

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 719 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(51) Int. Cl.⁶: D06P 1/48, D06P 1/62

(21) Anmeldenummer: 96107323.6

(22) Anmeldetag: 09.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: 15.05.1995 DE 19517794

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Schumacher, Christian, Dr.
65779 Kelkheim (DE)

- Hörsch, Brigitte, Dr.
65719 Hofheim (DE)
- von der Eltz, Andreas, Dr.
60431 Frankfurt am Main (DE)
- Brederick, Karl, Prof. Dr.
70193 Stuttgart (DE)
- Strauss, Markus, DCh.
71397 Leutenbach (DE)

(54) **Verwendung von Kohlenhydrat-Verbindungen als Hilfsmittel zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien**

(57) Verwendung von Kohlenhydratverbindungen der Formel (1)

verschiedene Bedeutungen haben können,

als Hilfsmittel zum Färben oder Bedrucken von Faser-
materialien mit faserreaktiven Farbstoffen.

worin

- Z für den Rest eines Kohlenhydrats aus der Reihe der Mono-, Di- oder Oligosaccharide oder eines Zuckeralkohols steht, wobei die freie Valenz sich an einem Kohlenstoffatom befindet;
- G für ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -NR⁵-, -O-CO-, -NR⁵-CO- und -NR⁵-SO₂- steht, worin R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, das durch 1 bis 4 Reste aus der Reihe Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder Carboxy substituiert sein kann;
- T für einen C₄-C₃₀-aliphatischen, cycloaliphatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest, für C₆-C₁₀-Aryl oder für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkylen steht;
- R¹ für Hydroxy, Carboxy, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylaminosulfonyl oder C₆-C₁₀-Arylaminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, Ureido, C₁-C₁₀-Alkylcarbonylamino, C₁-C₁₀-Alkoxy-carbonyl oder Aminocarbonyl, wobei die Alkyl- oder Arylreste mit 1 oder mehreren der Reste OH, NH₂, NO₂, CN, OCH₃, SO₃H und COOH substituiert sein können;
- n eine Zahl von 0 bis 3 ist, wobei für den Fall, daß n größer 1 ist, die Reste R¹ auch voneinander

EP 0 745 719 A2

Beschreibung

Die Technik des Färbens und Druckens mit faserreaktiven Farbstoffen auf Fasermaterialien verwendet hochkonzentrierte Farbstofflösungen und Druckpasten. Die Löslichkeit der Farbstoffe ist oft problematisch, so daß Hilfsmittel zur Verbesserung der Löslichkeit verwendet werden müssen.

Besonders bei Klotz-Färbeverfahren und im Textildruck werden häufig große Mengen Harnstoff als Hilfsmittel eingesetzt, welcher nach der Applikation üblicherweise ins Abwasser gelangt, was ökologisch bedenklich ist.

Im Klotz-Kaltverweilverfahren und im Einphasendruck läßt bei vielen Farbstoffen die Haltbarkeit alkalischer Klotzflotten und Druckpasten zu Wünschen übrig, was z.B. zu Endenabläufen führt und somit die Prozeßsicherheit und Reproduzierbarkeit der Nuancen limitiert. Bei Ink-Jet-Tinten besteht die Gefahr des Eintrocknens der Tintenlösung.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Harnstoff als Hilfsmittel beim Färben und Bedrucken von Textilien durch ein ökologisch unbedenkliches Hilfsmittel zu ersetzen, ohne daß coloristische Nachteile beim Färben entstehen.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch die Verwendung nachstehend definierter Kohlenhydratverbindungen gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Kohlenhydratverbindungen der Formel (1)



worin

Z für den Rest eines Kohlenhydrats aus der Reihe der Mono-, Di- oder Oligosaccharide oder eines Zuckeralkohols steht, wobei die freie Valenz sich an einem Kohlenstoffatom befindet;

G für ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -NR⁵-, -O-CO-, -NR⁵-CO- und -NR⁵-SO₂- steht, worin R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, das durch 1 bis 4 Reste aus der Reihe Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder Carboxy substituiert sein kann;

T für einen C₄-C₃₀-aliphatischen, cycloaliphatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest, für C₆-C₁₀-Aryl oder für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkylen steht;

R¹ für Hydroxy, Carboxy, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylaminosulfonyl oder C₆-C₁₀-Arylaminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, Ureido, C₁-C₁₀-Alkylcarbonylamino, C₁-C₁₀-Alkoxycarbonyl oder Aminocarbonyl steht, wobei die Alkyl- oder Arylreste mit 1 oder mehreren der Reste OH, NH₂, NO₂, CN, OCH₃, Sulfo und COOH substituiert sein können;

n eine Zahl von 0 bis 3 ist, wobei für den Fall, daß n größer als 1 ist, die Reste R¹ auch voneinander verschiedene Bedeutungen haben können,

als Hilfsmittel zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien mit faserreaktiven Farbstoffen.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1), worin

Z für den Rest einer Pentose, Hexose, eines Oligosaccharids mit 2 bis 40 Monosaccharideinheiten oder eines Zuckeralkohols steht;

G für -O-, -NH-, -NCH₃-, -NH-CO-, -NCH₃-CO-, -[N(CH₂CH₂OH)]-CO-, -O-CO-, -NH-SO₂- oder -NCH₃-SO₂- steht;

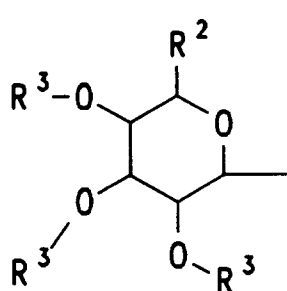
T für C₄-C₃₀-Alkyl, C₄-C₃₀-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphth-1-yl, Naphth-2-yl oder Benzyl steht;

R¹ für Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Naphthylaminosulfonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl steht; und

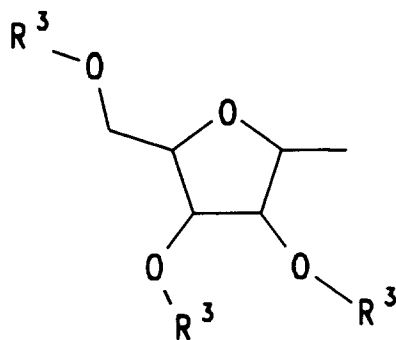
n eine Zahl von 0 bis 1 ist.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1), worin

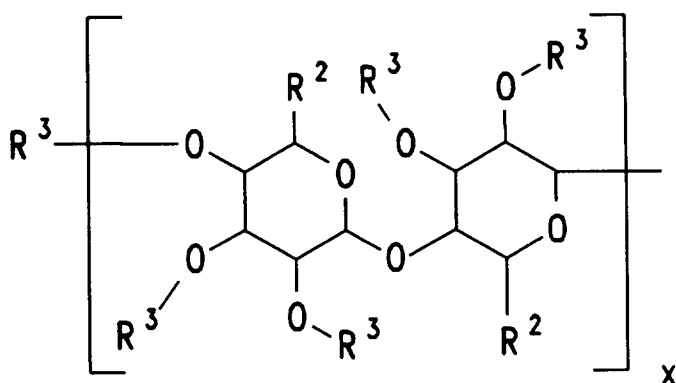
Z für einen Rest der Formeln (2a), (2b), (2c), (2d), (2e), (2f) oder (2g) steht



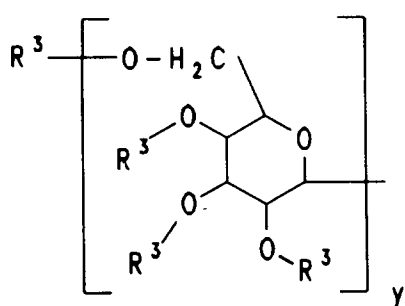
(2a)



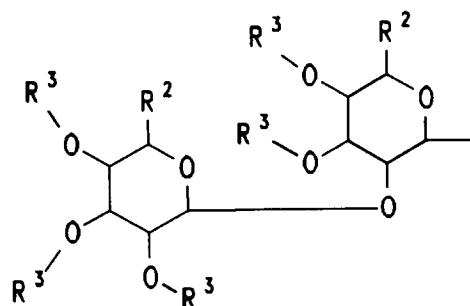
(2b)



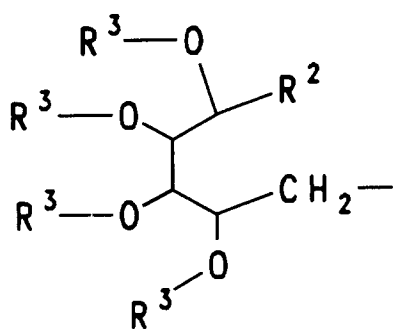
(2c)



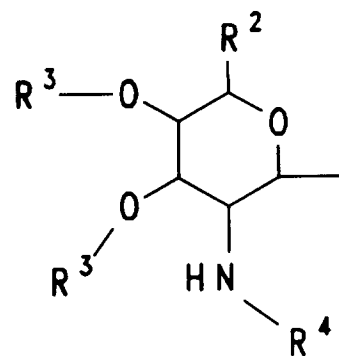
(2d)



(2e)



(2f)



(2g)

ist, worin

- 5 x eine Zahl von 1 bis 20 ist;
 y eine Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 oder 2 ist;
 R² Hydroxymethyl, Carboxy, Acetyl oder C₁-C₄-Alkoxyethyl, insbesondere Methoxymethyl, ist, wobei der Rest Alkoxy durch 1 bis 4 Substituenten aus der Reihe Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy, Acetyl oder Carboxy substituiert sein kann;
 10 R³ Wasserstoff, Sulfo, Acetyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie Methylsulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyl, wie Phenylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl, das durch einen Substituenten aus der Reihe Hydroxy oder Carboxy substituiert sein kann, wie beispielsweise Methyl, β -Hydroxyethyl oder Carboxymethyl, oder der Rest eines Glucosids ist, wobei die Reste R³ jeweils gleich sind oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben;

15 und

R⁴ für Wasserstoff, Acetyl, Benzoyl oder den Rest eines Peptids oder einer Aminosäure steht.

Bevorzugt für R² ist Hydroxymethyl, Carboxy, HOOC-CH₂-O-CH₂- und H₃C-O-CH₂-. Insbesondere bevorzugt ist Hydroxymethyl.

Besonders bevorzugt für R³ ist Wasserstoff, Hydroxyethyl, Carboxymethyl, Sulfo, insbesondere Wasserstoff.

Bevorzugt für R⁴ ist Wasserstoff.

Die Verknüpfung des Restes Z der Formeln (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) und (2g) zur Brücke G kann α - oder β -glycosidischer Art sein, oder es kann eine Mischung beider Formen vorliegen.

25 Die Stereochemie des Zuckerrestes der Formeln (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) und (2g) kann D, L oder DL sein, bevorzugt aber D.

Für den Fall, daß Z (2c) oder (2e) ist, kann die Verknüpfung der einen Saccharid-Monomereinheit zur zweiten Saccharideinheit α - oder β -glycosidischer Art sein, oder es kann eine Mischung beider Formen vorliegen, bevorzugt ist die β -glycosidische Verknüpfung. Die Verknüpfung der sich wiederholenden Disaccharid-Einheiten kann ebenfalls α - oder β -glycosidischer Art sein, oder es kann eine Mischung beider Formen vorliegen, bevorzugt ist auch hier die β -glycosidische Verknüpfung.

Für den Fall, daß G für -O- oder -NR⁵- steht, ist der Rest Z bevorzugt ein Rest der Formeln (2a), (2b), (2c) (2d), (2e) und (2g), insbesondere (2a).

Für den Fall, daß G für -NR⁵-CO-, -NR⁵-SO₂- oder -O-CO- steht, ist der Rest Z bevorzugt ein Rest der Formel (2f).

35 Für den Fall, daß Z (2e) ist, steht der Rest T bevorzugt für einen C₁₂-C₂₀-Alkylrest, der 1 bis 10 olefinische Doppelbindungen enthalten kann, und R¹ ist bevorzugt Hydroxy oder Carboxy.

Der Kohlenhydratrest der Formel (2a) ist bevorzugt der Rest eines D-Glucopyranosids, D-Mannopyranosids oder D-Galactopyranosids, insbesondere der Rest eines D-Glucopyranosids.

Der Kohlenhydratrest der Formel (2b) ist bevorzugt der Rest eines D-Ribofuranosids, D-Fructofuranosids oder D-Glucufuranosids.

Der Kohlenhydratrest der Formel (2c) ist bevorzugt ein Cellobiose-, Maltose-, Lactose-, ein Poly- oder Oligo- β -1,4-D-Glucose- oder - α -1,4-D-Glucose-Rest.

Das Monomerglied des Kohlenhydratrestes der Formel (2d) ist bevorzugt ein α -1,6-D-Glucose- oder ein β -1,6-D-Glucose-Rest.

45 Der Kohlenhydratrest der Formel (2e) ist bevorzugt der Rest einer Sophorose.

Der Kohlenhydratrest der Formel (2f) ist bevorzugt Sorbit oder Mannit.

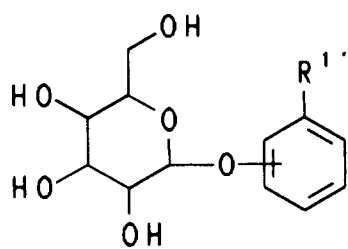
Der Kohlenhydratrest der Formel (2g) ist bevorzugt ein D-Glucosamin und bildet zusammen mit G insbesondere bevorzugt den Rest eines Glucamids, wenn G -NR⁵-CO- ist.

Weiterhin kann Z der Rest eines Trisaccharids vom Typ Raffinose sein.

