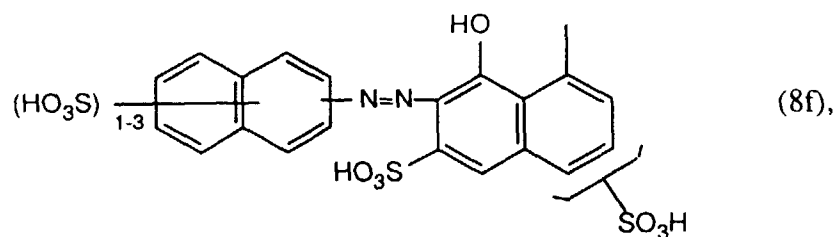
40



45

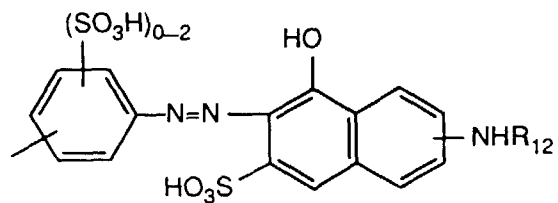
worin R_{11} für 0 bis 4 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Acetylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo steht.

50



55

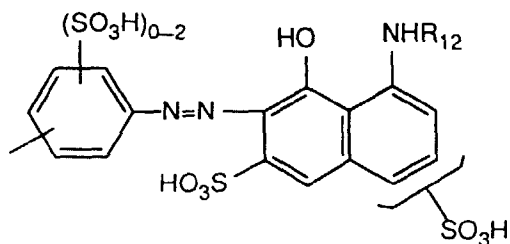
5



(8g),

10 worin R₁₂ C₁-C₄-Alkanoyl oder Benzoyl ist.

15

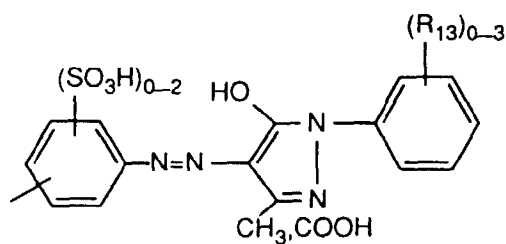


(8h),

20

worin R₁₂ C₁-C₄-Alkanoyl oder Benzoyl ist.

25

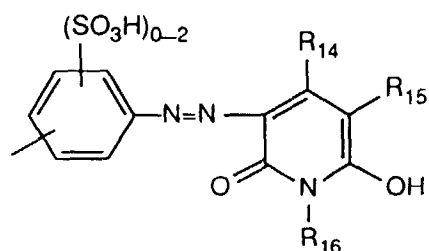


(8i),

30

35 worin R₁₃ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht.

40



(8j),

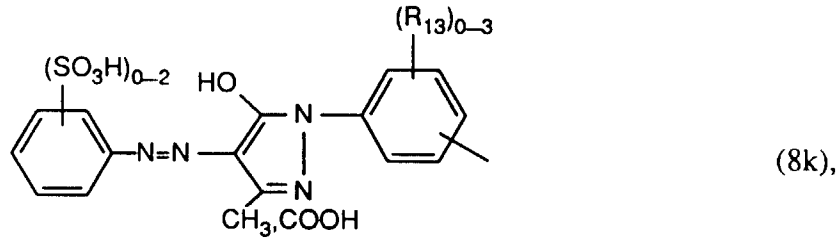
45

worin R₁₄ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, und R₁₅ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist.

50

55

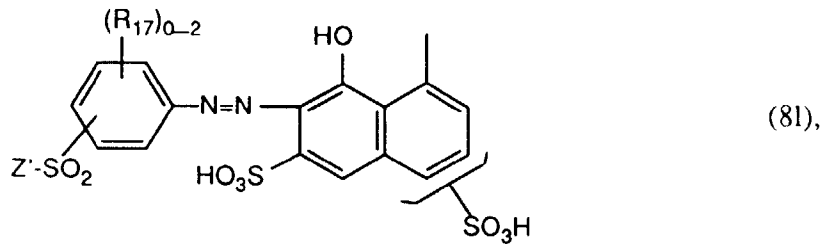
5



10

worin R_{13} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht.

15

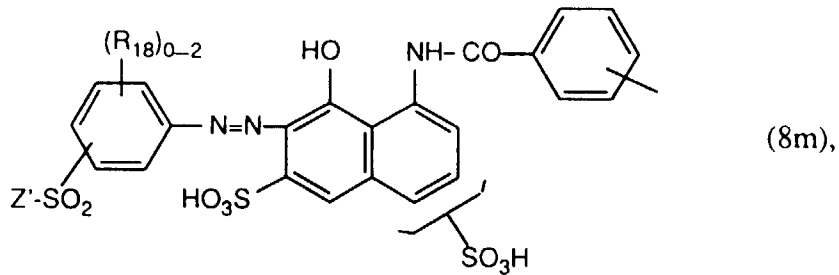


20

25

worin R_{17} für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht; und Z' β -Sulfatoäthyl, β -Thiosulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl, β -Acyloxyäthyl, β -Halogenäthyl oder Vinyl ist.

30

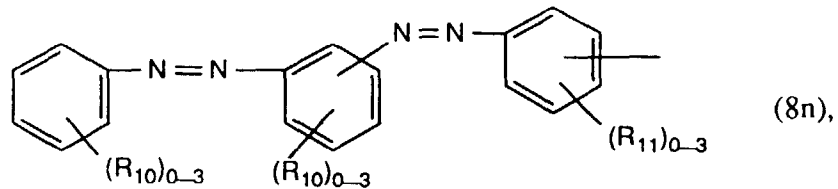


35

40

worin R_{18} für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht; und Z' β -Sulfatoäthyl, β -Thiosulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl, β -Acyloxyäthyl, β -Halogenäthyl oder Vinyl ist.

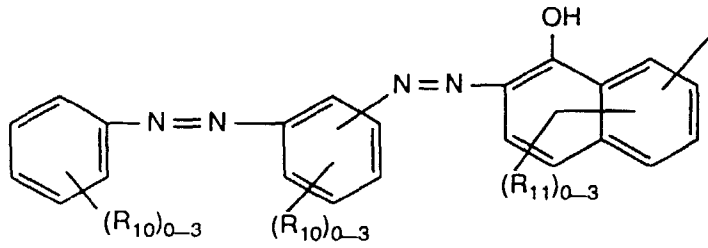
45



50

55

5

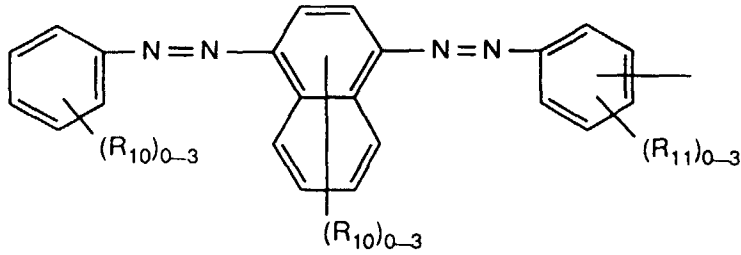


(8o)

10

und

15

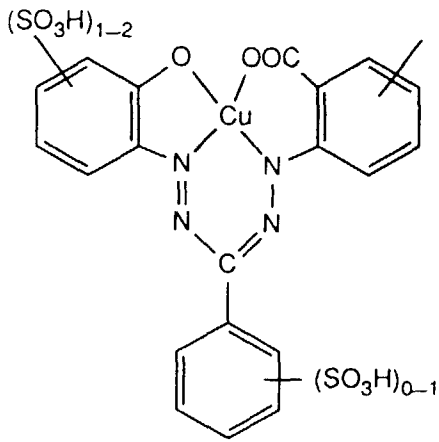


(8p),

20

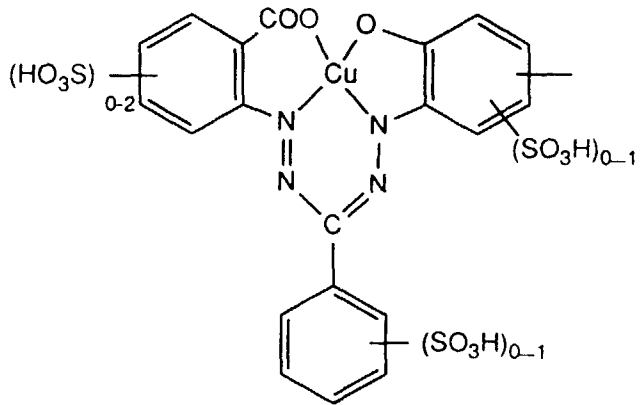
25 worin R_{10} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo und R_{11} für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Acetylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo steht.

30



(8q)

35



(8r)

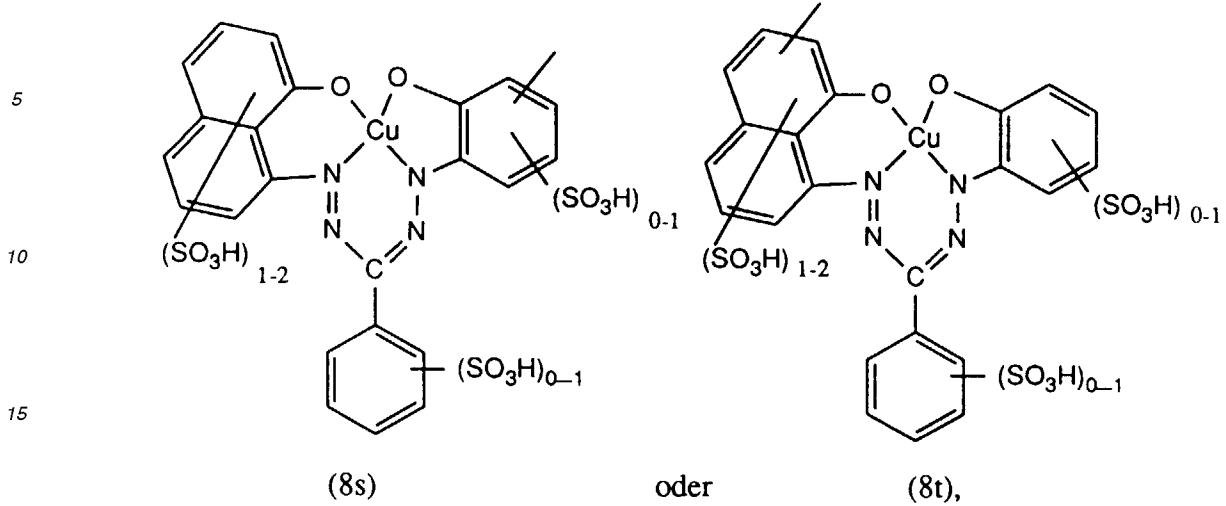
40

45

oder

50

55



20

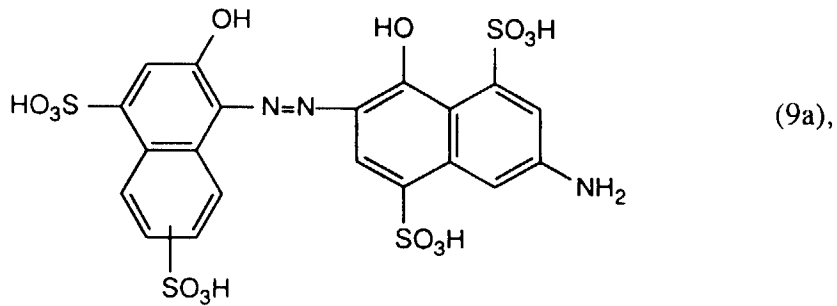
worin die Benzolkerne weiterhin durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen oder Carboxy substituiert sein können.

25

[0063] Von Interesse sind ausserdem Reste von Schwermetallkomplexen; als komplexbildende Schwermetalle kommen vor allem Kupfer, Nickel, Kobalt oder Chrom in Betracht. Bevorzugt sind Reste von Kupferkomplexazofarbstoffen, insbesondere solche der Formeln (8a) bis (8k), die das Kupferatom über ein Sauerstoffatom je in ortho-Position zur Azobrücke gebunden enthalten.

[0064] Beispiele für Azofarbstoffe, die sich als Reste von Metallkomplexen eignen, sind:

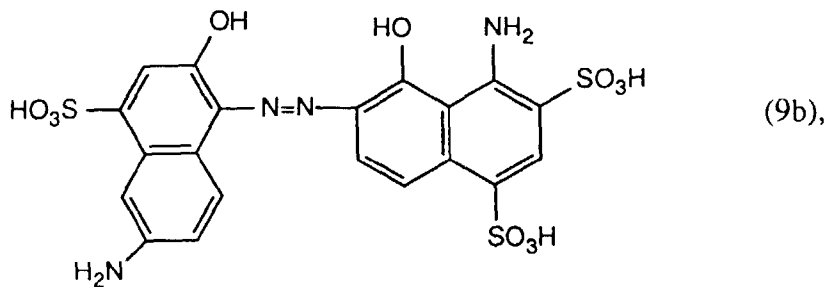
30



35

40

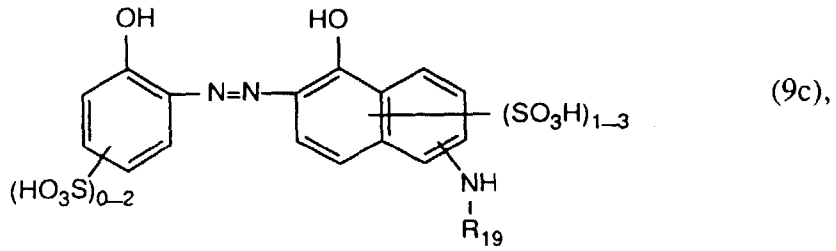
45



50

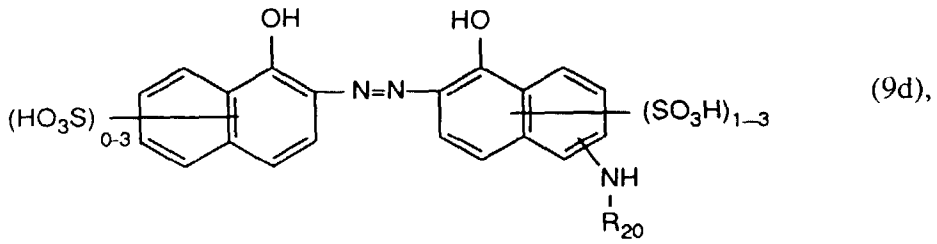
55

5



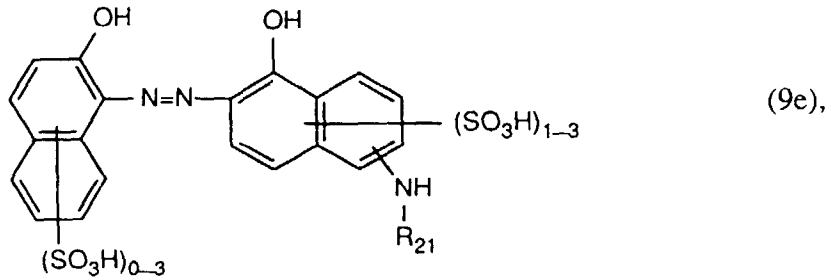
10

15



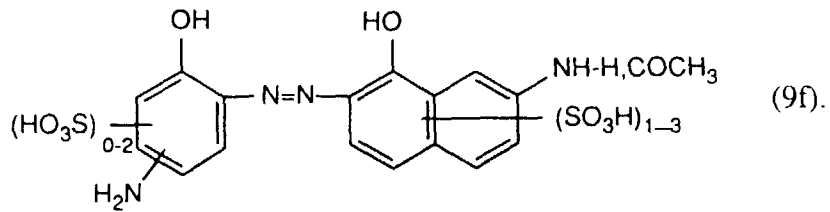
20

25



30

35



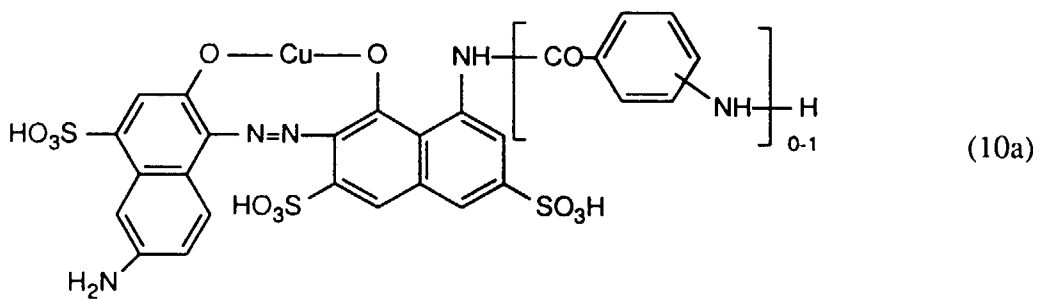
40

[0065] Als Metallatome sind Cu (1:1-Komplex) oder Cr und Co (1:2-Komplex) bevorzugt. Cr- und Co-Komplexe können die Azoverbindung der oben angegebenen Formel einmal oder zweimal enthalten, d.h. sie können symmetrisch oder mit beliebigen anderen Liganden unsymmetrisch aufgebaut sein.

45

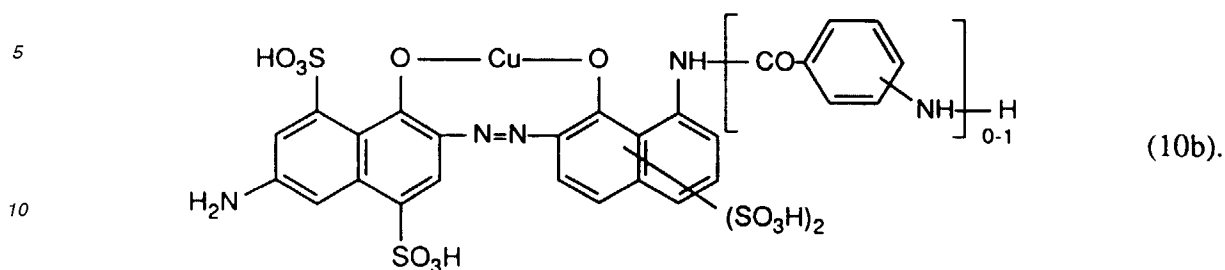
[0066] Bevorzugt sind Kupferkomplexe wie z.B.

50



55

und



15 **[0067]** In den oben aufgeführten Formeln bedeuten die Reste R_{19} bis R_{21} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl. Vorzugsweise bedeuten die Reste R_{19} bis R_{21} Wasserstoff, Methyl oder Aethyl. Die aromatischen Ringe in den obigen Farbstoffen der Formeln (9a) bis (9f) und (10a) und (10b) können weitersubstituiert sein, die Benzolringe vor allem durch Methyl, Aethyl, Methoxy, Aethoxy, Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl, Carboxy, Acetylamino oder Chlor, und die Naphthalinringe insbesondere durch Methoxy, Carboxy, Acetylamino, Nitro oder Chlor. Vorzugsweise sind die Benzolringe nicht weitersubstituiert.

20 **[0068]** Insbesondere sind die Reste A_1 und A_2 im Farbstoff der Formel (1) identisch und haben die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

25 **[0069]** Die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 im Farbstoff der Formel (1) sind als Alkylreste geradkettig oder verzweigt; die Alkylreste können weitersubstituiert sein, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato. Als Beispiele für R_1 , R_2 , R_3 und R_4 seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Carboxymethyl, β -Carboxyäthyl, β -Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl, Aethoxycarbonylmethyl, β -Methoxyäthyl, β -Aethoxyäthyl, β -Methoxypropyl, β -Chloräthyl, γ -Brompropyl, β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxybutyl, β -Cyanäthyl, Sulfomethyl, β -Sulfoäthyl, Aminosulfonylmethyl und β -Sulfatoäthyl. Vorzugsweise sind R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, insbesondere Wasserstoff.

30 **[0070]** Das aliphatische oder aromatische Brückenglied B im Farbstoff der Formel (1) ist vorzugsweise ein C_2 - C_{12} -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe -NH-, -N(CH₃)- oder -O- unterbrochen sein kann, ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter C_5 - C_9 -Cycloalkylrest oder Phenylrest oder ein Rest der Formel



worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und B_1 ein C_2 - C_{10} -Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder worin B_1 ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO₂-, insbesondere -CH=CH- oder -NH-CO-, ist.

45 **[0071]** Besonders bevorzugt ist das Brückenglied B im Farbstoff der Formel (1) ein Rest der Formel $-(CH_2)_{2-6}-$, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclohexylen, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenylen oder ein Rest der Formel



wobei der Benzolring III gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert ist.

[0072] Die Reste Y_1 und Y_2 im Farbstoff der Formel (1) bedeuten unabhängig voneinander insbesondere Fluor oder

Carboxypyridinium, vorzugsweise Fluor.

[0073] Bei D im Farbstoff der Formel (2) handelt es sich z.B. um den Rest eines Aminobenzols, Aminonaphthalins, Phenylazo-aminobenzols, Naphthylazo-aminobenzols, Phenylazo-aminonaphthalins oder Naphthylazo-aminonaphthalins, welcher jeweils unsubstituiert oder, vorzugsweise, wie unten angegeben substituiert sein kann. Vorzugsweise ist D ein gegebenenfalls substituierter Rest eines Aminobenzols oder Aminonaphthalins.