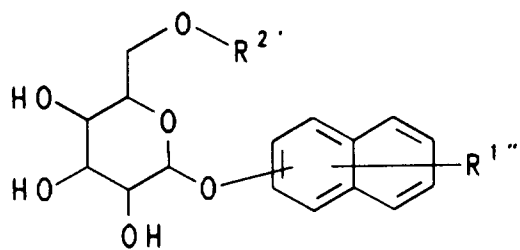
50 Beispiele für bevorzugte Strukturelemente T-[R¹]_n sind die Reste 3-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Hydroxyphenyl, 2-Carboxyphenyl, Naphth-2-yl, 6-Carboxy-naphth-2-yl, 3-Carboxy-naphth-2-yl, 4-Carboxyphenyl, 1-Carboxy-naphth-2-yl, 5-Hydroxy-naphth-2-yl, 8-Hydroxy-naphth-2-yl, 3-Hydroxy-naphth-2-yl, 6-Hydroxy-naphth-2-yl, 7-Hydroxy-naphth-2-yl, 6-Sulfo-naphth-2-yl, 8-Sulfo-naphth-2-yl, 3-Hydroxy-6-Sulfo-naphth-2-yl, 8-Hydroxy-6-Sulfo-naphth-2-yl, 6-Aminosulfonyl-naphth-2-yl, 7-(2'-Hydroxyphenyl)-aminosulfonyl-naphth-2-yl, Naphth-1-yl, Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-C₁₂ bis C₁₆-Alkyl und n-C₁₂ bis C₁₆-Alkenyl.

Beispiele für Zuckerreste Z sind Ribose, Arabinose, Xylose, Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Glucuronsäure oder Mannuronsäure.

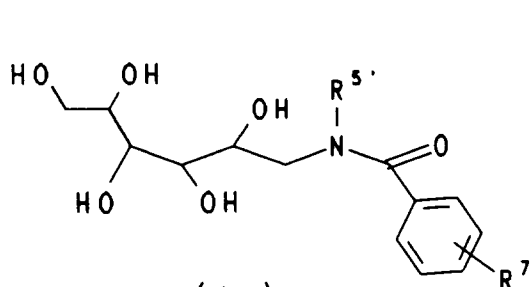
Beispiele für besonders bevorzugte Kohlenhydrat-Verbindungen der Formel (1) sind die Verbindungen der Formeln (1a) bis (1k)



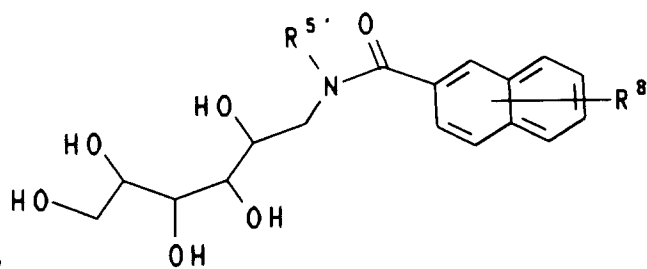
(1 a)



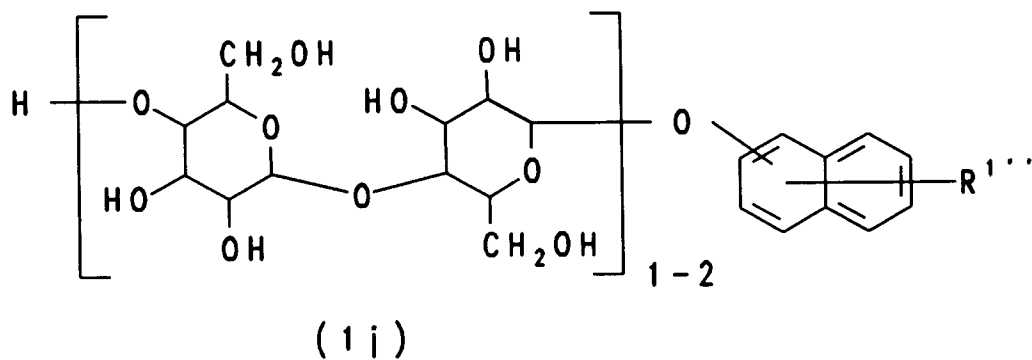
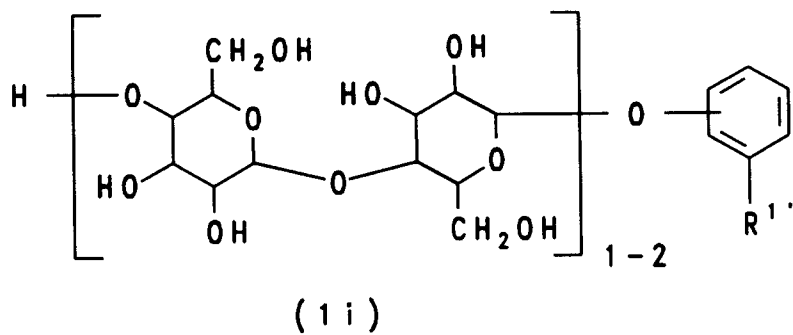
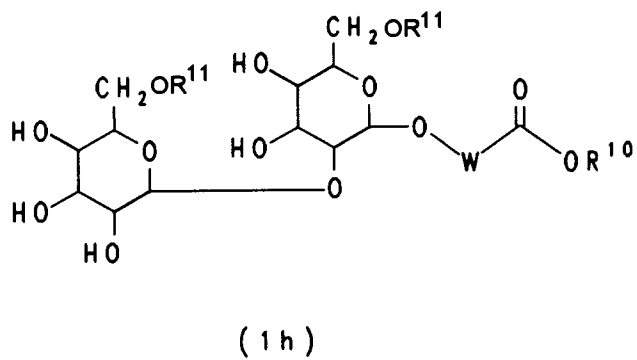
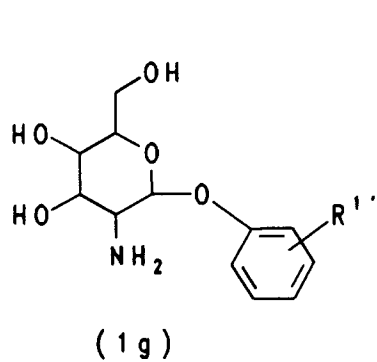
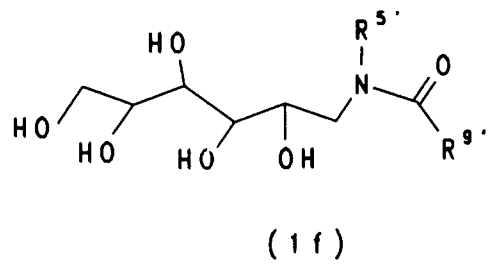
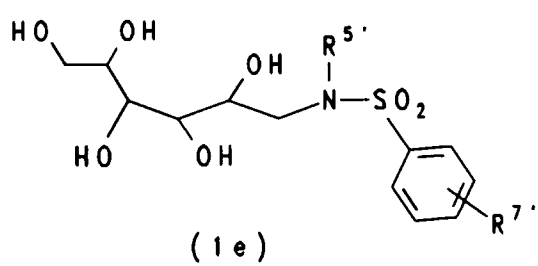
(1 b)

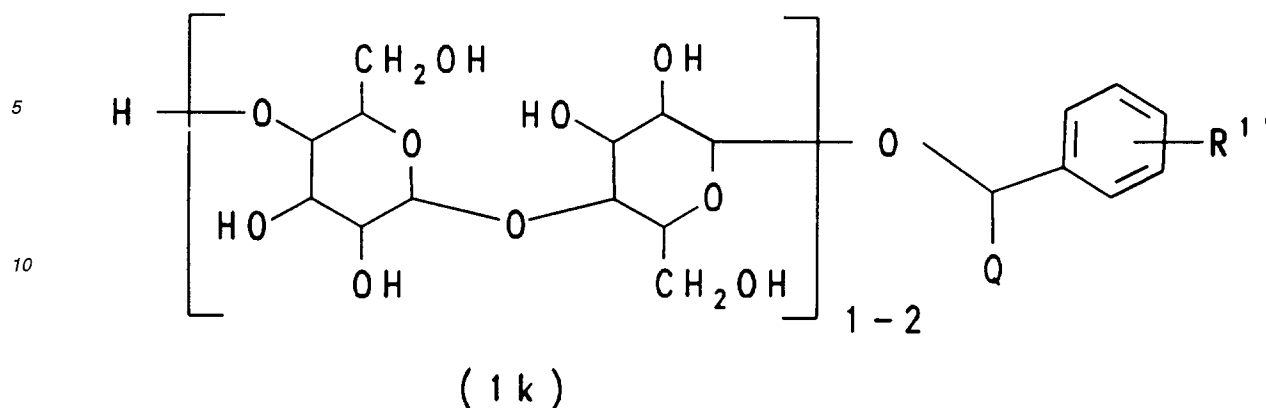


(1 c)



(1 d)





20

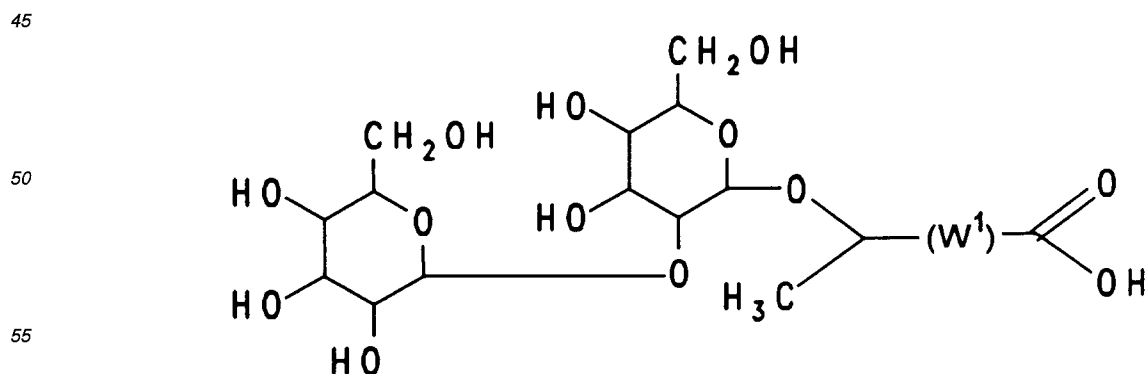
worin

- R^{1'} Wasserstoff, Hydroxy, Carboxy, COOCH₃ oder COOC₂H₅ ist;
- R^{2'} Wasserstoff, Acetyl oder Carboxymethyl ist;
- R^{1''} Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy, wobei R^{1''} und der Pyranosylrest bevorzugt in 2,3- oder 2,6-Position zueinander stehen;
- R^{5'} Wasserstoff oder Methyl ist;
- R^{7'} Hydroxy oder Wasserstoff ist;
- 25 R^{7'} Hydroxy, Methyl oder Wasserstoff ist und bevorzugt in ortho- oder para-Position zu der Sulfonylgruppe steht;
- R^{8'} Hydroxy oder Wasserstoff, wobei R^{8'} und der Saccharylaminocarbonyl-Rest bevorzugt in 2,3- oder 2,6-Position zueinander stehen;
- R^{9'} für C₇-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₁-C₁₇-Alkyl, steht, das 1 bis 3 olefinische Doppelbindungen enthalten kann;
- 30 W für C₁₃-C₁₉-Alkylen, bevorzugt C₁₇-Alkylen, steht, das 1 bis 8 olefinische Doppelbindungen enthalten und/oder verzweigt sein kann;
- R^{10'} für Wasserstoff oder Methyl steht;
- R^{11'} für Wasserstoff oder Acetyl steht; und
- Q Wasserstoff, Cyano oder Carboxy ist.