[0074] Geeignete Substituenten am Rest D sind z.B.:

Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch -OH, -OCOCH₃, -OSO₃H, -CN oder Halogen weitersubstituiert sein kann, z.B. Methylamino, Äthylamino, n- oder iso-Propylamino oder n-, sec.- oder tert.-Butylamino, N,N-Dimethyl- oder Diäthylamino, β-Chloräthylamino, β-Cyanäthylamino, β-Acetyloxyäthylamino, N-(β-Hydroxyäthyl)-N-äthylamino, β-Sulfatoäthylamino, N,N-Di-(β-Hydroxyäthyl)-amino, N,N-Di-(β-Sulfatoäthyl)-amino oder Hydroxypropylamino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkanoylamino, besonders Acetylamino oder Propionylamino, Benzoylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, z.B. Methoxy- oder Äthoxycarbonyl, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Sulfomethyl, Sulfamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Carbamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl, Ureido, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, z.B. Methyl- oder Äthylsulfonyl. Zudem kann der Rest D durch Reaktivgruppen substituiert sein. Als Reaktivgruppen kommen z.B. die oben als Substituenten der Reste A₁ und A₂ genannten in Betracht, wobei die angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

[0075] Bedeutet R₅ oder R₆ im Farbstoff der Formel (2) einen C₁-C₆-Alkylrest, so handelt es sich beispielsweise um einen Methyl-, Äthyl-, n- oder iso-Propyl-, n-, sec.- oder tert.-Butyl- oder um einen geradkettigen oder verzweigten Pentyl- oder Hexylrest, wobei diese Reste z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder einen Reaktivrest substituiert sein können und der Alkylrest mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch -O- oder -NR'- unterbrochen ist und R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

[0076] Ist der Alkylrest R₅ oder R₆ durch eine Reaktivgruppe substituiert, so kann es sich dabei um eine der zuvor genannten Reaktivgruppen handeln. Bevorzugt ist der Rest der Formel -SO₂-Z, worin Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

[0077] Als Alkylrest bedeuten R₅ und R₆ unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano oder die Gruppe -SO₂-Z substituiert ist und gegebenenfalls durch -O- unterbrochen ist; vorzugsweise bedeutet einer der Reste R₅ und R₆ Wasserstoff.

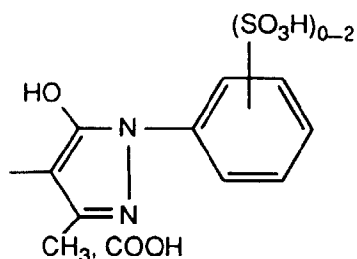
[0078] Beispiele für besonders bevorzugte nicht-reaktive Alkylaminoreste V₁ und V₂ sind: -NH-CH₃, -NH-CH₂-SO₃H, -NH-CH₂-COOH, -NH-C₂H₅, -NH-CH₂-CH₂-OH, -NH-CH₂-CH₂-SO₃H, -NH-CH₂-CH₂-OSO₃H, -NH-CH₂-CH₂-CN, -NH-CH₂-CH₂-COOH, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-OSO₃H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-OH, -NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-CH₃, -NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, -NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OSO₃H.

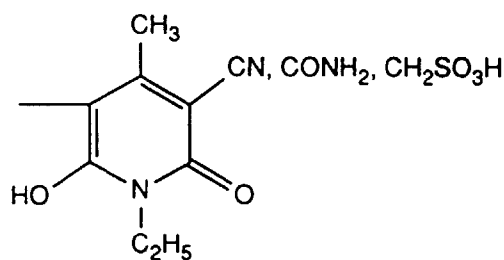
[0079] Bilden R₅ und R₆ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest, so kann dies z.B. ein Piperidinyl-, Piperazinyl- oder Pyrrolidinylrest sein, der jeweils unsubstituiert oder z.B. durch einen Rest der Formel -(alk)_p-SO₂-Z, worin alk C₁-C₆-Alkylen, p die Zahl 0 oder 1 ist und Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat, substituiert ist.

[0080] Handelt es sich bei R₅ und R₆ um einen Arylrest, so kann dies z.B. ein Phenyl- oder Naphthylrest sein, welcher unsubstituiert oder z.B. durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, einen Reaktivrest oder eine Gruppe -N=N-K substituiert ist, wobei K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der heterocyclischen Reihe ist.

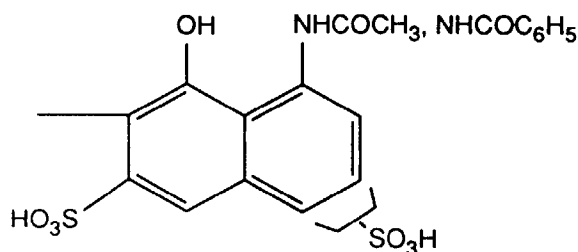
[0081] Hierbei steht K bevorzugt für den Rest eines Benzols, Naphthalins, 1-Phenyl-5-pyrazolons oder Pyridons, welche z.B. durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der zuvor für D genannten Substituenten substituiert ist.

[0082] K entspricht besonders bevorzugt einer der im folgenden aufgeführten Formeln:





und



25 **[0083]** Besonders bevorzugt bedeuten R_5 und R_6 im Farbstoff der Formel (2) unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, einen Reaktivrest oder eine Gruppe $-N=N-K$, worin K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der heterocyclischen Reihe ist, substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder einen Reaktivrest der Formel $-SO_2-Z$ substituierten C_1 - C_6 -Alkylrest, wobei Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat und das Alkyl mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch $-O-$ oder $-NR'$ unterbrochen ist und R' Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, oder R_5 und R_6 bilden zusammen mit dem N-Atom einen Piperidinyl-, Piperazinyl- oder Pyrrolidinylrest, der unsubstituiert oder durch einen Rest der Formel $-(alk)_p-SO_2-Z$, worin alk C_1 - C_6 -Alkylen, p die Zahl 0 oder 1 ist und Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

30 **[0084]** Für K sowie für die als Substituent der Phenyl- und Naphthylreste genannten Reaktivgruppe gelten die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

35 **[0085]** Ganz besonders bevorzugt bedeuten V_1 und V_2 im Farbstoff der Formel (2) einen Rest der Formel (3), worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano oder die Gruppe $-SO_2-Z$ substituierter C_1 - C_6 -Alkylrest sind, wobei das Alkyl mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch $-O-$ oder $-NR'$ unterbrochen ist und R' und Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben, oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl sind. Insbesondere enthält mindestens einer der Reste V_1 und V_2 eine Gruppe $-SO_2-Z$.

40 **[0086]** Bei Q im Farbstoff der Formel (2) handelt es sich vorzugsweise um gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Halogen, Sulfo, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder Furanyl, Thienyl oder Benzthiazolyl.

[0087] Besonders bevorzugt ist Q im Farbstoff der Formel (2) unsubstituiertes oder durch Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Sulfo, Nitro, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl, insbesondere unsubstituiertes Phenyl.

45 **[0088]** Für das Färbeverfahren sind Farbstoffe der Formel (2) bevorzugt, welche im Rest V_1 , V_2 oder D mindestens eine Reaktivgruppe der Formeln (4), (4a), (4b), (4c), (4d), (4e) oder (5), wobei T im Rest der Formel (5) eine Gruppe der Formel (6a), (6b), (6c), (6d) oder (6e) ist, enthalten.

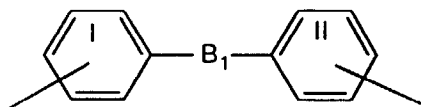
[0089] Ganz besonders bevorzugt sind als Farbstoffe der Formel (2) solche, welche im Rest V_1 , V_2 oder D, insbesondere im Rest V_1 oder V_2 , mindestens eine Reaktivgruppe der Formel (4) enthalten.

50 **[0090]** In einer bevorzugten Ausführungsform des Färbeverfahrens verwendet man einen Farbstoff der Formel (1), worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander der Rest eines Monoazo-, Disazo- oder Formazanfarbstoffes sind, B ein C_2 - C_{12} -Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe $-NH-$, $-N(CH_3)-$ oder $-O-$ unterbrochen sein kann, ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy

substituierter C₅-C₉-Cycloalkylenrest oder Phenylenrest oder ein Rest der Formel

5



10 ist, worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und B₁ ein C₂-C₁₀-Alkylenrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder B₁ ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO₂- ist,

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl sind und

15 Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Fluor oder Carboxypyridinium bedeuten,

oder einen Farbstoff der Formel (2), worin

D der Rest eines gegebenenfalls substituierten Aminobenzols, Aminonaphthalins, Phenylazo-aminobenzols, Naphthylazo-aminobenzols, Phenylazo-aminonaphthalins oder Naphthylazo-aminonaphthalins ist,

20 Q gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Sulfo, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder Furanyl, Thienyl oder Benzthiazolyl ist, und

25 V₁ und V₂ einen Rest der Formel (3) bedeuten, worin R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl sind oder ein unsubstituierter oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano oder die Gruppe -SO₂-Z substituiertes C₁-C₆-Alkylrest sind, wobei das Alkyl mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch -O- oder -NR'- unterbrochen ist, R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, Z einen Rest der Formel -CH=CH₂ oder -CH₂-CH₂-Y bedeutet und Y eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂ ist, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste V₁ und V₂ eine Gruppe -SO₂-Z enthält.

30 **[0091]** Insbesondere enthalten die Reste A₁ und A₂ im Farbstoff der Formel (1) und der Rest D im Farbstoff der Formel (2) keine Reaktivgruppe.

[0092] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Färbeverfahrens verwendet man einen Farbstoff der Formel (1), für welchen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

35 **[0093]** Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) liegen entweder in der Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze wie z.B. der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder als Salze eines organischenamins vor. Als Beispiele seien die Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

[0094] Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Farbstoffen hergestellt werden. So sind Farbstoffe der Formel (1) z.B. aus der GB-A-1,529,645 und Farbstoffe der Formel (2) z.B. aus der EP-A-298,041 bekannt oder können analog dazu hergestellt werden.

40 **[0095]** Unter Salzen von Mineralsäuren sind beispielsweise Alkali- oder Erdalkalihalogenide sowie Alkali- oder Erdalkalisulfate, wie z.B. Lithium-, Natrium- oder Kaliumchloride und -sulfate, zu verstehen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Salzen von Mineralsäuren um Alkalichloride oder Alkalisulfate, insbesondere um Natriumchlorid oder Natriumsulfat.