35 Beispiele für besonders geeignete Kohlenhydrat-Verbindungen der Formel (1) sind

- 2-Hydroxyphenyl- α -D-Galactopyranosid, 2-Hydroxyphenyl- α -D-Glucopyranosid,
 2-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid, 2-Hydroxyphenyl- β -D-Galactopyranosid,
 2-Carboxyphenyl- α -D-Galactopyranosid, 2-Carboxyphenyl- α -D-Glucopyranosid,
 40 2-Carboxyphenyl- β -D-Glucopyranosid, 2-Carboxyphenyl- β -D-Galactopyranosid,
 4-Hydroxyphenyl- α -D-Galactopyranosid, 4-Hydroxyphenyl- α -D-Glucopyranosid,
 4-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid, 4-Hydroxyphenyl- β -D-Galactopyranosid,
 3-Hydroxyphenyl- α -D-Galactopyranosid, 3-Hydroxyphenyl- α -D-Glucopyranosid,
 3-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid, 3-Hydroxyphenyl- β -D-Galactopyranosid,
 45 3,5-Dihydroxyphenyl- α -D-Galactopyranosid,
 3,5-Dihydroxyphenyl- α -D-Glucopyranosid,
 3,5-Dihydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid,
 3,5-Dihydroxyphenyl- β -D-Galactopyranosid, Naphth-2-yl- α -D-Galactopyranosid,
 Naphth-2-yl- α -D-Glucopyranosid, Naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 50 Naphth-2-yl- β -D-Galactopyranosid,
 6'-Carboxymethyl-naphth-2-yl- α -D-Galactopyranosid,
 6'-Carboxymethyl-naphth-2-yl- α -D-Glucopyranosid,
 6'-Carboxymethyl-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 6'-Carboxymethyl-naphth-2-yl- β -D-Galactopyranosid,
 55 Naphth-1-yl- α -D-Galactopyranosid, Naphth-1-yl- α -D-Glucopyranosid,
 Naphth-1-yl- β -D-Glucopyranosid, Naphth-1-yl- β -D-Galactopyranosid,
 3-Carboxy-naphth-2-yl- α -D-Galactopyranosid,
 3-Carboxy-naphth-2-yl- α -D-Glucopyranosid,
 3-Carboxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,

- 3-Carboxy-naphth-2-yl- β -D-Galactopyranosid,
 6-Carboxy-naphth-2-yl- α -D-Galactopyranosid,
 6-Carboxy-naphth-2-yl- α -D-Glucopyranosid,
 6-Carboxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 5 6-Carboxy-naphth-2-yl- β -D-Galactopyranosid,
 1-Carboxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 1-Hydroxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 3-Hydroxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 6-Hydroxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 10 7-Hydroxy-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 6-Aminosulfonyl-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 7-(2'-Carboxyphenyl)-aminosulfonyl-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 8-Sulfo-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid, 6-Sulfo-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 8-Hydroxy-6-sulfo-naphth-2-yl- β -D-Glucopyranosid,
 15 N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-salicylamid,
 N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-salicylamid,
 3-{N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminocarbonyl-2-naphthol,
 3-{N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminocarbonyl-2-naphthol,
 6-{N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminocarbonyl-2-naphthol,
 20 6-{N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminocarbonyl-2-naphthol,
 N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-stearinsäureamid,
 N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-stearinsäureamid,
 N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-ölsäureamid,
 N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-ölsäureamid,
 25 N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-palmitinsäureamid,
 N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-palmitinsäureamid,
 N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 2'-Methoxy-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 30 2'-Methoxy-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 4'-Hydroxy-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 4'-Hydroxy-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-benzamid,
 Phenylsulfonyl-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid,
 Phenylsulfonyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid,
 35 3-{N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminosulfonyl-2-naphthol,
 3-{N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminosulfonyl-2-naphthol,
 6-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminosulfonyl-2-naphthol,
 6-{N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)}-aminosulfonyl-2-naphthol,
 {4'-Methyl-phenyl}-sulfonyl-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid,
 40 {4'-Methyl-phenyl}-sulfonyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid,
 {2'-Methyl-phenyl}-sulfonyl-N-Methyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid,
 {2'-Methy-phenyl}-sulfonyl-N-(D-gluc-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-amid, sowie Sophorose-Lipide und Sophorose-
 Lipid-Gemische, wie beispielsweise



wobei W^1 ein Rest der Formeln $-(CH_2)_{13}-$, $-(CH_2)_{15}-$, $-(CH_2)_6-CH=CH-(CH_2)_7-$ oder $-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2-CH=CH-$

(CH₂)₇- oder eine Kombination davon ist.

Die Verbindungen der Formel (1) und deren Herstellung sind bekannt, beispielsweise aus Pol. J. Chem. (1993), 67(7), 1251; Liebigs Ann. Chemie (1992), 5,485; Tetrahedron Letters (1979), 52, 5051; Carbohydr. Res. (1977), 53, C11; Acta Chem Scand., Ser. B. (1978), B 32, 72; J. Carbohydr. Chem. (1992), 11(6), 761; DE-A-4329093; Stanek, Cerny: "The Monosaccharides", Academic Press, Prag 1963.

Geeignete Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind faserreaktive Farbstoffe aus der Reihe der Monoazo-, Bisazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Metallkomplex-Formazan-Farbstoffe, wie Cu-Formazane, Metallkomplex-Phthalocyanin-Farbstoffe, wie Cu- oder Ni-Phthalocyanin-Farbstoffe, oder Triphendioxazin-Farbstoffe, wie sie beispielsweise aus zahlreichen Patentschriften, Büchern oder Publikationen (z.B. Venkataraman, K.: The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. VI.) bekannt sind.

Von den Monoazofarbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Strukturelemente für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:

15

20

25

30

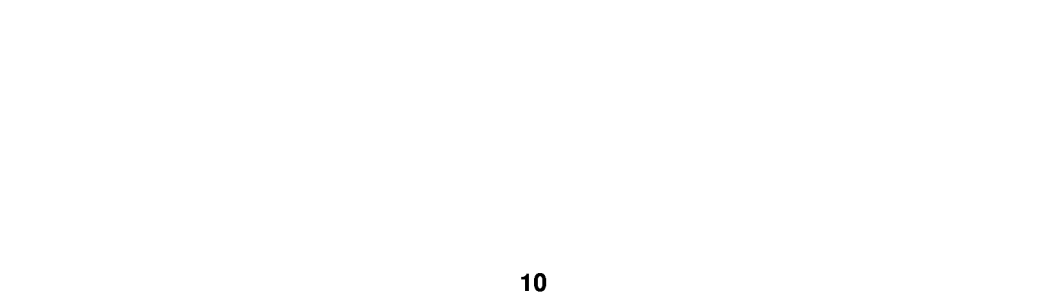
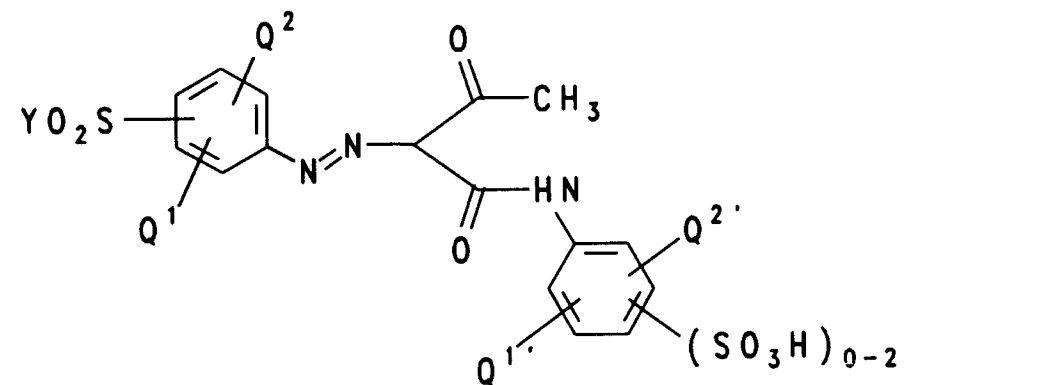
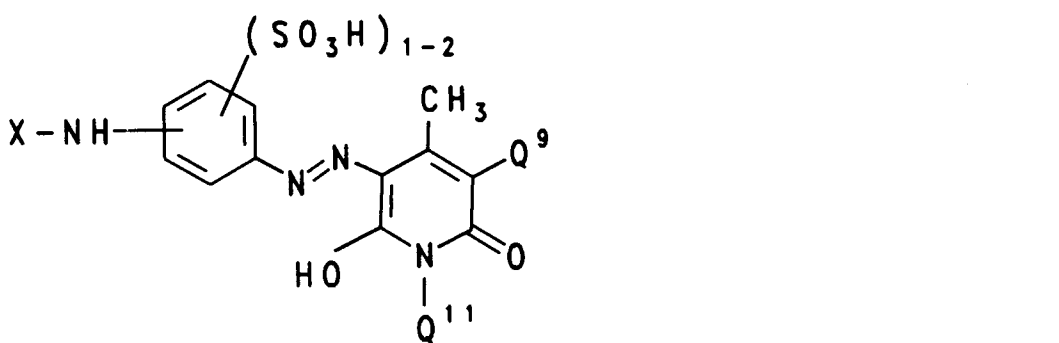
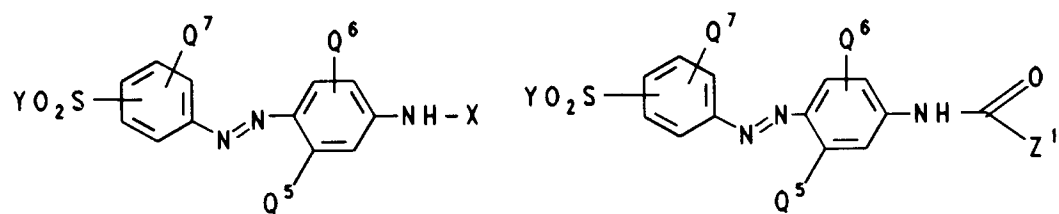
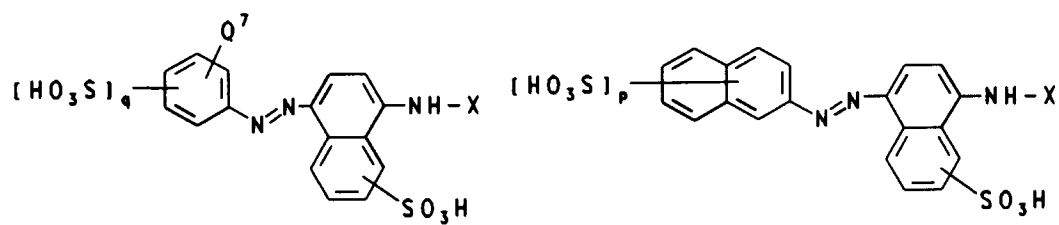
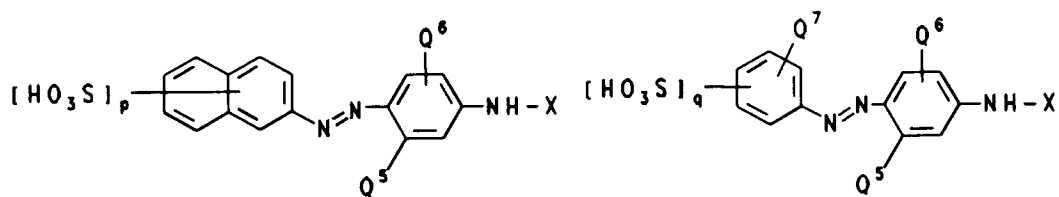
35

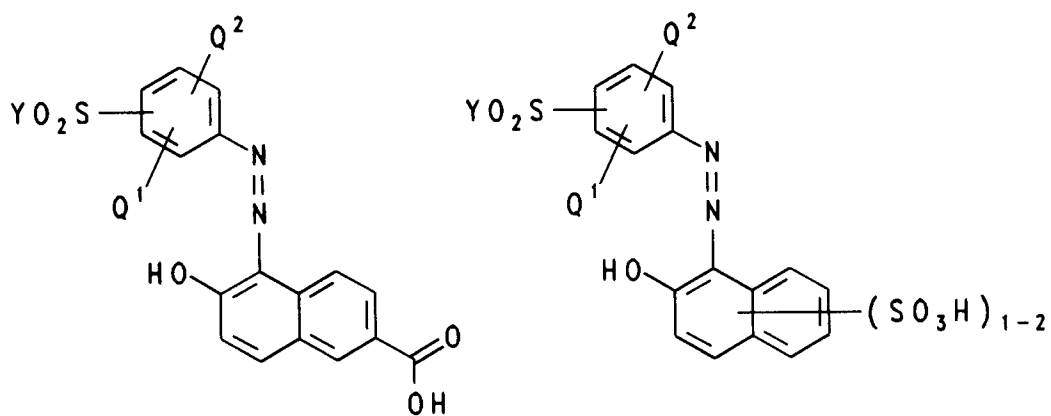
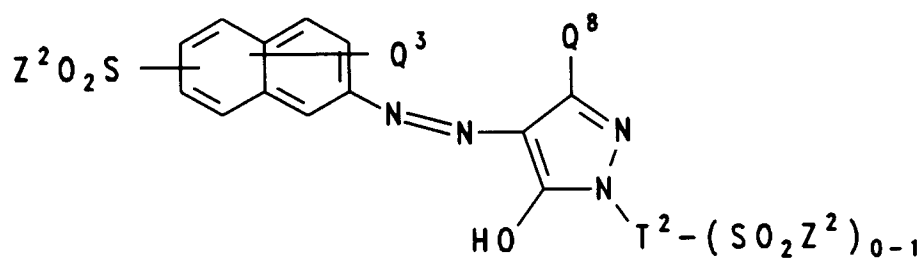
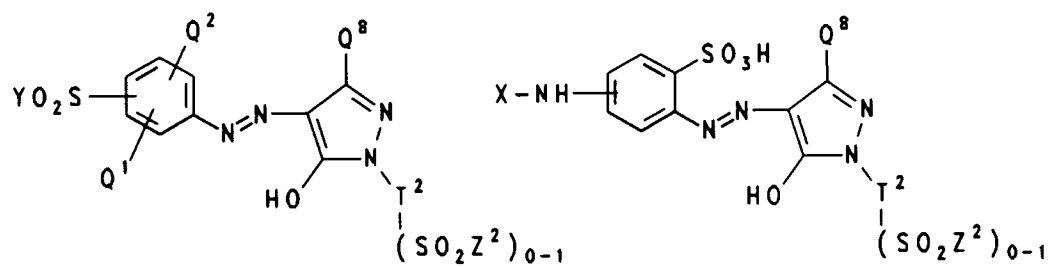
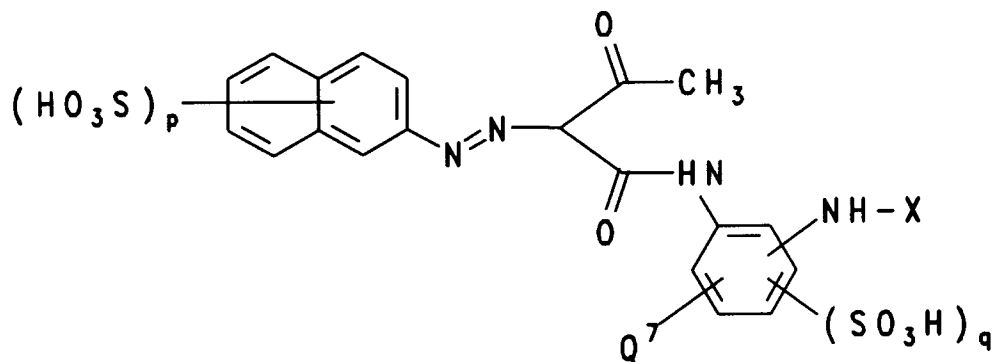
40