45 **[0096]** In einer wichtigen Ausführungsform des Verfahrens zum Färben der cellulosehaltigen Fasermaterialien erfolgt das Färben in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure, welche von der Gesamtmenge des verwendeten Farbstoffes abhängt. So wird bei hellen Nuancen eine Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 5 g, insbesondere 0,01 bis 5 g, pro Liter Färbebad verwendet, bei mittleren Nuancen eine Menge von 5 bis 10 g und bei tiefen Nuancen eine Menge von 10 bis 20 g. Unter hellen Nuancen sind solche zu verstehen, worin die Menge des zum Färben verwendeten Farbstoffes kleiner als 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des zu färbenden Färbeguts, ist. Mittlere Nuancen sind solche, worin die Menge des verwendeten Farbstoffes 1 bis 3 Gewichtsprozent ist und tiefe Nuancen sind solche, worin die Menge des verwendeten Farbstoffes grösser als 3 Gewichtsprozent ist, insbesondere grösser als 3 Gewichtsprozent und bis zu 10 Gewichtsprozent ist.

50 **[0097]** Es ist jedoch auch möglich, gänzlich auf die Zugabe eines Salzes einer Mineralsäure, wie einem Alkalihalogenuid oder Alkalisulfat, zu verzichten, was sich insbesondere beim Färben von hellen Nuancen als vorteilhaft erwiesen hat.

55 **[0098]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Färbeverfahrens erfolgt das Färben in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 10 g pro Liter Färbebad, insbesondere 0,01 bis 10 g. Auch in dieser Ausführungsform kann das Färben in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure erfolgen, welche von der Gesamtmenge des verwendeten Farbstoffes abhängt. So kann bei hellen Nuancen eine Menge des Salzes einer

Mineralsäure von 0 bis 5 g, insbesondere 0,01 bis 5 g, pro Liter Färbebad verwendet werden und bei tieferen Nuancen eine Menge von 5 bis 10 g. Helle Nuancen sind hierbei wie oben definiert und die tieferen Nuancen entsprechen Mengen des verwendeten Farbstoffes, welche 1 Gewichtsprozent oder grösser sind, insbesondere 1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 Gewichtsprozent bis 6 Gewichtsprozent.

5 **[0099]** Für das Färbeverfahren können die Mengen, in denen die Reaktivfarbstoffe in den Färbebädern verwendet werden, je nach der gewünschten Farbtiefe schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,01 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, als vorteilhaft erwiesen.

[0100] Die Färbeflotten können die allgemein üblichen Zusätze enthalten, beispielsweise die wässrigen Lösungen von Alkalihydroxiden, Harnstoff, Verdickungen, wie z.B. Alginatverdickungen, wasserlösliche Cellulosealkyläther, Methylcellulose, Stärkeäther, Emulsionsverdickungen, vorzugsweise ein Alginat, z.B. Natriumalginat, sowie Dispergierhilfsmittel, Egalisierungsmittel, Netzmittel, Migrationshelfsinhibitoren sowie Natrium-m-nitrobenzolsulfonat.

10 **[0101]** Bevorzugt für das Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien ist das Färben nach der Ausziehmethode. Das Färben erfolgt hierbei in der Regel in wässrigem Medium, bei einem Flottenverhältnis von beispielsweise 1:2 bis 1:60, insbesondere einem Flottenverhältnis von 1:5 bis 1:20.

15 **[0102]** Hierbei erfolgt das Färben beispielsweise bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, insbesondere 40 bis 90°C, und vorzugsweise 60 bis 80°C.

[0103] Gemäss dem bevorzugten Färbeverfahren kann auf die sonst übliche Zugabe grösserer Mengen von Salzen einer Mineralsäure, wie z.B. 50 bis 100 g/l, verzichtet werden. Hierdurch wird eine Verringerung der Abwasserbelastung sowie eine grössere Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erreicht.

20 **[0104]** Neben dem Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien ist auch, wie oben angegeben, das Färben von Fasergemischen aus cellulosischen Fasermaterialien und Polyester von Interesse.

[0105] Als Dispersionsfarbstoffe sind für das Verfahren zum Färben von Fasergemischen die üblichen Dispersionsfarbstoffe geeignet, wie z.B. die in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2479 bis 2742 genannten Farbstoffe.

25 **[0106]** Als cellulosische Fasermaterialien kommen beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose in Betracht. Besonders bevorzugt ist das Färben von Polyester/Baumwoll-Mischgeweben.

[0107] Das Verfahren zum Färben von Fasergemischen eignet sich insbesondere für das Ausziehverfahren, insbesondere für ein einstufiges, einbadiges Verfahren nach der Ausziehmethode.

30 **[0108]** Hierbei erfolgt das Färben bevorzugt bei einer Temperatur von 90 bis 140°C, insbesondere 100 bis 130°C, und vorzugsweise 110 bis 130°C. Der pH-Wert liegt bevorzugt in einem Bereich von 6 bis 10, insbesondere in einem Bereich von 6 bis 8.

[0109] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zum Färben von Fasergemischen färbt man Polyester/Baumwoll-Mischgewebe bei einer Temperatur von 90 bis 140°C und einem pH-Wert von 6 bis 10 in einem einstufigen, einbadigen Verfahren nach der Ausziehmethode.

35 **[0110]** In einer wichtigen Ausführungsform des Verfahrens zum Färben von Fasergemischen erfolgt das Färben in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 30 g pro Liter Färbebad, insbesondere 0 bis 20 g.

[0111] Beim Färben von Fasergemischen gelten für die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Die Färbeflotten entsprechen hinsichtlich der möglichen Zusätze und des Flottenverhältnisses den oben für das Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien angegebenen. Für die Salze einer Mineralsäure gelten die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

40 **[0112]** Gemäss den bevorzugten Färbeverfahren kann auf die sonst übliche Zugabe grösserer Mengen von Alkalihydroxiden zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe verzichtet werden. Ebenfalls können geringere Mengen von Salzen einer Mineralsäure verwendet werden. Hierdurch wird eine Verringerung der Abwasserbelastung sowie eine einfachere Behandlung des Gewebes nach dem Färbevorgang erreicht.

45 **[0113]** Das erfindungsgemässe Waschverfahren schliesst sich vorteilhaft an den Färbeprozess bzw. das Druckverfahren als Nachbehandlung an. Hierbei geht man z.B. so vor, dass man die Färbeflotte entfernt und das Fasermaterial zunächst mit Wasser spült. Anschliessend wird das cellulosehaltige Fasermaterial in einer frischen, mindestens ein erfindungsgemässes Waschmittel enthaltenden Flotte bei einer Temperatur von vorzugsweise 60 bis 100°C und besonders bevorzugt bei Kochtemperatur, d.h. bei einer Temperatur von ca. 90 bis 100°C, behandelt. Die Einsatzmenge des erfindungsgemässen Waschmittels ist von der Wasserhärte abhängig, beträgt aber vorzugsweise 0,25 bis 5 g/l Flotte und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 g/l Waschflotte. Das Fasermaterial wird anschliessend von der Waschflotte entfernt und vorteilhaft mit frischem Wasser bis zur völligen Entfernung der Waschflottenbestandteile gespült.

50 **[0114]** Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens gelingt es, den nichtfixierten Farbstoffanteil schnell und vollständig aus dem Fasermaterial zu entfernen. Man erhält dementsprechend Färbungen und Drucke mit ausgezeichneten Allgemeinechtheiten; insbesondere die Nass- und Reibechtheiten werden bei Verwendung des erfindungsgemässen Nachwaschverfahrens stark verbessert und der Weissfond bei Druckfärbungen wird nicht angefärbt.

55 **[0115]** In den folgenden Beispielen beziehen sich Prozente und Teile stets auf das Gewicht, sofern nichts anderes

angegeben ist.

Herstellungsbeispiele

5 **[0116]** Beispiel 1: In einer Kugelmühle werden 125 g Polyvinylpyrrolidon (z.B. Luviskol® K 30) und 875 g Natriummetasilikat wasserfrei homogen vermischt.

[0117] Von dieser pulverförmigen Mischung kann vor Gebrauch eine wässrige Zubereitung hergestellt werden, das Produkt kann aber auch bei der Anwendung direkt der Waschflotte zugegeben werden.

10 **[0118]** Beispiel 1a: 18,75 g Polyvinylpyrrolidon (z.B. Luviskol® K 30) werden mit 130,5 g Natriummetasilikat wasserfrei vorgemischt und anschliessend mit 0,75 g eines Staubbindemittels enthaltend als Hauptbestandteile Paraffinöl und ein Oleylpolyglykolethergemisch homogen vermischt.

[0119] Von dieser pulverförmigen Mischung kann vor Gebrauch eine wässrige Zubereitung hergestellt werden, das Produkt kann aber auch bei der Anwendung direkt der Waschflotte zugegeben werden.

15 **[0120]** Beispiel 1b: 37,5 g Polyvinylpyrrolidon (z.B. Luviskol® K 30) werden mit 111,75 g Natriummetasilikat wasserfrei vorgemischt und anschliessend mit 0,75 g des Entstäubungsmittels gemäss Beispiel 1a) homogen vermischt.

[0121] Von dieser pulverförmigen Mischung kann vor Gebrauch eine wässrige Zubereitung hergestellt werden, das Produkt kann aber auch bei der Anwendung direkt der Waschflotte zugegeben werden.

20 **[0122]** Beispiele 1c-1f: Ersetzt man im Beispiel 1a das Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer durch die äquivalente Menge eines der in der Tabelle genannten Polyvinylpyrrolidon-Copolymeren, werden Nachwaschmittel mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten.

1c Copolymer aus 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 30 Gew.-% Vinylacetat (z.B. Luviskol® VA 73 E)

25 1d Copolymer aus 50 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 50 Gew.-% Vinylacetat (z.B. Luviskol® VA 55 E)

1e Copolymer aus 60 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 40 Gew.-% Vinylacetat (z.B. Luviskol® VA 64)

1f Copolymer aus 30 Gew.-% Vinylpyrrolidon und 70 Gew.-% Vinylacetat (z.B. Luviskol® VA 37 E)

30 **[0123]** Beispiele 1g-1m: Ersetzt man im Beispiel 1 das Na-Metasilikat durch die äquivalente Menge eines der in der Tabelle genannten Wasserenthärtungsmittel, werden Nachwaschmittel mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten.

1g Na-Schichtsilikat (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallin)

35 1h Na-Al-Silikat, Zeolith A

1i Polymaleinsäure (z.B. Belclene® 200)

40 1j Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, Na-Salz (z.B. Sokalan® CP 2)

1k Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure, Na-Salz (z.B. Sokalan® CP 5)

1l Copolymer aus Maleinsäure und Olefin, Na-Salz (z.B. Sokalan® CP 9)

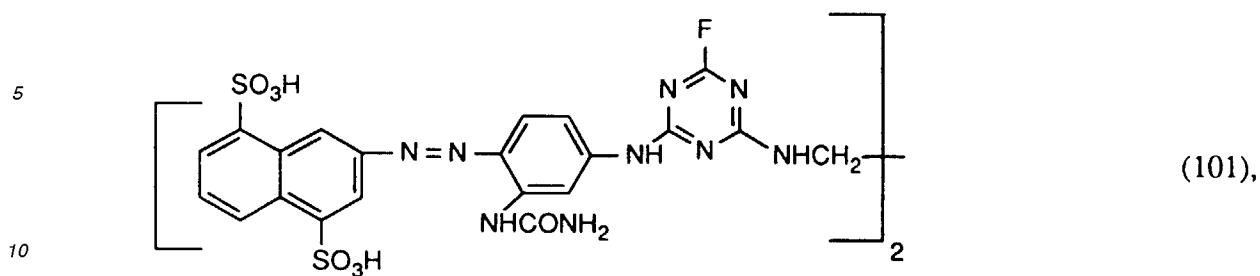
45 1m Modifizierte Polyacrylsäure, Na-Salz (z.B. Sokalan® CP 10)

Anwendungsbeispiele

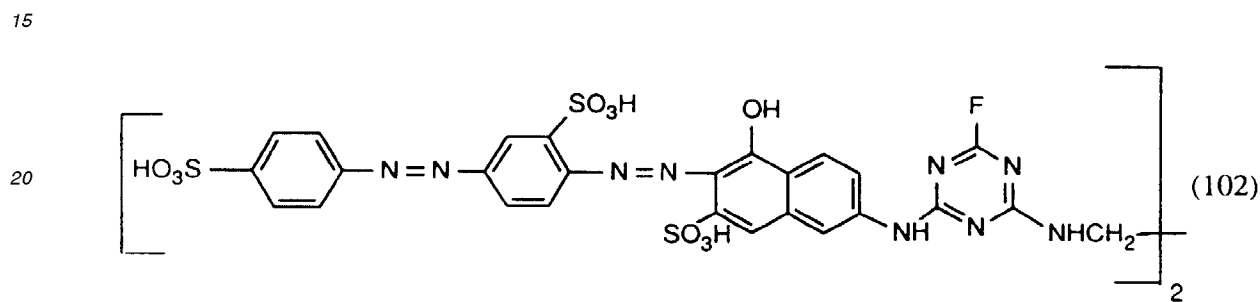
Beispiel 2:

50 **[0124]** Es werden 2 Teile eines gelbfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel

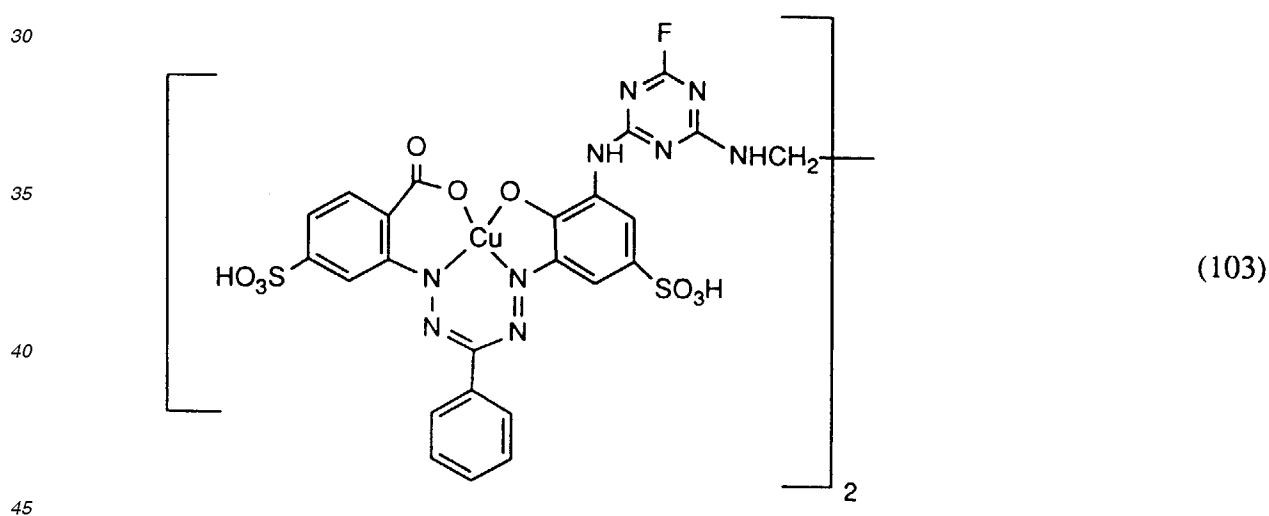
55



1 Teil eines rotfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel



25 und 0,5 Teile eines blaufärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel



50 in 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von 10 Teilen Natriumchlorid bei einer Temperatur von ca. 70°C gelöst. In das so hergestellte Färbebad geht man mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein und hält die Temperatur ca. 50 Minuten bei 70°C. Danach werden 10 Teile kalziniertes Natriumcarbonat und 3 Teile Natriumhydroxid (30%) zugegeben. Die Temperatur wird weitere 50 Minuten bei 70°C gehalten. Dann wird die Flotte abgelassen und das Baumwollgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

55 **[0125]** Das gefärbte Baumwollgewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 2 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1 enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer braunen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guten Nassechtheiten.

[0126] Verwendet man anstelle des Nachwaschmittels gemäss Beispiel 1 eine äquivalente Menge des Nachwaschmittels gemäss einem der Beispiele 1a bis 1m, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

[0127] Beispiel 3: Es werden 0,2 Teile des gelbfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (101), 0,025 Teile des rot-

färbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (102) und 0,05 Teile des blaufärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (103) in 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von 5 Teilen Natriumsulfat bei einer Temperatur von ca. 70°C gelöst. In das so hergestellte Färbebad geht man mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein und hält die Temperatur ca. 50 Minuten bei 70°C. Danach werden 10 Teile kalziniertes Natriumcarbonat und 3 Teile Natriumhydroxid (30%) zugegeben. Die Temperatur wird weitere 50 Minuten bei 70°C gehalten. Dann wird die Flotte abgelassen und das Baumwollgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

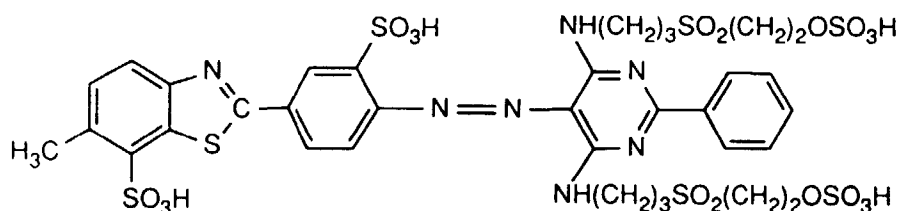
[0128] Das gefärbte Baumwollgewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 1 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1a enthält, zweimal je 10 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer hellbraunen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guten Nassechtheiten.

[0129] Verfährt man wie oben, verwendet jedoch beim Färben anstelle von 5 Teilen Natriumsulfat eine Menge von 1, 2 oder 4 Teilen Natriumsulfat oder eine Menge von 1, 2, 4 oder 5 Teilen Natriumchlorid, so erhält man ein ebenfalls in einer hellbraunen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe.

[0130] Verfährt man wie oben angegeben, gibt jedoch kein Natriumsulfat zu, so erhält man ein ebenfalls in einer hellbraunen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe.

[0131] Verwendet man anstelle des Nachwaschmittels gemäss Beispiel 1a eine äquivalente Menge des Nachwaschmittels gemäss einem der Beispiele 1 oder 1b bis 1m, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

[0132] Beispiel 4: Es werden 1,5 Teile des orangefärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel



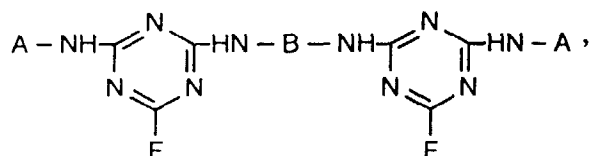
in 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von 6 Teilen Natriumsulfat bei einer Temperatur von ca. 70°C gelöst. In das so hergestellte Färbebad geht man mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein und hält die Temperatur ca. 50 Minuten bei 70°C. Danach werden 10 Teile kalziniertes Natriumcarbonat und 3 Teile Natriumhydroxid (30%) zugegeben. Die Temperatur wird weitere 50 Minuten bei 70°C gehalten. Dann wird die Flotte abgelassen und das Baumwollgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

[0133] Das gefärbte Baumwollgewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 1,5 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1a enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer orangen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guten Nassechtheiten.

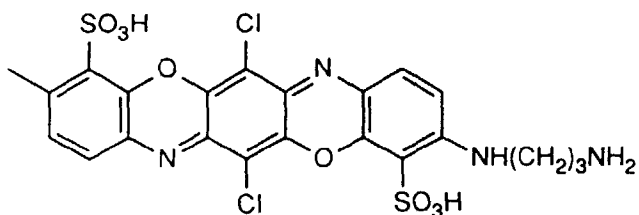
[0134] Verfährt man wie oben angegeben, verwendet jedoch anstelle von 6 Teilen Natriumsulfat eine Menge von 5, 5,5, 7, 9,5 oder 10 Teilen Natriumsulfat oder eine Menge von 5, 5,5, 7, 9,5 oder 10 Teilen Natriumchlorid, so erhält man ein ebenfalls in einer orangen Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Allgemeinechtheiten.

[0135] Verwendet man anstelle des Nachwaschmittels gemäss Beispiel 1a eine äquivalente Menge des Nachwaschmittels gemäss einem der Beispiele 1 oder 1b bis 1m, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

[0136] Beispiel 5: Es werden 2,5 Teile des rotfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (102) und 2,5 Teile des blaufärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel



worin B ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und A je ein Rest der Formel



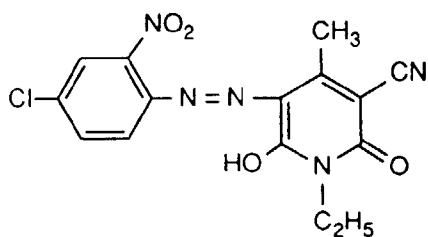
10 ist, in 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von 10 Teilen Natriumsulfat bei einer Temperatur von ca. 70°C gelöst. In das so hergestellte Färbebad geht man mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein und hält die Temperatur ca. 50 Minuten bei 70°C. Danach werden 10 Teile kalziniertes Natriumcarbonat und 3 Teile Natriumhydroxid (30%) zugegeben.