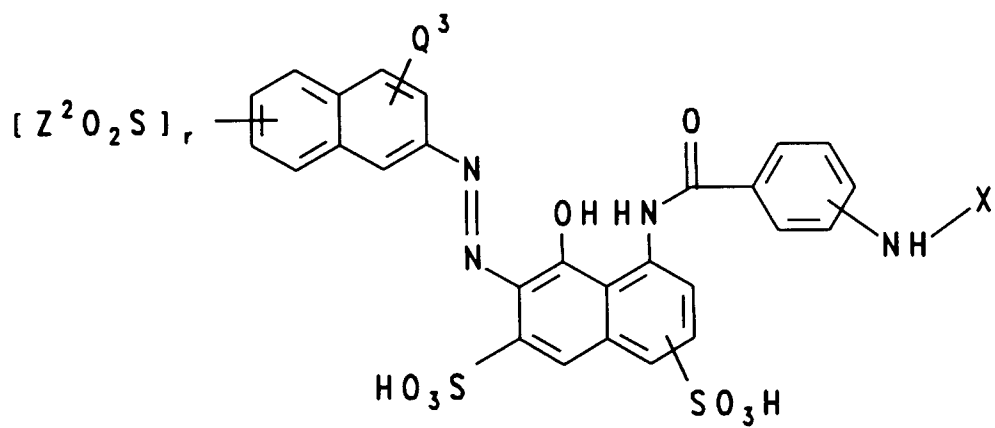
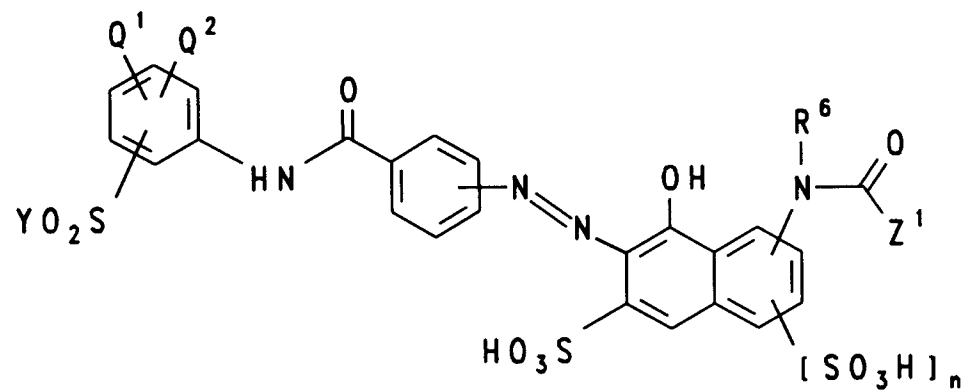
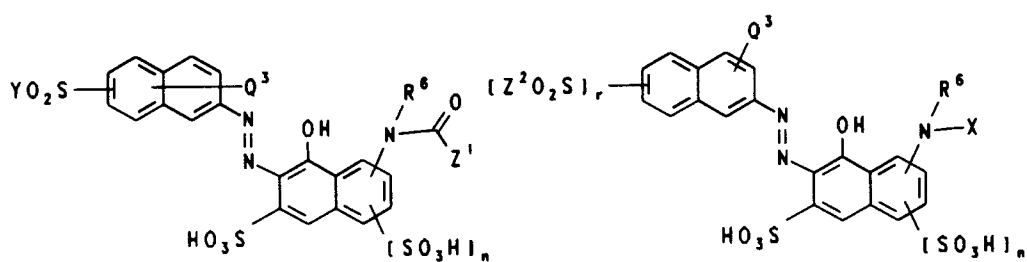
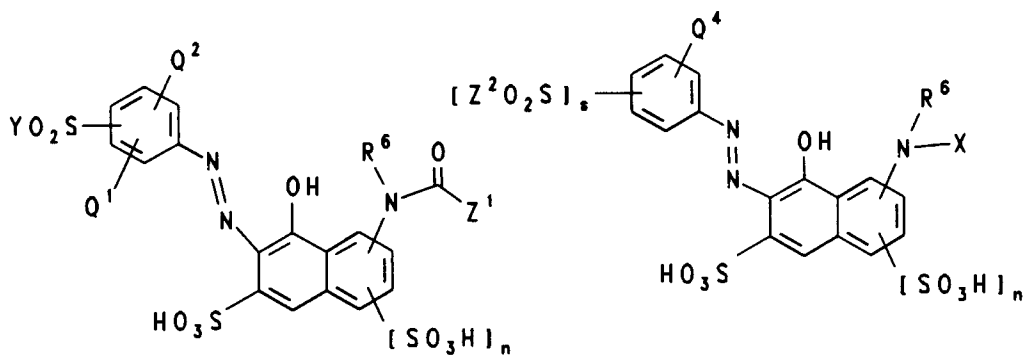
45

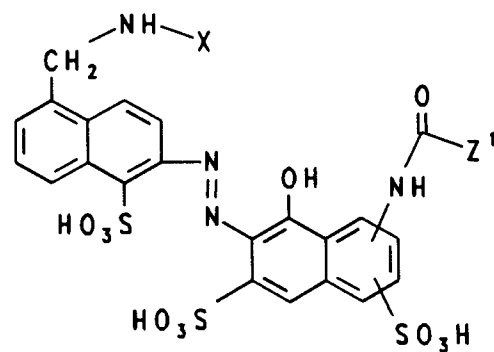
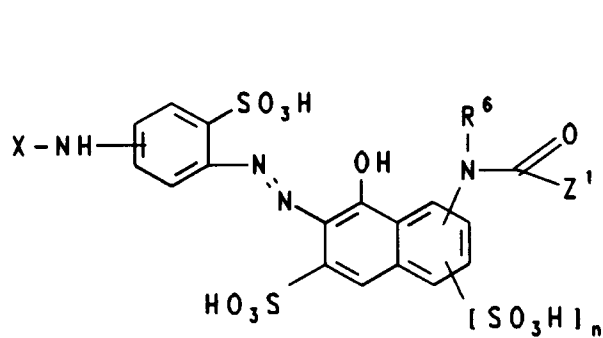
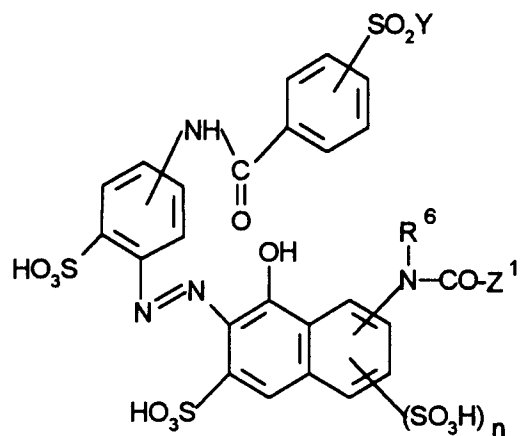
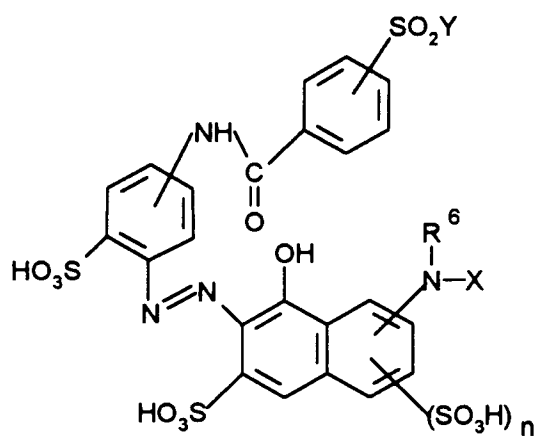
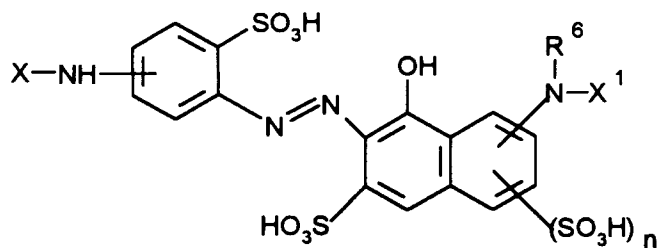
50

55

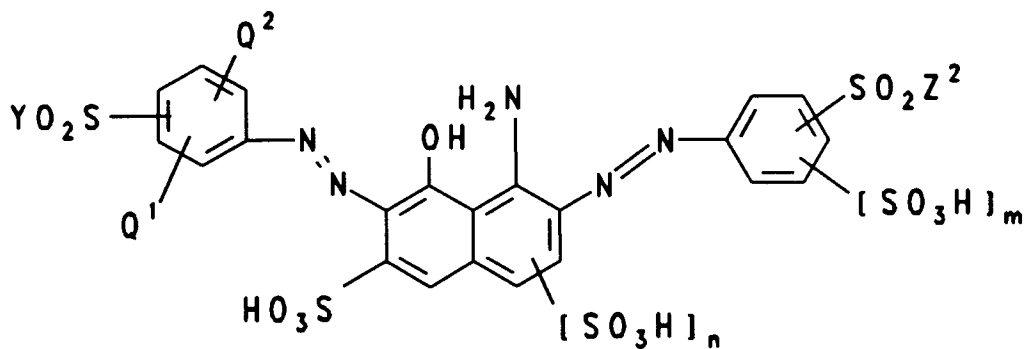


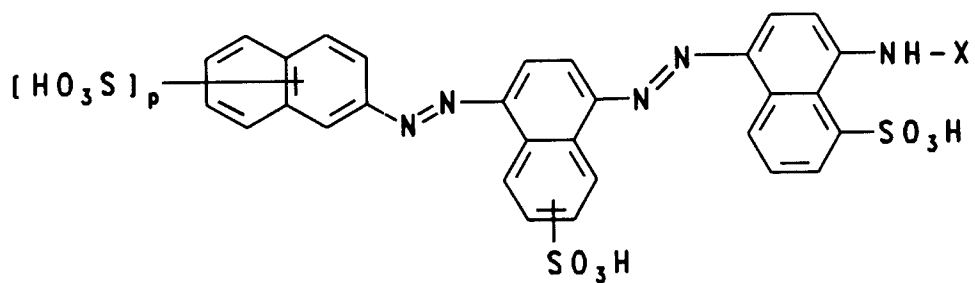
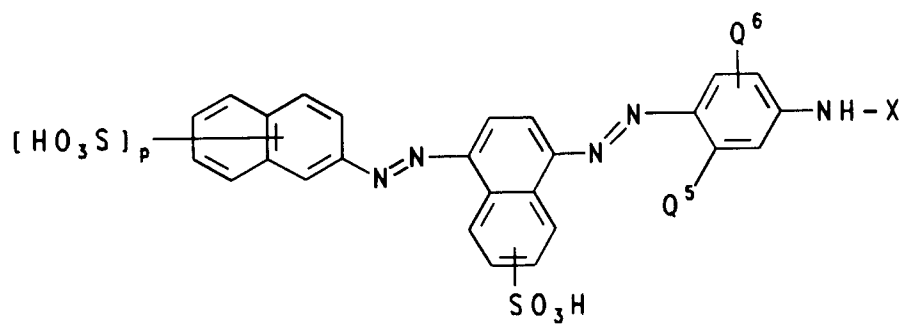
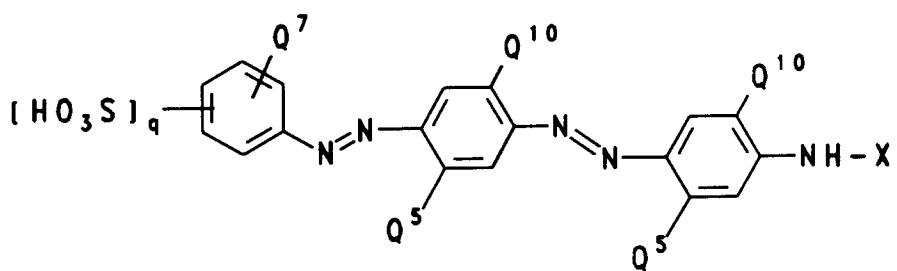
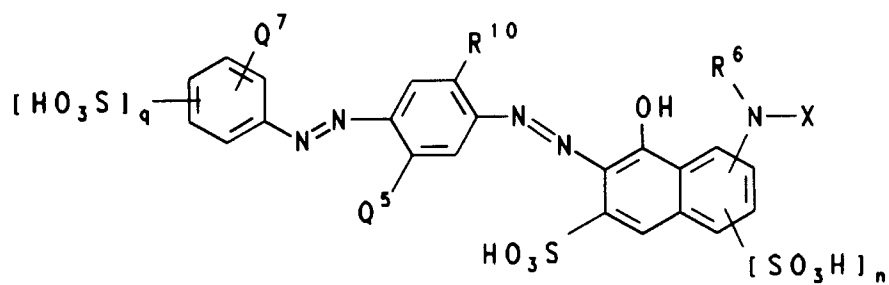
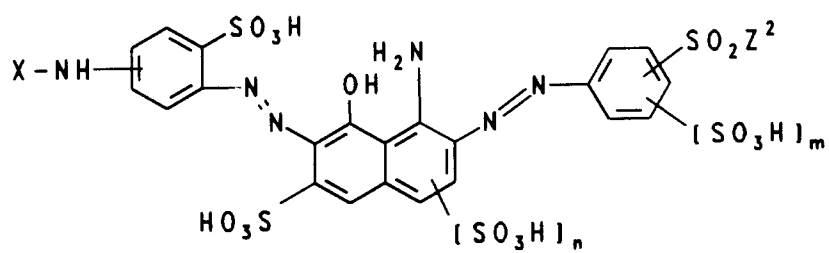