15 **[0137]** Die Temperatur wird weitere 50 Minuten bei 70°C gehalten. Dann wird die Flotte abgelassen und das Baumwollgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

[0138] Das gefärbte Baumwollgewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 2 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1b enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer dunkelvioletten Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften, insbesondere guten Nassechtheiten.

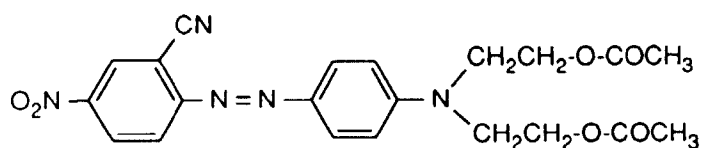
20 **[0139]** Verfärbt man wie oben angegeben, verwendet jedoch beim Färben anstelle von 10 Teilen Natriumsulfat eine Menge von 11, 15, 17 oder 20 Teilen Natriumsulfat oder eine Menge von 11, 15, 17 oder 20 Teilen Natriumchlorid, so erhält man ein ebenfalls in einer dunkelvioletten Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Allgemeinechtheiten.

25 **[0140]** Beispiel 6: Es werden 0,125 Teile eines gelbfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (101), 0,125 Teile eines rotfärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (102), 0,125 Teile eines blaufärbenden Reaktivfarbstoffes der Formel (103), 0,075 Teile eines gelbfärbenden Dispersionsfarbstoffes der Formel



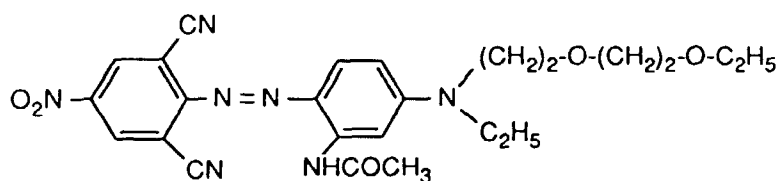
(104),

0,075 Teile eines rotfärbenden Dispersionsfarbstoffes der Formel



(105)

und 0,075 Teile eines blaufärbenden Dispersionsfarbstoffes der Formel



(106)

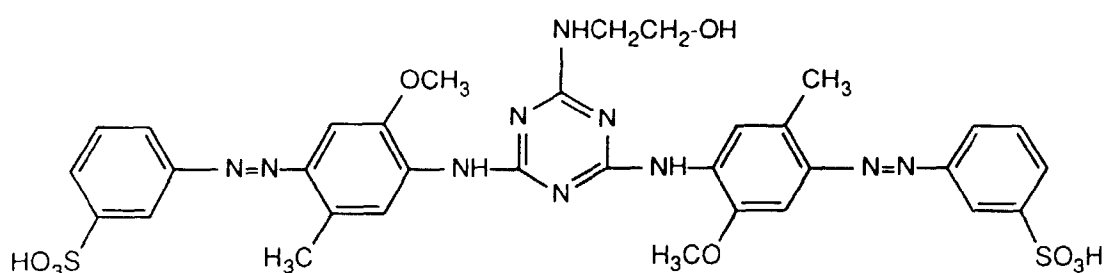
in 300 Teilen entsalztem Wasser gelöst bzw. dispergiert. Sodann werden 0,2 Teile eines anionischen Dispergators und

40 g/l Natriumsulfat zugesetzt und der pH-Wert wird mit Dinatriumhydrogenphosphat-Puffer auf 7 gestellt. In das so hergestellte Färbebad geht man mit 25 Teilen eines Polyester/Baumwoll-Mischgewebes (50/50) ein, erwärmt das Färbebad mit einer Aufheizrate von 1,5°C/Minute auf eine Temperatur von 130°C und belässt das Färbebad 30 Minuten bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von ca. 80°C wird die Flotte abgelassen und das Mischgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

[0141] Das gefärbte Mischgewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 2 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1 enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer braunen Nuance gefärbtes Polyester/Baumwoll-Mischgewebe mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 7:

[0142] 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht und mercerisiert) werden bei ca. 30°C in ein Färbebad eingebracht, welches 200 Teile Wasser und 0,35 Teile Farbstoff der Formel

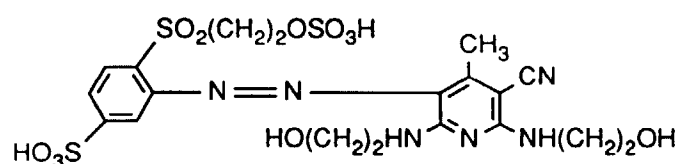


enthält. Die Flotte wird innerhalb von 30 Minuten auf 95°C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann werden 4 Teile Natriumsulfat zugesetzt und noch weitere 45 Minuten bei 95°C gefärbt. Danach wird das Färbebad innerhalb von 15 Minuten auf 80°C abgekühlt und noch 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Flotte wird dann abgelassen und das Mischgewebe ca. 10 Minuten lang mit kaltem Wasser gespült.

[0143] Das gefärbte Gewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 2 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1a enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer grünstichig-gelben Nuance gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften.

[0144] Verwendet man anstelle des Nachwaschmittels gemäss Beispiel 1a eine äquivalente Menge des Nachwaschmittels gemäss einem der Beispiele 1 oder 1b bis 1m, werden ähnlich gute Ergebnisse erhalten.

[0145] Beispiel 8: 3 Teile des Reaktivfarbstoffes der Formel



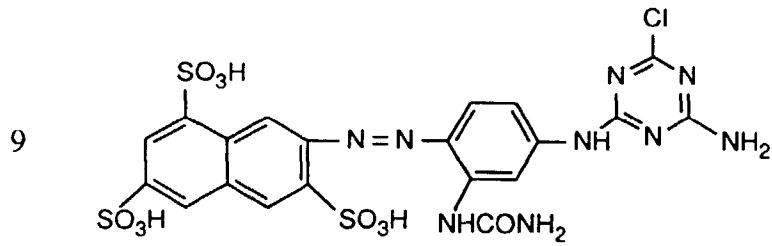
werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginatverdickung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann mit kaltem Wasser gespült.

[0146] Das gefärbte Gewebe wird anschliessend in einer frischen Flotte, die 2 g/l des Waschmittels gemäss Beispiel 1b enthält, 20 Minuten bei Kochtemperatur (ca. 98°C) behandelt, dann mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein in einer orangen Nuance bedrucktes Baumwollgewebe mit guten Echtheitseigenschaften.

[0147] Beispiele 9-12: Verfährt man wie im Beispiel 2 beschrieben und verwendet anstelle der dort benutzten Farbstoffmischung die äquivalente Menge eines der in der folgenden Tabelle genannten Reaktivfarbstoffe, werden ähnlich

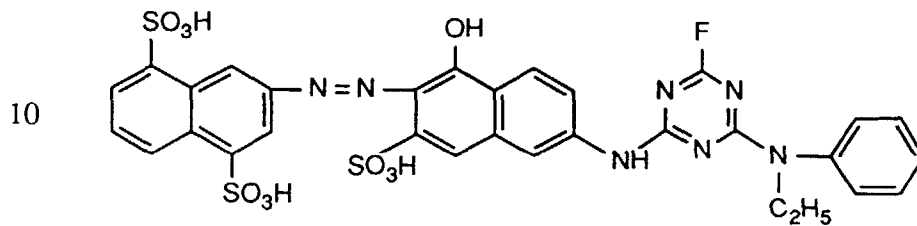
gute Ergebnisse erhalten.

5



10

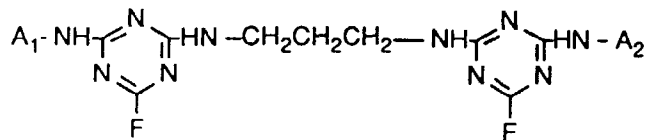
15



20

11 Farbstoffmischung enthaltend die Farbstoffe der Formeln

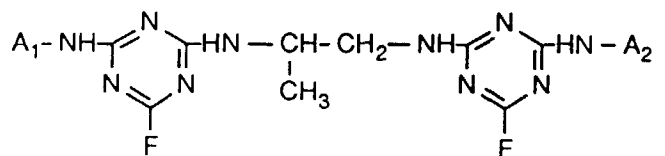
25



30

und

35

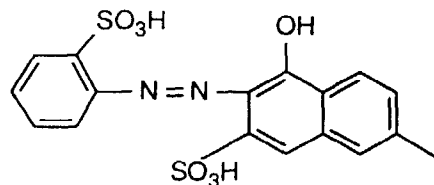


40

worin

A₁ und A₂ jeweils ein Rest der Formel

45



50

sind, in einem Verhältnis von ca. 1:1.

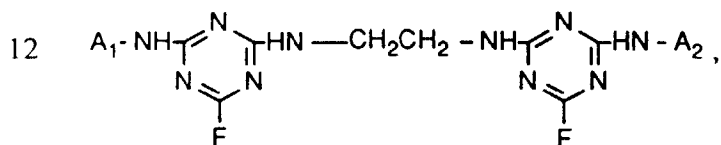
55

[0148] Die Mischung kann wie folgt hergestellt werden: Zu einer neutralen Lösung von 42 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-3-(2-sulfophenylazo)-naphthalin-2-sulfonsäure und 5 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat in 500 Teilen Wasser werden bei einer Temperatur unterhalb von 2°C 14 Teile Cyanurfluorid zugetropft; dabei wird der pH-Wert durch Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung konstant gehalten. Nach beendeter Reaktion tropft man eine Lösung von 1,8 Teilen

EP 0 631 008 B1

1-Methylethan-1,2-diamin und 1,8 Teilen Propan-1,3-diamin in 30 Teilen Wasser derart zu, dass der pH einen Wert von 9,5 nicht übersteigt und hält den pH bei einem Wert von 9,5 durch Zugabe von Natronlauge konstant. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, befreit die Lösung dialytisch von Salz und dampft das erhaltene Produkt ein.

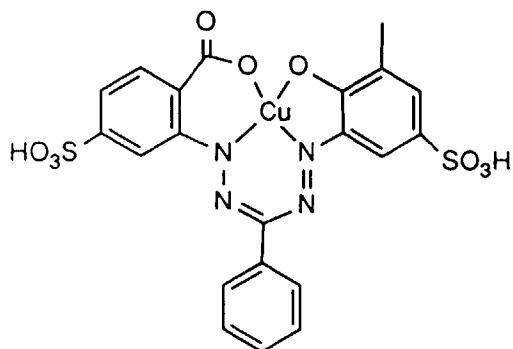
5



10

worin A_1 ein Rest der Formel

15

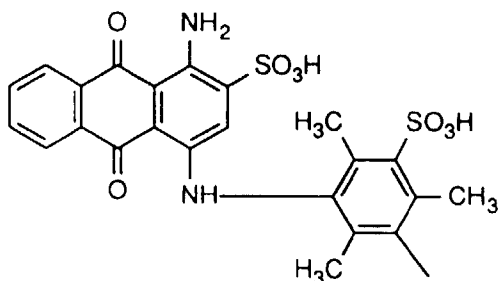


20

25

und A_2 ein Rest der Formel

30



35

40

ist.