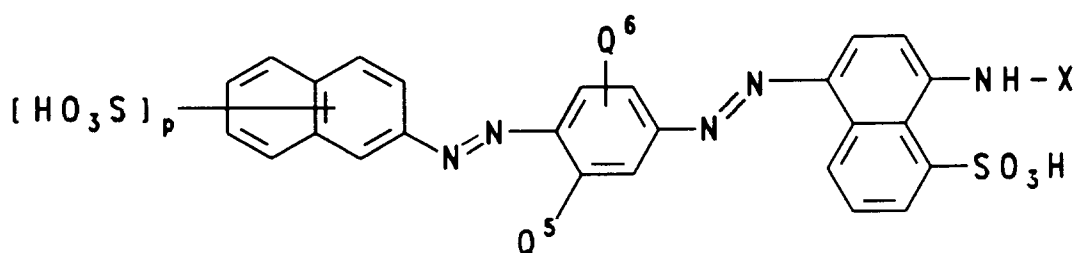
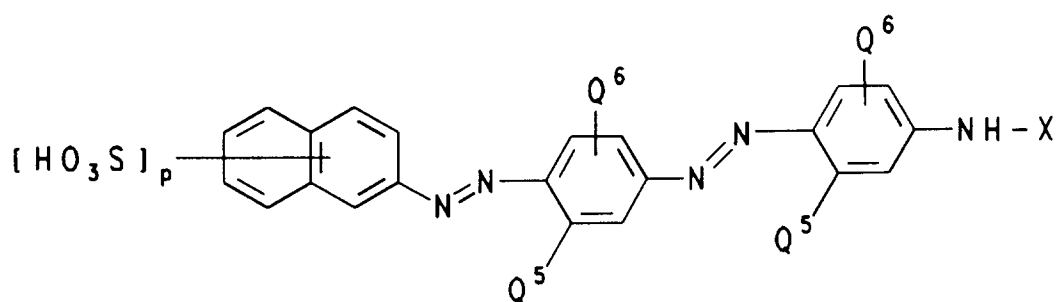
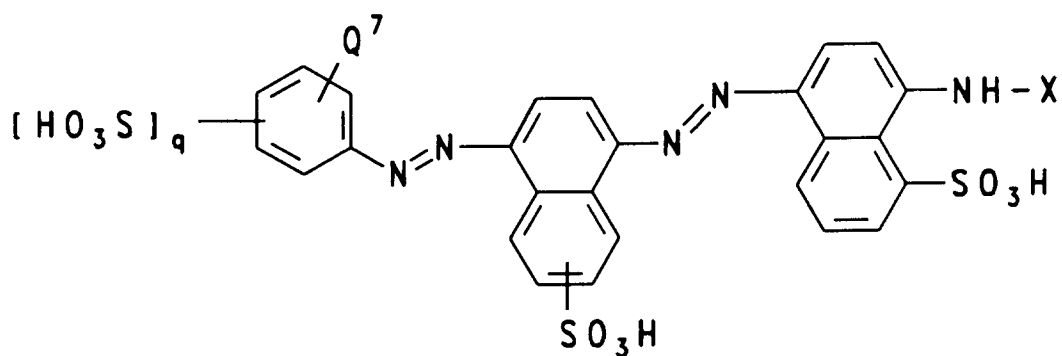




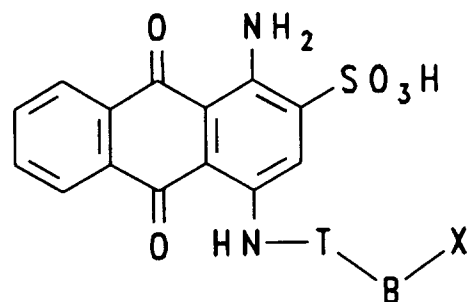
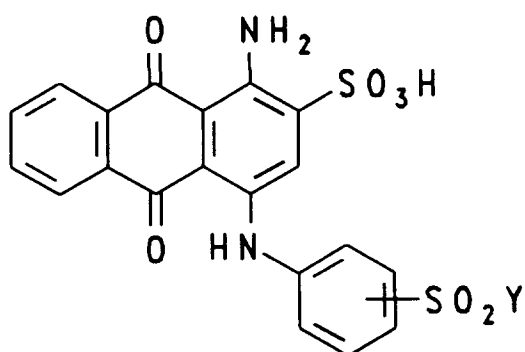
Von den Bisazofarbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:



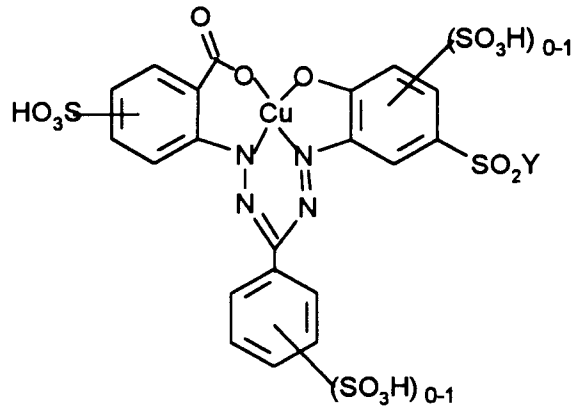
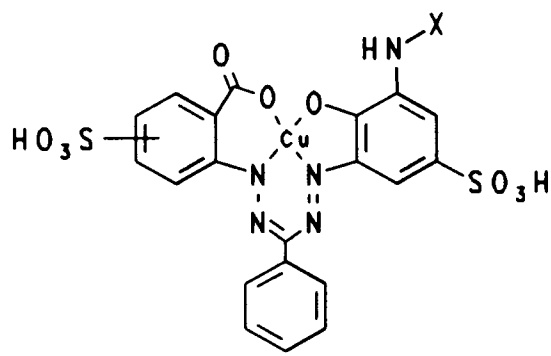




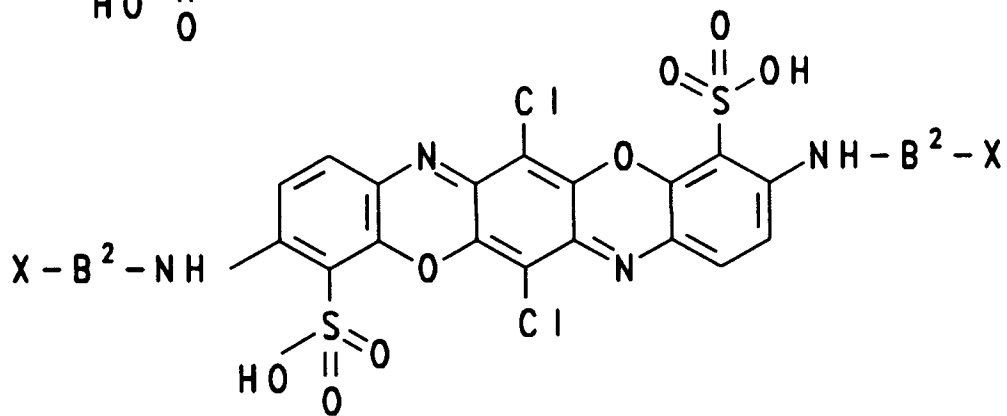
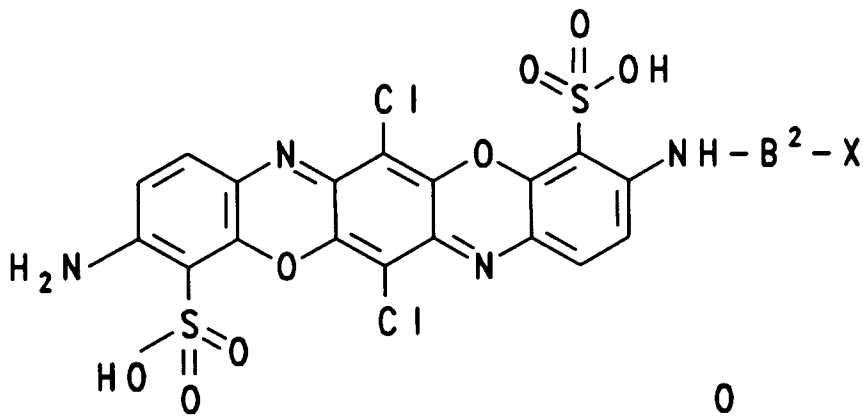
40 Von den Anthrachinonfarbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:

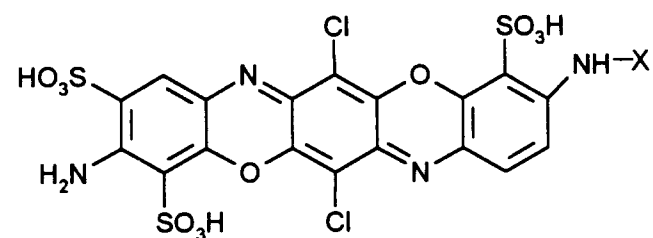
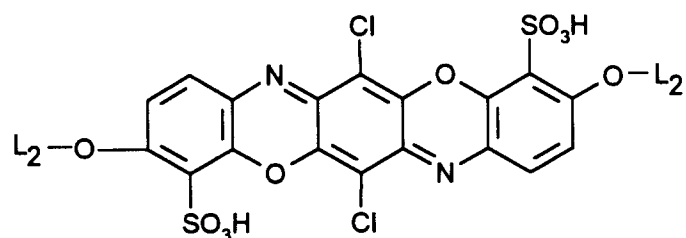
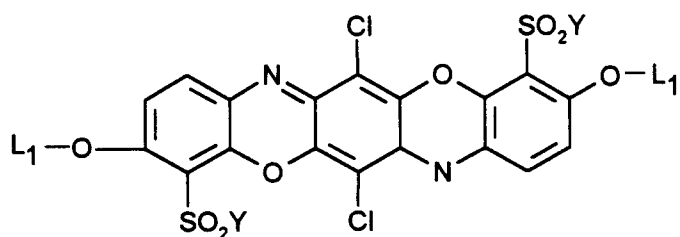
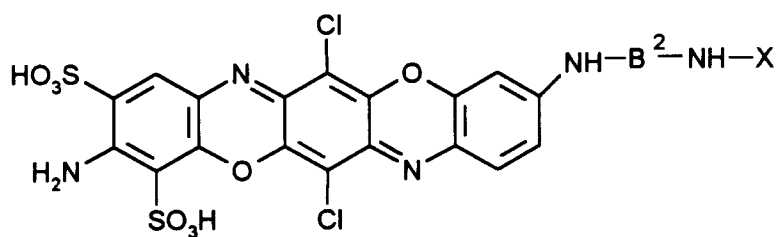
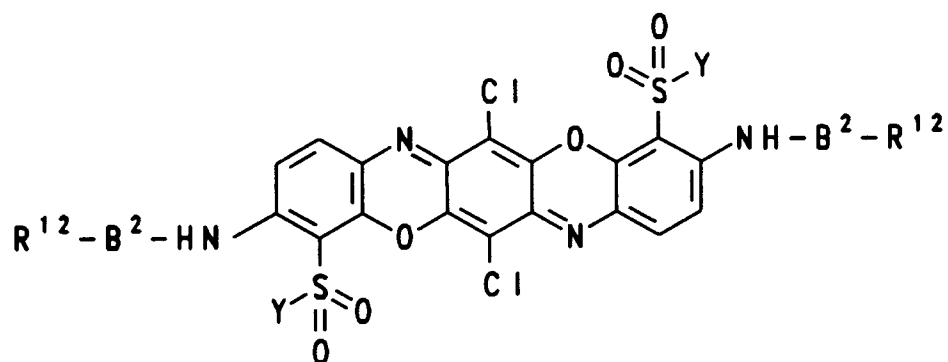


Von den Cu-Formazan-Farbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:



Von den Triphenyldioxazinfarbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:





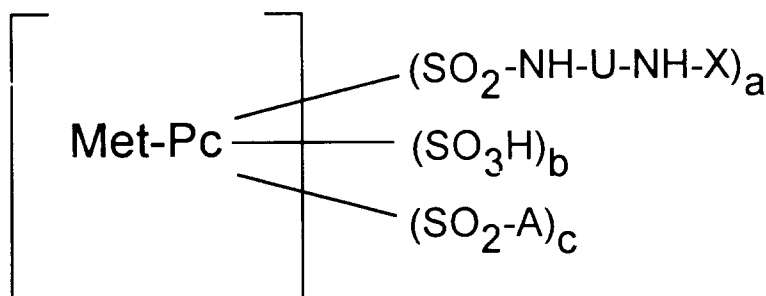
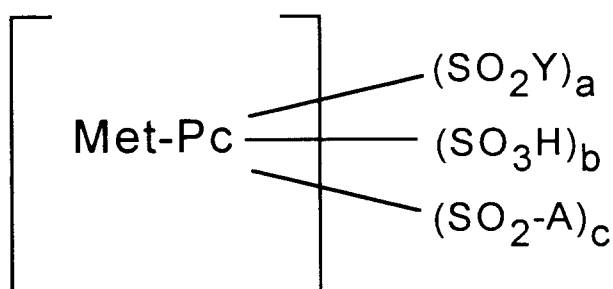
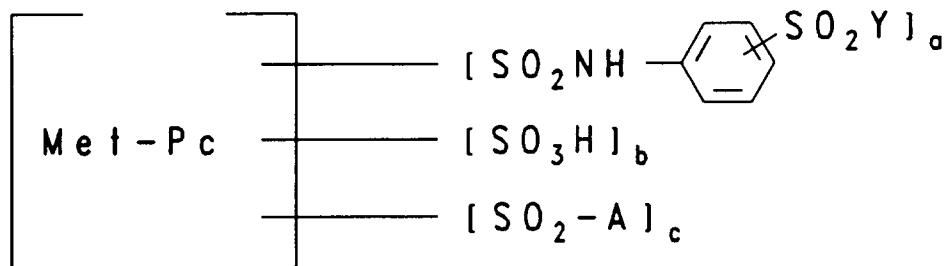
wobei

L₁ C₁-C₆-Alkylen-NH-Z, C₁-C₆-Alkylen-SO₂Y, C₁-C₆-Alkylen-NH-C₁-C₆-alkylen-SO₂Y oder C₁-C₆-Alkylen-O-C₁-C₆-alkylen-SO₂Y und

L₂ C₁-C₆-Alkylen-OSO₃H, C₁-C₆-Alkylen-COOH oder C₁-C₆-Alkylen-SO₃H bedeuten.