[0149] Die Verbindung kann wie folgt hergestellt werden: Zu einer neutralen Lösung von 53 Teilen 1-Amino-4-(3-amino-2,4,6-trimethyl-5-sulfo-phenyl)-anthrachinon-2-sulfonsäure und 5 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat in 500 Teilen Wasser werden bei einer Temperatur unterhalb von 2°C 14 Teile Cyanurfluorid getropft; dabei wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung konstant gehalten. Nach beendeter Reaktion tropft man 6 Teile Ethylendiamin in 54 Teilen Wasser derart zu, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt und der pH bei einem Wert von 6 bleibt. Anschließend wird der pH bei einem Wert von 6 gehalten.

45

Man erhält eine Lösung von 1-Amino-4-{3-[4-(2-amino-ethylamino)-6-fluor-[1,3,5]-triazin-2-ylamino]-2,4,6-trimethyl-5-sulfo-phenyl}-anthrachinon-2-sulfonsäure (Lösung 1).

50

[0150] Zu einer neutralen Lösung von 60 Teilen des Kupfer-Komplexes von 5-Amino-3-[3-phenyl-5-(2-carboxy-5-sulfophenyl)-1-formazano]-4-hydroxy-benzolsulfonsäure und 5 Teilen Dinatriumhydrogenphosphat in 500 Teilen Wasser werden bei einer Temperatur unterhalb von 2°C 14 Teile Cyanurfluorid getropft; dabei wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung konstant gehalten.

55

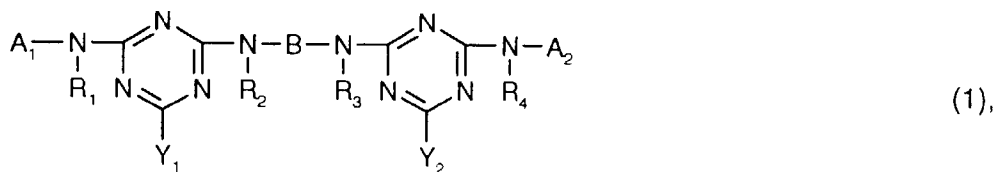
Man erhält eine Lösung von 5-[4,6-Difluor-[1,3,5]-triazin-2-ylamino]-3-[3-phenyl-5-(2-carboxy-5-sulfophenyl)-1-formazano]-4-hydroxy-benzolsulfosäure (Lösung 2).

[0151] Zu Lösung 1 wird Lösung 2 gegeben, der pH auf einen Wert von 8,5 erhöht und gehalten. Man lässt auf

Raumtemperatur erwärmen, befreit die Lösung dialytisch von Salz und dampft den Farbstoff ein.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zum Waschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man die bedruckten oder gefärbten Fasermaterialien in einer wässrigen Waschlösung mit einem Waschmittel enthaltend
- 10 (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymers und
(b) 95 bis 50 Gew.-% eines Wasserenthärtungsmittels
- behandelt.
- 15 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymer (a) um ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer oder um ein Copolymer, das ≥ 20 Mol-% enthält, handelt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymer (a) um ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymerisat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 1000000 handelt.
- 20 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Wasserenthärtungsmittel (b) um ein Alkalisilikat, Zeolit, carboxylgruppenhaltiges Homo- oder Copolymer, Polyphosphat oder Polyphosphonat handelt.
- 25 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalisilikat als Wasserenthärtungsmittel (b) verwendet.
- 30 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalisilikat mit einem $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,5 bis 3,5 verwendet.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserfreies Natriummetasilikat oder Natriummetasilikat-5- oder 9-Hydrat als Wasserenthärtungsmittel (b) verwendet.
- 35 8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Waschmittel enthaltend
- (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer und
(b) ein Alkalisilikat
- 40 verwendet.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Waschmittel bestehend aus
- 45 (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homopolymers mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2500 bis 750000,
(b) 95 bis 50 Gew.-% eines Kalium- oder Natriummetasilikats und
(c) 0 bis 5 Gew.-% eines Entstäubungsmittels
- 50 verwendet.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Waschen von mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen.
- 55 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasermaterialien in Gegenwart einer Menge des Salzes einer Mineralsäure von 0 bis 20 g pro Liter Färbebad färbt und mindestens einen der Reaktivfarbstoffe der Formeln



5
10
15
20
25
30
35
40

worin A_1 der Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Stilben-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbid-Farbstoffes ist, A_2 unabhängig von A_1 die Bedeutungen von A_1 hat oder Wasserstoff oder ein farbloser organischer Rest ist, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, B ein aliphatisches oder aromatisches Brückenglied und Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Fluor oder Carboxypyridinium bedeuten, oder



worin D der Rest einer Diazokomponente ist, Q einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen gegebenenfalls substituierten aromatisch-heterocyclischen Rest bedeutet und V_1 und V_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



bedeuten, worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl stehen, wobei das Alkyl mit Ausnahme von Methyl gegebenenfalls durch -O- oder -NR'- unterbrochen ist und R' Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, oder R_5 und R_6 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls weitersubstituierten heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste V_1 , V_2 und D eine faserreaktive Gruppe aufweist, verwendet.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,25 bis 5 g Waschmittel pro Liter Waschflotte einsetzt.
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die cellulosehaltigen Fasermaterialien bei einer Temperatur von 60 bis 100°C mit dem Waschmittel behandelt.
14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Waschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf Baumwolle oder Baumwolle/Polyester-Mischgeweben.
15. Verfahren zum Waschen von mit Reaktivfarbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Fasermaterialien gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die bedruckten oder gefärbten Fasermaterialien in einer wässrigen Waschflotte mit 0,25 bis 5 g/l Waschflotte eines Waschmittels enthaltend
- (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homopolymers und
(b) 95 bis 50 Gew.-% eines Alkalisilikats

bei einer Temperatur von 60 bis 100°C behandelt.

16. Verwendung eines Waschmittels enthaltend

- (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymers und
(b) 95 bis 50 Gew.-% eines Wasserenthärtungsmittels

5 zum Nachwaschen von mit Farbstoffen erzeugten Drucken oder Färbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien.

17. Nachwaschmittel für Färbungen und Drucke auf cellulosehaltigen Fasermaterialien enthaltend

- 10 (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymers und
(b) 95 bis 50 Gew.-% eines Wasserenthärtungsmittels.

18. Nachwaschmittel gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserenthärtungsmittel (b) ein Alkalisilikat ist.

19. Nachwaschmittel gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer ist.

20. Nachwaschmittel gemäss Anspruch 17 bestehend aus

- 20 (a) 10 bis 25 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Homopolymers mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2500 bis 750000 und
(b) 90 bis 75 Gew.-% wasserfreiem Natriummetasilikat oder Natriummetasilikat-5- oder 9-Hydrat und
(c) 0 bis 1 Gew.-% eines Entstäubungsmittels.

25 **Claims**

30 1. A process for washing dye-produced prints or dyeings on cellulosic fibre materials, which comprises treating the printed or dyed fibre materials in an aqueous wash liquor with a detergent comprising

- (a) from 5 to 50 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer or copolymer, and
(b) from 95 to 50 % by weight of a water softener.

35 2. A process according to claim 1, wherein the polyvinylpyrrolidone homopolymer or copolymer (a) is a polyvinylpyrrolidone homopolymer or a copolymer containing ≥ 20 % molar of vinylpyrrolidone units.

40 3. A process according to claim 1 or 2, wherein the polyvinylpyrrolidone homopolymer or copolymer (a) is a polyvinylpyrrolidone homopolymer having an average molecular weight of 1000 to 1 000 000.

4. A process according to one of claims 1 to 3, wherein the water softener (b) is an alkali metal silicate, a zeolite, a carboxyl group-containing homopolymer or copolymer, or a polyphosphate or polyphosphonate.

45 5. A process according to one of claims 1 to 4, wherein the water softener (b) used is an alkali metal silicate.

6. A process according to one of claims 1 to 5, wherein an alkali metal silicate is used which has an $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ ratio of 0.5 to 3.5.

50 7. A process according to one of claims 1 to 6, wherein the water softener (b) used is anhydrous sodium metasilicate or sodium metasilicate 5- or 9-hydrate.

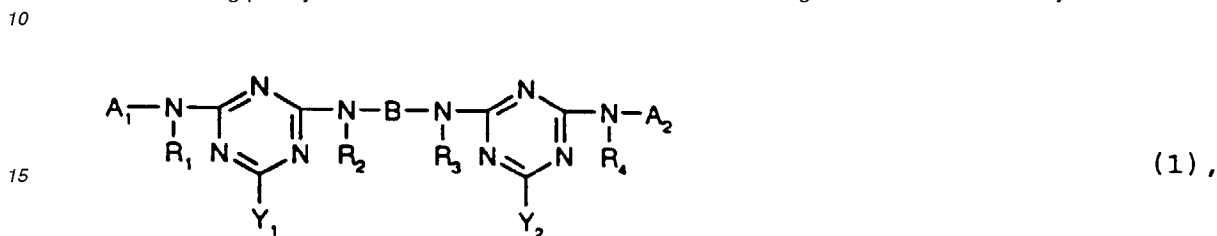
8. A process according to one of claims 1 to 7, wherein a detergent comprising

- 55 (a) a polyvinylpyrrolidone homopolymer and
(b) an alkali metal silicate is used.

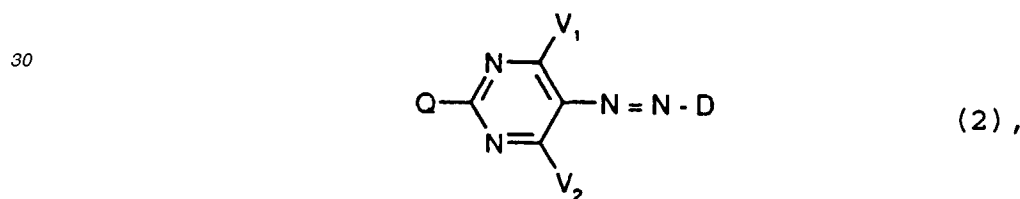
9. A process according to one of claims 1 to 8, wherein a detergent consisting of

- (a) 5 to 50 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer having an average molecular weight of 2500 to 750 000,
 (b) 95 to 50 % by weight of a potassium or sodium metasilicate, and
 (c) 0 to 5 % by weight of a dust inhibitor is used.