Besonders bevorzugte Alkylreste sind Ethylen und Propylen.

Von den Phthalocyanin-Farbstoffen sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen für die beschriebene Applikationstechnik besonders geeignet:



Die Variablen in den vorstehend angegebenen Formeln bedeuten:

- Y ist Vinyl oder bedeutet ein Ethyl, das in β -Position durch einen unter alkalischen Bedingungen eliminierbaren Substituenten substituiert ist;
- R^6 ist Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff;
- Q^1 ist Methoxy, Methyl oder Wasserstoff, bevorzugt Wasserstoff;
- Q^2 ist Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen, bevorzugt Wasserstoff, oder O-Cu, wobei in diesem Fall die Azobrücke und die Hydroxygruppe der Kupplungskomponente ebenfalls mit Cu komplexieren;
- $Q^{1'}$ hat eine der Bedeutungen von Q^1 ;
- $Q^{2'}$ hat eine der Bedeutungen von Q^2 ;
- Q^3 ist Wasserstoff oder Sulfo;
- Q^4 ist Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Methyl, Carboxy oder Sulfo, bevorzugt Wasserstoff;
- Q^5 ist Methyl, Methoxy, Amino, Ureido, Acetylamino;
- Q^6 ist Wasserstoff, Sulfo, Methyl oder Methoxy;
- Q^7 ist Wasserstoff, Methyl oder Methoxy;
- Q^8 ist Methyl oder Carboxy;
- Q^9 ist Wasserstoff, Cyano, Aminocarbonyl oder Sulfomethyl;
- Q^{10} ist Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Hydroxy oder O-Cu, wobei in diesem Fall die Azobrücke und die Hydroxy-

gruppe der Kupplungskomponente ebenfalls mit Cu komplexieren;

Q¹¹

ist Methyl, Ethyl oder β -Sulfoethyl;

T²

ist Phenylen oder Naphthylen, bevorzugt 1,4-Phenylen, das durch 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Sulfo oder Carboxy substituiert sein kann;

5

Z¹

ist Methyl, Ethyl oder Phenyl;

Z²

ist Hydroxy oder hat dieselbe Bedeutung wie Y;

n

ist 0 oder 1;

m

ist 0 oder 1, bevorzugt 0;

r

ist 0 oder 1, bevorzugt 1;

10

s

ist 0 oder 1, bevorzugt 1;

p

ist 1 bis 3;

q

ist 1 bis 2;

T

ist Phenylen, das durch 1 bis 3 Methylgruppen sowie 1 bis 2 Sulfogruppen substituiert sein kann, wobei insgesamt 3 Substituenten möglich sind;

15

B

ist ein Brückenglied -S-, -O- oder -NH-;

B²

ist eine direkte Bindung oder ein Brückenglied aus der Reihe -(CH₂)₂-NH-, -(CH₂)₃-NH-, -(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O- oder Aminophenylen, wobei der Phenylrest bevorzugt mit einer Sulfogruppe substituiert ist;

R¹²

ist Sulfo oder der Rest einer gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylcarbonylverbindung, bevorzugt β -Carboxyethyl-carbonyl;

20

Met

ist ein Metallatom, bevorzugt Cu oder Ni;

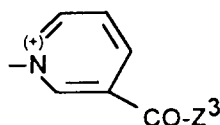
Pc

ist der Rest eines Phthalocyanins;

A

ist Amino oder

25



30

worin Z³ OH oder NH₂ ist;

a

ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 0,5 bis 2,5, bevorzugt 1,0 bis 1,9;

b

ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 1,5 bis 2,5;

c

ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 2, bevorzugt 0 bis 1,

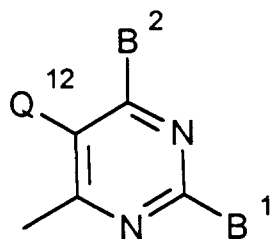
35

wobei die Summe a+b+c eine Zahl zwischen 3 und 4,5, bevorzugt 3,1 und 3,7, ist;

X

ist ein heterocyclischer faserreaktiver Rest, bevorzugt aus der Reihe der Chinoxaline, Triazine und Pyrimidine, vorzugsweise ein Pyrimidin der Formel

40

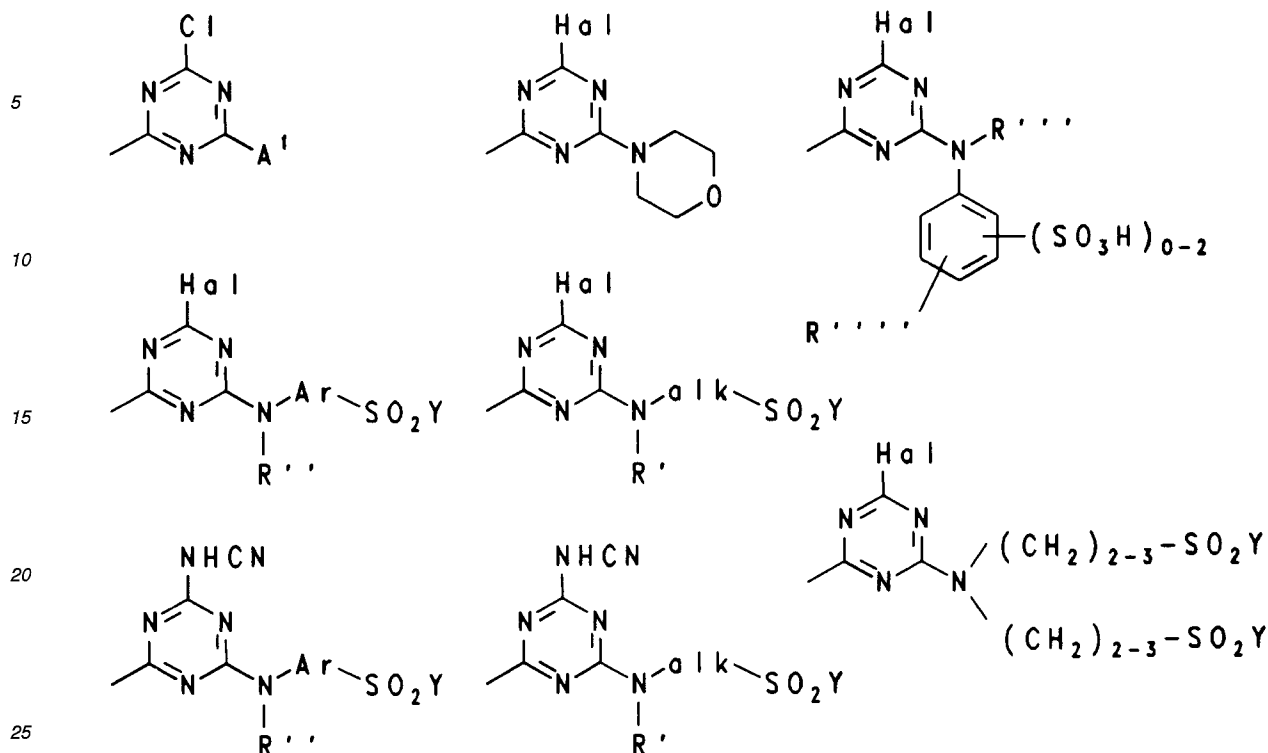


45

50

worin B¹ die Bedeutung -SO₂CH₃, Cl oder F; B² die Bedeutung CH₃, Cl oder F haben und mindestens einer der Reste B¹ und B² F oder Cl bedeuten; und Q¹² für Wasserstoff, Chlor, Fluor oder Cyano steht; oder vorzugsweise ein Triazin der Formeln

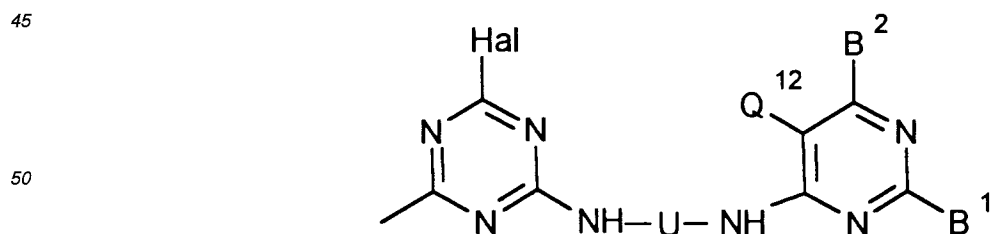
55



30
worin

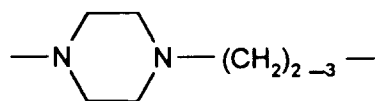
- Y eine der obengenannten Bedeutungen hat und
 Hal Chlor oder Fluor ist;
 35 A¹ Amino oder Chlor ist;
 alk für 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen oder für -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- steht;
 Ar für 1,3- oder 1,4-Phylen steht, das durch Methoxy substituiert sein kann;
 R' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht;
 R'' für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Wasserstoff, steht;
 40 R''' für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Wasserstoff, steht; und
 R'''' für Wasserstoff, Chlor oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff, steht;

oder X steht für einen Rest der Formel



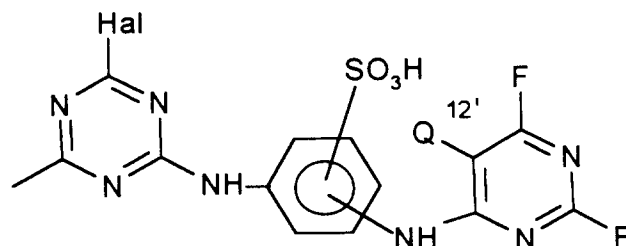
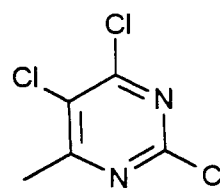
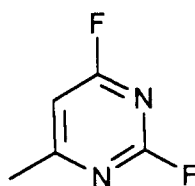
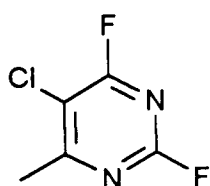
55 worin Hal, Q¹², B¹ und B² wie vorstehend definiert sind und

U C₁-C₆-Alkylen; C₆-Arylen, das durch 1 oder 2 der Reste Sulfo, Carboxy, Methyl und/oder Methoxy substituiert sein kann,



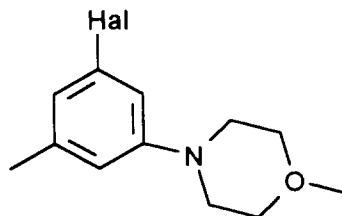
bedeutet.

Von den Pyrimidinverbindungen sind besonders bevorzugt:



worin $Q^{12'}$ Wasserstoff oder Chlor ist.

X^1 hat eine der Bedeutungen von X und ist bevorzugt ein Triazinrest oder ein Rest der Formel



Beispiele für besonders geeignete faserreaktive Farbstoffe sind

7-(4'- β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-2-acetylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-(4'- β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-3-acetylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-(4'- β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-1-acetylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
 7-(4'- β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-1-acetylamino-4,6-disulfo-naphthalin,

7-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-2-benzoylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-3-benzoylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-1-benzoylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
 7-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-8-Hydroxy-1-benzoylamino-4,6-disulfo-naphthalin,
 5 7-[6'-β-Sulfatoethylsulfonyl-1-sulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-1-acetylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
 7-[6'-β-Sulfatoethylsulfonyl-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-acetylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[8'-β-Sulfatoethylsulfonyl-6'-sulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-acetylamino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[8'-β-Sulfatoethylsulfonyl-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-acetylamino-6-sulfo-naphthalin;
 2,7-Bis-[(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo]-8-Hydroxy-1-amino-3,6-disulfo-naphthalin,
 10 2,7-Bis-[(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo]-8-Hydroxy-1-amino-4,6-disulfo-naphthalin,
 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-(4"-Sulfophenylazo)-8-Hydroxy-1-amino-3,6-disulfo-naphthalin,
 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-(2",5"-Disulfophenylazo)-8-Hydroxy-1-amino-3,6-disulfo-naphthalin,
 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-(4"-β-Sulfatoethylsulfonyl-2",5"-dimethoxy-phenyl-azo)-8-Hydroxy-1-amino-
 3,6-disulfo-naphthalin,
 15 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-(4"-β-Sulfatoethylsulfonyl-2"-methoxy-5"-methyl-phenyl-azo)-8-Hydroxy-1-
 amino-3,6-disulfo-naphthalin,
 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-[5"-(5"-chlor-2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl)-amino-2"-sulfo-phenyl-azo]-8-
 Hydroxy-1-amino-3,6-disulfo-naphthalin,
 2-(4'-β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylazo-7-[5"-(2"-chlor-4"-amino-triazin-6"-yl)-amino-2"-sulfo-phenyl-azo]-8-Hydroxy-
 20 1-amino-3,6-disulfo-naphthalin;
 7-[1',5"-Disulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-[5"-chlor-2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[4',8"-Disulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-[5"-chlor-2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[5"-chlor-2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methyl-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[5"-chlor-2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 25 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2",4",5"-trichlor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2",4"-difluor-pyrimidin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1',5"-Disulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-chlor-4"-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[4',8"-Disulfo-naphth-2'-yl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-chlor-4"-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-chlor-4"-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 30 7-[1'-Sulfo-4'-methyl-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-chlor-4"-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin;
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-morpholino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-phenylamino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(2"-methylphenyl)-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-
 naphthalin,
 35 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(N-ethyl-phenyl)-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naph-
 thalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(N-methyl-phenyl)-amino-triazin-6"-yl]-amino-6-sulfo-naph-
 thalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(3"-β-sulfatoethylsulfonyl-propyl)-amino-triazin-6"-yl]-
 40 amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(N-phenyl-3"-β-sulfatoethyl-sulfonyl-propyl)-amino-triazin-
 6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin,
 7-[1'-Sulfo-4'-methoxy-phenyl]azo-8-Hydroxy-3-[2"-fluor-4"-(N-phenyl-2"-β-sulfatoethyl-sulfonyl-ethyl)-amino-triazin-
 6"-yl]-amino-6-sulfo-naphthalin;
 45 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-β-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino-anthrachinon,
 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-vinylsulfonyl)-phenylamino-anthrachinon,
 1-Amino-2-sulfo-4-(4'-β-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino-anthrachinon,
 1-Amino-2-sulfo-4-(4'-vinylsulfonyl)-phenylamino-anthrachinon;
 3,10-Bis-[2'-[(β-Carboxyethyl)carbonyl-amino]-ethyl-amino]-9,13-dichlor-4,11-bis(β-sulfato-ethylsulfonyl)-triphen-
 50 dioxazin,
 3,10-Bis-[β-sulfatoethyl-amino]-9,13-dichlor-4,11-bis(β-sulfato-ethylsulfonyl)-triphendioxazin,
 3,10-Bis-[3'-[2"-fluor-4"-(2",5"-disulfophenyl)amino-triazin-6"-yl]-amino-propyl-amino]-9,13-dichlor-4,11-disulfo-tri-
 phendioxazin,
 3,10-Bis-[2'-[2"-chlor-4"-(2",5"-disulfophenyl)amino-triazin-6"-yl]-amino-ethyl-amino]-9,13-dichlor-4,11-disulfo-tri-
 55 phendioxazin,
 3-Amino-10-[[2'-chlor-4"-(2",5"-disulfophenyl)amino-triazin-6"-yl]-amino-9,13-dichlor-4,11-disulfo-triphendioxazin,
 3-Amino-10-[[2'-chlor-4"-(N-phenyl-3"-β-sulfatoethyl-sulfonyl-propyl)-amino-triazin-6"-yl]-a amino-9,13-dichlor-4,11-
 disulfo-triphendioxazin,
 3-Amino-10-[[2'-chlor-4"-(2",5"-disulfophenyl)-amino-triazin-6"-yl]-amino-9,13-dichlor-4,11-disulfo-triphendioxazin, und

3-Amino-10-[[2'-chlor-4'-(3''-sulfophenyl)-amino-triazin-6'-yl]]-amino-9,13-dichlor-4,11-disulfo-triphenyldioxazin.

Geeignete Fasermaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, die Hydroxy-, Amino-, Carbonamid- und/oder Mercaptogruppen enthalten, wie Cellulosefasern aus der Reihe der nativen Cellulose, wie Baumwolle verschiedenster Provenienz, Jute, Ramie, Regeneratfasern wie Viskose oder chemisch modifizierte Cellulose, wie durch Aminogruppen bzw. kationische Gruppen modifizierte Cellulose, oder Polyamidfasern, wie synthetische Polyamide aus der Reihe Polyamid-6, Polyamid-6,6, oder Proteinfasern wie Wolle oder Seide, Mischungen der genannten Faserarten, sowie Mischungen aus Cellulose mit Polyester wie Polyethylenterephthalat/Baumwolle-Mischungen, wobei die Applikation der genannten Hilfsmittel auf cellulosehaltigen Fasermaterialien besonders bevorzugt ist.

Die genannten Kohlenhydrat-Verbindungen eignen sich besonders zum Einsatz in Klotz-Färbeverfahren wie dem Klotz-Kaltverweil-Verfahren oder Kontinue-Färbeverfahren und Textildruckverfahren, wie dem Einphasendruck oder dem Ätzedruck oder dem Ink-Jet-Verfahren.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine Farbstoff und Alkali enthaltende alkalische Klotzflotte gleichzeitig appliziert wird. Weiterhin sind solche Verfahren besonders bevorzugt, in welchen sehr hohe Farbstoffkonzentrationen, beispielsweise 2 bis 10 Gew.-% Farbstoff, bezogen auf die Färbeflotte, oder Farbstoffe mit limitierter Löslichkeit (weniger als 100g/l) ohne Hilfsmittel unter den Anwendungsbedingungen appliziert werden.

In besonderen Fällen sind die genannten Kohlenhydrat-Verbindungen auch als Hilfsmittel für Ausziehfärbungen geeignet, und zwar für den Fall, daß die eingesetzten Farbstoffe schlechte Löslichkeiten unter den Anwendungsbedingungen einer alkalischen Salzflotte, beispielsweise nur 0,3 bis 1 Gew.-% Farbstoff, bezogen auf die Färbeflotte, besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Farbstoffzubereitung, enthaltend einen oder mehrere faserreaktive Farbstoffe und eine oder mehrere Kohlenhydratverbindungen der allgemeinen Formel (1).

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen ist eine Klotzflotte, bestehend im wesentlichen aus 0,5 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes, 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 1,6 Gew.-%, einer der vorstehend definierten Kohlenhydratverbindungen, Alkali, wie Natronlauge, Natriumcarbonat oder Wasserglas und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt.

Beispielsweise besteht eine Klotzflotte aus 5 bis 100 Teilen/l Reaktivfarbstoff, 5 bis 40 cm³/l Natriumhydroxid 32,5%ig (38 °Be) oder 5 bis 20 Teilen/l Natriumcarbonat und 2 bis 20 Teilen/l, bevorzugt 4 bis 16 Teilen/l, einer Kohlenhydrat-Verbindung der genannten Art und gegebenenfalls weiteren Hilfsmittel, 0 bis 130 Teilen/l, bevorzugt 0 bis 50 Teilen/l, Wasserglas (37 bis 60 °Be), und hydrotropen Hilfsmitteln wie 0 bis 50 g/l, bevorzugt 0 g/l, Harnstoff und/oder Dispergiermitteln wie beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd.

Die Klotzflotte wird in der üblichen Weise auf das Gewebe aufklotzt, wobei die Flotte mittels Foulardchassis über ein horizontal angeordnetes Walzenpaar appliziert wird und dabei die Abquetschrate so eingestellt wird, daß eine Flottenaufnahme von 40 bis 120 %, bevorzugt 50 bis 90 % für Baumwolle bzw. 80 bis 100 % für Viskose, erreicht wird, und man anschließend fixiert. Die Fixierung kann durch Kaltverweilen des luftdicht aufgedockten Gewebes innert 2 bis 48 Stunden, bevorzugt 3 bis 26 Stunden, bei 20 bis 35°C oder durch Dämpfen des zwischengetrockneten Gewebes innert 1 bis 10 Minuten bei 90 bis 150°C oder durch Dämpfen des nassen, geklotzten Gewebes innert 30 Sekunden bis 3 Minuten bei 90 bis 120°C in einem für die beschriebenen Applikationsverfahren praxisüblichen Dämpfer erfolgen und anschließend in der üblichen Weise nachbehandelt wie gespült und gegebenenfalls in Gegenwart von Tensiden gewaschen werden.

Im Klotz-Kurzverweil-Verfahren wird häufig die Klotzflottenhaltbarkeit durch die Applikation von Wasserglas verbessert, jedoch hat diese Technik gewisse Nachteile, wie z.B. Ablagerung und Verkrustungen von Kieselsäure auf Foulardwalzen oder Maschinenteilen (Textilpraxis Int. 39 (1984), 63; ibid. 153, 262, 269). Mit der erfindungsgemäßen Applikation der genannten Kohlenhydratverbindungen kann mit reduzierter Menge oder ganz ohne Wasserglas gefärbt werden, womit die Klotzflottenhaltbarkeit ohne die genannten Nachteile verbessert wird.

Die Problematik der Foulardfärberei von Reaktivfarbstoffen besteht unter anderem in der Haltbarkeit der alkalischen Klotzflotten, was sich durch Ausfällung im Foulard oder durch verringerte coloristische Farbstärke bemerkbar macht. Der Effekt der verringerten Farbstärke ist bedingt durch Hydrolyse des Reaktivfarbstoffs, was jedem Fachmann bekannt ist.

Überraschenderweise wurde nun aber gefunden, daß der Farbstärkeverlust bei Verwendung der genannten Hilfsmittel reduziert ist, was einen erheblichen Vorteil in Bezug auf Prozeßsicherheit und Wirtschaftlichkeit mit sich bringt. Bei Farbstoffen aus der Reihe der Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe, wie insbesondere der Cu- und Ni-Phthalocyanine, ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. In einzelnen Fällen, beispielsweise bei Verwendung von Hilfsmitteln der Formel (1f), wird überraschenderweise sogar eine Erhöhung der coloristischen Farbstärke nach einer Klotzflottenverweil- oder Standzeit im Bereich von 5 bis 20 min beobachtet.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitung ist eine Druckpaste, bestehend im wesentlichen aus 0,5 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes, 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 1,6 Gew.-%, einer der vorstehend definierten Kohlenhydratverbindungen und weiteren üblichen Hilfsmitteln wie insbesondere Verdickungsmitteln und Zusatzstoffen, wie nitrobenzolsulfosaures

Natrium und/oder Enthärtungsmitteln, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt.

Beispielsweise wird für ein Druckverfahren von Cellulosegewebe eine Druckpaste verwendet, die 5 bis 100 Teile Reaktivfarbstoff, 200 bis 300 Teile Wasser, 400 bis 500 Teile einer Natriumalginatverdickung, 4 bis 30 Teile Alkali als Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat und 2 bis 20 Teile einer Kohlenhydrat-Verbindung der genannten Art und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie 10 Teile nitrobenzolsulfosaures Natrium enthält. Diese Druckpaste wird in üblicher Weise auf das Gewebe aufgedruckt, anschließend innert 3 bis 15 Minuten bei 90 bis 155°C in einem Dämpfer fixiert, wobei der Dämpfer beispielsweise ein Hängeschleifendämpfer, ein Kontinuedämpfer oder ein Sterndämpfer sein kann, und anschließend in der üblichen Weise nachbehandelt, z.B. gespült und gegebenenfalls in Gegenwart von Tensiden gewaschen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitung ist eine verbesserte Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus 4 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, einer der vorstehend definierten Kohlenhydratverbindungen und weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt.

Für einen Ink-Jet-Druck enthält die applizierte Tinte beispielsweise 4 bis 10 Gew.-% Reaktivfarbstoff, 1 bis 10 Gew.-% einer Kohlenhydrat-Verbindung der Formel (1), 5 bis 10 Gew.-% einer die Eintrocknung verhindernden Substanz, wie ein Polyglykolether, und gegebenenfalls ein fungizides Mittel sowie 70 bis 90 Gew.-% Wasser. Durch die Applikation der genannten Kohlenhydrat-Verbindungen kann die Lagerstabilität der Ink-Jet-Tinten vorteilhafterweise verbessert werden.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Farbstoffzubereitungen, welche die genannten Kohlenhydrat-Verbindungen enthalten, und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Zubereitung im wesentlichen aus 20 bis 70 Gew.-% Farbstoff, 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, der Kohlenhydrat-Verbindung, 10 bis 60 Gew.-% Salz und üblichen Stellmitteln sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln, wie beispielsweise Entstaubungsmittel, Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und/oder kondensierte Phosphate, besteht. Die Farbstoffzubereitungen können in einem üblichen Mischer und/oder Zerkleinerungsgerät wie einer Mühle oder durch Sprühtrocknung der die Substanzen enthaltenden wäßrigen Lösungen hergestellt werden.

Ebenfalls bemerkenswert ist, daß der Farbstoff bei der Verwendung bestimmter Kohlenhydrat-Verbindungen als Hilfsmittel in der Klotzflotte kalt gelöst werden kann, was gegenüber dem üblichen Heiß-Löseverfahren des Standes der Technik Vorteile durch reduzierte Energiekosten mit sich bringt. Hierbei ist es weiterhin besonders überraschend, daß man höhere Farbstärken erhält als nach den üblichen Methoden des Standes der Technik, was einen weiteren anwendungstechnischen Vorteil mit sich bringt.