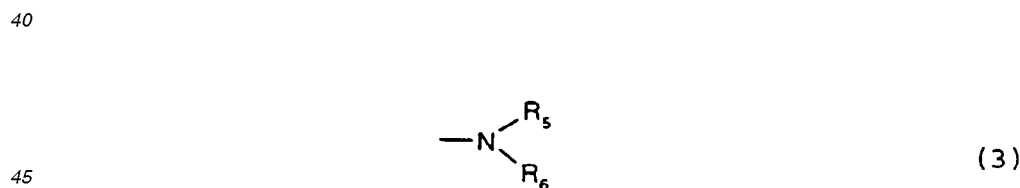
- 5
 10. A process according to one of claims 1 to 9 for washing prints or dyeings produced with reactive dyes.
 11. A process according to one of claims 1 to 10, wherein the fibre materials are dyed in the presence of an amount
 of 0 to 20 g per dyebath litre of a salt of a mineral acid and using at least one reactive dye of formula



- 20 in which A₁ is the radical of a monoazo, polyazo, metal complex azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, dioxazine, phenazine, stilbene, triphenylmethane, xanthene, thioxanthone, nitroaryl, naphthoquinone, pyrenequinone or perylenetetracarbimide dye, A₂ independently of A₁ has the meanings of A₁ or is hydrogen or
 is a colourless organic radical, R₁, R₂, R₃ and R₄ are each independently of the other hydrogen or unsubstituted
 or substituted C₁-C₄alkyl, B is an aliphatic or aromatic linking group, and Y₁ and Y₂ are each independently of the
 25 other fluoro or carboxypyridinium;
 or



- in which D is the radical of a diazo component, Q is an unsubstituted or substituted phenyl or naphthyl radical or
 an unsubstituted or substituted aromatic-heterocyclic radical, and V₁ and V₂ are each independently of the other
 a radical of formula



- in which R₅ and R₆ are each independently of the other hydrogen, unsubstituted or substituted aryl or unsubstituted
 or substituted C₁-C₆alkyl, and alkyl, with the exception of methyl, may be interrupted by -O- or -NR', and R' is
 hydrogen or C₁-C₄alkyl, or R₅ and R₆ together with the nitrogen atom connecting them form a heterocyclic 5- or
 6-membered ring which is unsubstituted or further substituted, with the proviso that at least one of V₁, V₂ and D
 carries a fibre-reactive group.

- 55 12. A process according to one of claims 1 to 11, wherein 0.25 to 5 g of detergent are used per litre of wash liquor.
 13. A process according to one of claims 1 to 12, wherein the cellulosic fibre materials are treated at a temperature
 from 60 to 100°C with the detergent.

14. A process according to one of claims 1 to 13 for washing dye-produced prints or dyeings on cotton or cotton/polyester blends.

5 15. A process for washing prints or dyeings produced with reactive dyes on cellulosic fibre materials according to claim 1, which comprises treating the dyed or printed fibre materials in an aqueous wash liquor with 0.25 to 5 g/l of wash liquor of a detergent comprising

- 10 (a) from 5 to 50 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer and
(b) from 95 to 50 % by weight of an alkali metal silicate at a temperature from 60 to 100°C.

16. The use of a detergent comprising

- 15 (a) from 5 to 50 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer or copolymer, and
(b) from 95 to 50 % by weight of a water softener for the washing off dye-produced prints or dyeings on cellulosic textile materials.

17. A formulation for washing off prints and dyeings on cellulosic fibre materials, comprising

- 20 (a) from 5 to 50 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer or copolymer, and
(b) from 95 to 50 % by weight of a water softener.

18. A formulation according to claim 17, wherein the water softener (b) is an alkali metal silicate.

19. A formulation according to claim 17, wherein component (a) is a polyvinylpyrrolidone homopolymer.

20. A formulation according to claim 17 consisting of

- 30 (a) 10 to 25 % by weight of a polyvinylpyrrolidone homopolymer having an average molecular weight of 2500 to 750 000,
(b) 90 to 75 % by weight of anhydrous sodium metasilicate or sodium metasilicate 5- or 9-hydrate, and
(c) 0 to 1 % by weight of a dust inhibitor.

35 Revendications

1. Procédé pour le lavage d'impressions ou teintures produites avec des colorants sur des matières fibreuses contenant de la cellulose, caractérisé en ce que l'on traite les matières fibreuses imprimées ou teintées dans un bain de lavage aqueux avec un agent de lavage contenant

- 40 (a) 5 à 50% en poids d'un homo- ou copolymère de polyvinylpyrrolidone et
(b) 95 à 50% en poids d'un agent adoucissant l'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit pour l'homo- ou copolymère (a) de polyvinylpyrrolidone, d'un homopolymère de polyvinylpyrrolidone ou d'un copolymère qui contient $\geq 20\%$ en moles.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il s'agit pour l'homo- ou copolymère (a) de polyvinylpyrrolidone, d'un homopolymérisat de polyvinylpyrrolidone avec un poids moléculaire moyen de 1000 à 1000000.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il s'agit pour l'agent adoucissant l'eau (b), d'un silicate alcalin, d'une zéolithe, d'un homo- ou copolymère contenant un groupe carboxyle, d'un polyphosphate ou d'un polyphosphonate.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un silicate alcalin en tant qu'agent adoucissant l'eau (b).

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise un silicate alcalin avec un rapport $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 0,5 à 3,5.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise un métasilicate de sodium anhydre ou un métasilicate de sodium 5 ou 9 hydraté en tant qu'agent adoucissant l'eau (b).

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise un agent de lavage contenant

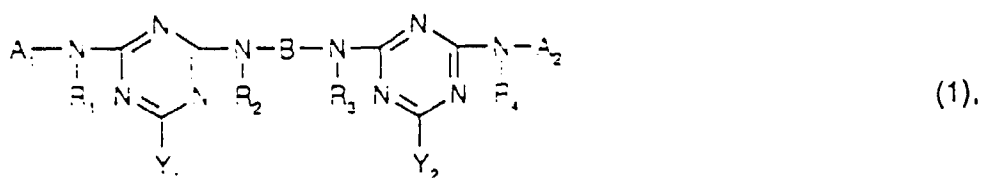
- (a) un homopolymère de polyvinylpyrrolidone et
- (b) un silicate alcalin

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise un agent de lavage se composant de

- (a) 5 à 50% en poids d'un homopolymère de polyvinylpyrrolidone avec un poids moléculaire moyen de 2500 à 750 000,
- (b) 95 à 50% en poids d'un métasilicate de potassium ou de sodium et
- (c) 0 à 5% en poids d'un agent de dépoussiérage.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 pour le lavage d'impressions ou teintures produites avec des colorants réactifs.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on teint les matières fibreuses en présence d'une quantité du sel d'un acide minéral de 0 à 20 g par litre du bain de teinture et on utilise au moins l'un des colorants réactif des formules (1)



où A₁ est le résidu d'un colorant monoazo, polyazo, complexe métallique azo, anthraquinone, phtalocyanine, formazan, azométhine, dioxazine, phénazine, stilbène, triphénylméthane, xanthène, thioxanthone, nitroaryle, naphthoquinone, pyrènequinone ou pérylènetétracarbimide, A₂ indépendamment de A₁ a les significations de A₁ ou bien est hydrogène ou un résidu organique incolore, R₁, R₂, R₃ et R₄ indépendamment les uns des autres sont de l'hydrogène ou alkyle C₁-C₄, le cas échéant substitué, B est un organe de pontage aliphatique ou aromatique et Y₁ et Y₂ signifient indépendamment l'un de l'autre fluor ou carboxypyridinium, ou



où D est le résidu d'un composant diazo, Q signifie un résidu phényle ou naphthyle, le cas échéant substitué ou bien un résidu hétérocyclique aromatique, le cas échéant substitué et V₁ et V₂ indépendamment l'un de l'autre signifient un résidu de la formule



où R₅ et R₆ indépendamment l'un de l'autre indiquent hydrogène, aryle le cas échéant substitué ou bien alkyle C₁-C₆ le cas échéant substitué, où l'alkyle, à l'exception du méthyle, peut le cas échéant être interrompu par -O- ou -NR¹- et R¹ est hydrogène ou alkyle C₁-C₄, ou bien R⁵ et R¹ avec l'atome d'azote qui les relie forment un cycle hétérocyclique à 5 ou 6 membres, éventuellement plus amplement substitué, à la condition qu'au moins l'un des résidus V₁, V₂ et D présente un groupe réactif avec les fibres.

5
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on utilise 0,25 à 5 g de l'agent de lavage par litre du bain de lavage.

10
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on traite les matières fibreuses contenant de la cellulose à une température de 60 à 100°C avec l'agent de lavage.

15
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 pour le lavage d'impressions ou teintures produites avec un colorant sur du coton ou des tissus mélangés de coton/polyester.

15
15. Procédé pour le lavage d'impressions ou teintures produites avec des colorants réactifs sur des matières fibreuses contenant de la cellulose selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite les matières fibreuses imprimées ou teintées dans un bain aqueux de lavage avec 0,25 à 5 g/l du bain de lavage, d'un agent de lavage contenant

- 20
(a) 5 à 50% en poids d'un homopolymère de polyvinylpyrrolidone et
(b) 95 à 50% en poids d'un silicate alcalin à une température de 60 à 100°C.

16. Utilisation d'un agent de lavage contenant

- 25
(a) 5 à 50% en poids d'un homo- ou copolymère de polyvinylpyrrolidone et
(b) 95 à 50% en poids d'un agent adoucissant l'eau,

pour le post-lavage d'impressions ou teintures produites avec des colorants sur des matières textiles contenant de la cellulose.

30
17. Agent de post-lavage pour la teinture et l'impression sur des matières fibreuses contenant de la cellulose contenant

- (a) 5 à 50% en poids d'un homo- ou copolymère de polyvinylpyrrolidone et
(b) 95 à 50% en poids d'un agent adoucissant l'eau.

35
18. Agent de post-lavage selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent adoucissant l'eau (b) est un silicate alcalin.

40
19. Agent de post-lavage selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composant (a) est un homopolymère de polyvinylpyrrolidone.

20. Agent de post-lavage selon la revendication 17 se composant de

- 45
(a) 10 à 25% en poids d'un homopolymère de polyvinylpyrrolidone avec un poids moléculaire moyen de 2500 à 750000 et
(b) 90 à 75% en poids d'un métasilicate de sodium anhydre ou d'un métasilicate de sodium 5 ou 9 hydraté et
(c) 0 à 1% en poids d'un agent de dépoussiérage.