Die Klotzflotte kann im allgemeinen in der Weise angesetzt werden, daß man

a) das Hilfsmittel in heißem Wasser vorlegt und den Farbstoff einstreut oder als hochkonzentrierte Lösung zudosiert und nach dem Abkühlen Alkali hinzugibt;

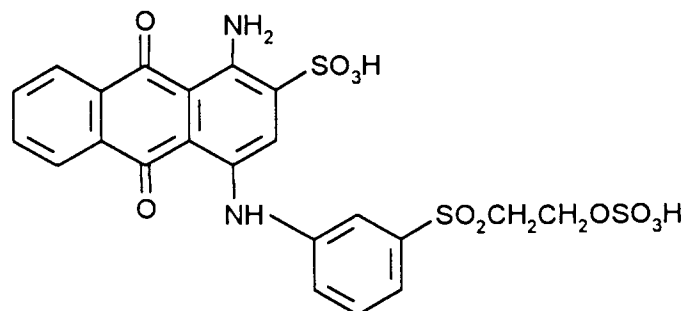
b) heißes Wasser vorlegt, den Farbstoff einstreut oder als hochkonzentrierte Lösung zudosiert und nach dem Abkühlen oder während des Abkühlens das Hilfsmittel und Alkali hinzugibt;

c) das Hilfsmittel und den Farbstoff in Wasser bei Temperaturen von 15 bis 40°C einige Zeit unter Rühren löst und eine übliche Menge Alkali hinzugibt.

Für den Fall der Alkylglucoside und Arylglucoside der Formel (1a) und (1b) ist die bevorzugte Verfahrensweise die Variante c).

Die Farbstoffzubereitungen haben gegenüber den nicht-formulierten Farbstoffen Vorteile in ihrer Löslichkeit und der Egalität der Färbungen und Drucke. Sie unterscheiden sich durch den Einsatz einer Mischung in Pulver- oder Granulatform anstelle einem separaten Zusatz der Hilfsmittel zum Färbebad.

In DE-A-2 412 964 ist beschrieben, daß der Farbstoff der Formel (C.I. Reactive Blue 19)



in Gegenwart von Anthrachinon-2-sulfonsäure-Na-Salz als Farbstoff-Formulierung zubereitet werden kann, was Vorteile für die Löslichkeit und Egalität der Färbungen in tiefen Nuancen bedingt. Anstelle von Anthrachinon-2-sulfonsäure-Na-Salz oder dessen Kombination mit Anthrachinon-2-sulfonsäure können auch die erfindungsgemäßen Kohlenhydrat-Verbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Hilfsmitteln, wie z.B. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, für eine C.I. Reactive Blue 19 Farbstoff-Formulierung verwendet werden. Geeignet sind hierbei Farbstoff-zubereitungen, die 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%, der Kohlenhydratverbindungen der Formel (1), insbesondere (1h) und (1f), sowie 0 bis 10 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure und/oder dessen Na-Salz enthalten. Mit den so zubereiteten Farbstoffzubereitungen sind insbesondere im Ausziehfarbverhalten überraschenderweise höhere Farbstärken erzielbar.

Die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel (1), worin der Rest Z für ein Formelglied (2a) oder (2f) steht, ist insbesondere deshalb überraschend, weil aus der Literatur bekannt ist, daß bestimmte Kohlenhydratverbindungen wie niedere Alkylglucoside, z.B. Methyl-D-glucosid, und Glucose (Luttringer & Dussy, Melliand Textilber. 62, 1981, 84) oder Sorbitol (Hildebrand: Venkataram VI. Reactive Dyes, Academic Press, 1972, Seite 335) bevorzugt mit faserreaktiven Farbstoffen reagieren und somit eine Reduzierung der Farbstärke bei der Applikation solcher Verbindungen zu erwarten wäre. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß dies für die genannten Verbindungen der Formeln (2a) und (2f) nicht der Fall ist, und im Gegenteil sogar eine Erhöhung der Farbstärke bei geeignetem Färbeverfahren und richtig gewählten Einsatzmengen erreicht wird.

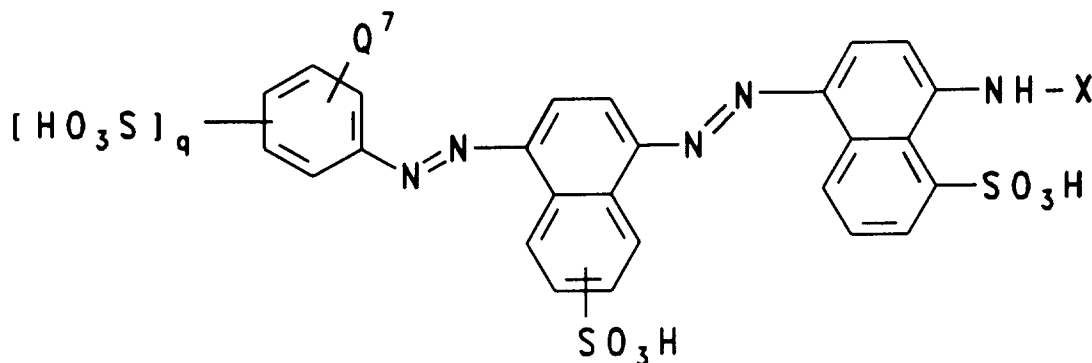
Die nachfolgenden Beispiele demonstrieren die technische Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise, die gegenüber der Färbemethode des Standes der Technik in Bezug auf die Farbstärke der erhaltenen Färbungen vorteilhaft ist. Insbesondere vorteilhaft verbessert ist die Klotzflottenhaltbarkeit, wie die Färbungen nach verschiedenen Verweilzeiten der Flotten vor der Applikation demonstrieren.

Die Einsatzmengen der Farbstoffe sind als übliche Formulierungen, enthaltend insbesondere Stellmittel in Form von Salz, gerechnet, wobei der tatsächliche Farbstoffgehalt der Farbstoff-Formulierungen in Klammern angegeben ist.

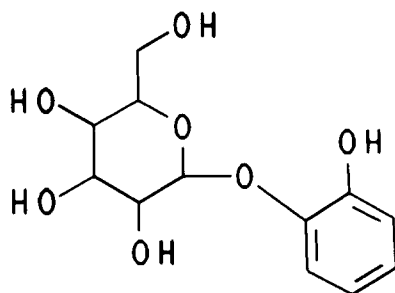
Als Fasermaterial wurde in den Beispielen alkalisch abgekochte und gebleichte Baumwolle verwendet.

Beispiel 1:

2,0 Teile (49,7 %ig) des Farbstoffs der Formel



(C.I. Reactive Orange 16) wird in 100 Teilen Wasser unter Zusatz von 3 Teilen Natriumsulfat bei 40 bis 50 °C angerührt. Man gibt sodann 0,62 Teile der Aryl-β-D-glucopyranosid-Verbindung der Formel



hinzu und rührt einige Zeit. Anschließend werden nach Abkühlen auf 20-25°C 6 ml einer 6,5 gew.-%igen Natronlauge hinzugesetzt. Die so erhaltene Klotzflotte wird nach bestimmten Standzeiten t_1 oder umgekehrt ($t_1=0$) mit einem Foulard auf Baumwollgewebe bei einem Abquetschdruck von 6,1 kg/cm² und einer Laufgeschwindigkeit von 1 m/min, entsprechend einer Flottenaufnahme von ca. 80 %, aufgebracht. Das Gewebe wird kantengerade aufgerollt, unter Feuchtigkeitsausschluß für eine bestimmte Verweilzeit (t_2) gelagert, gewaschen und getrocknet. Man erhält eine farbstarke orange Färbung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die erhaltenen Farbstärken als Farbstärkekenngroße K/S nach der Methode von Melliand Textilber. 1986, 562.

Als Bezug sind die erhaltenen Farbstärken angegeben, wenn nach der Harnstoffmethode des Standes der Technik (Textilpraxis Int. 39 (1984), 63; ibid. 153, 262, 269) gefärbt wird, um die vorteilhafte Verfahrensweise der Erfindung zu dokumentieren.

Farbstoffeinsatz an C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	Einsatzmenge an 2-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid	t_1	K/S Verweilzeit t_2 4h / 24h	Vergleich mit 100 g/l Harnstoff 4h / 24h
20 g/l	6,2 g/l	0 min	9,96/11,16	7,36/8,83
dito	dito	5 min	7,80/9,87	nicht möglich
dito	dito	15 min	6,72/8,51	nicht möglich
nicht möglich: es ist keine Färbung möglich, da die Klotzflotte ausfällt, oder es werden nur unegale Färbungen erhalten.				

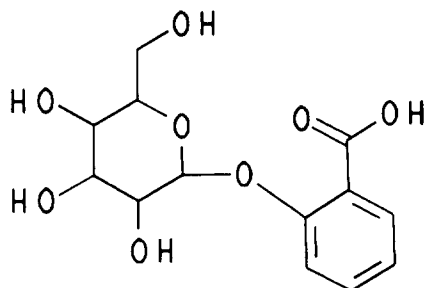
Beispiel 2:

Wird analog zu Beispiel 1 eine Klotzflotte von 40 g/l und 12,3 g/l der 2-Hydroxyphenyl- β -D-glucopyranosid-Verbindung aus Bsp. 1, und 8 ml NaOH (6,5 %) appliziert, so werden die in der Tabelle dargestellten Färbeergebnisse erhalten.

Farbstoffeinsatz an C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	Einsatzmenge an 2-Hydroxyphenyl- β -D-Glucopyranosid	t_1	K/S Verweilzeit t_2 4h / 24h	Vergleich mit 100 g/l Harnstoff 4h / 24h
40 g/l	12,3 g/l	0 min	12,04/15,46	9,44/13,30
dito	dito	5 min	9,17/13,72	nicht möglich

Beispiel 3:

Werden anstelle der Glucosid-Verbindung aus Bsp. 1 ein β -D-Glucopyranosid der Formel

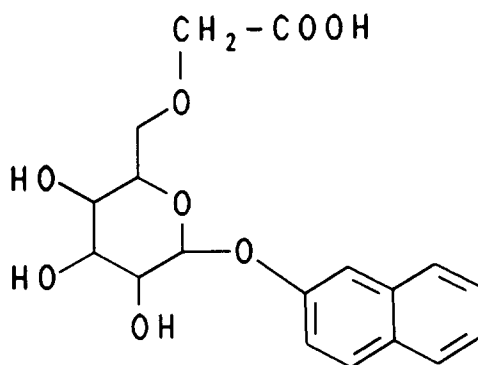


und Farbstoffe in der in folgender Tabelle angegebenen Menge eingesetzt, wobei bei einem Farbstoffeinsatz von 20 g/l mit 6 ml Natronlauge (6,5 %) und bei 40 g/l mit 8 ml Natronlauge (6,5 %) gefärbt wird, so werden ebenfalls farbstarke Färbungen erhalten.

Farbstoffeinsatz	Einsatzmenge an Glucopyranosid	t_1	K/S Verweilzeit t_2 4h / 24h	Vergleich mit 100 g/l Harnstoff 4h / 24h
20 g/l C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	6,7 g/l 2-Carboxyphenyl- β -D-glucopyranosid	0 min	11,49/11,46	7,36/8,83
dito	dito	5 min	8,91/11,04	nicht möglich
dito	dito	15 min	6,06/9,99	nicht möglich
40 g/l C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	13,5 g/l 2-Carboxyphenyl- β -D-glucopyranosid	0 min	12,11/16,56	9,44/13,30
dito	dito	5 min	9,80/16,02	nicht möglich

Beispiel 4:

Werden anstelle der Glucosid-Verbindung aus Bsp. 1 ein carboxymethyliertes Naphthyl- Glucosid der Formel

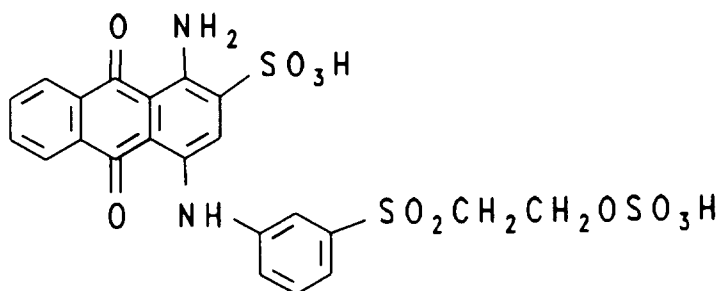


und Farbstoffe in der in folgender Tabelle angegebenen Menge eingesetzt, wobei bei einem Farbstoffeinsatz von 20 g/l mit 6 ml Natronlauge (6,5 %) und bei 40 g/l mit 8 ml Natronlauge (6,5 %) gefärbt wird, so werden ebenfalls farbstarke Färbungen erhalten:

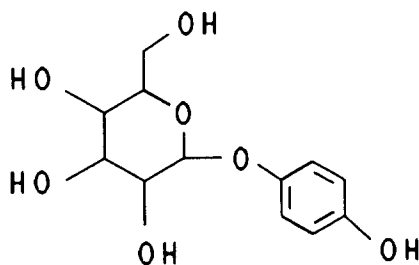
Farbstoffeinsatz	Einsatzmenge an Glucopyranosid	t ₁	K/S Verweilzeit t ₂ 4h / 24h	Vergleich mit 100 g/l Harnstoff 4h / 24h
20 g/l C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	4,2 g/l	0 min	11,97/12,11	7,36/8,83
dito	dito	5 min	11,22/11,49	nicht möglich
dito	dito	15 min	10,36/10,46	nicht möglich
8,3 g/l	8,3 g/l	0 min	10,62/11,91	7,36/8,83
dito	dito	5 min	9,87/10,87	nicht möglich
dito	dito	15 min	9,51/9,85	nicht möglich
12,5 g/l	12,5 g/l	0 min	11,52/11,81	7,36/8,83
dito	dito	5 min	10,60/10,87	nicht möglich
dito	dito	15 min	9,85/10,26	nicht möglich
40 g/l C.I. Reactive Orange 16 (49,7 %ig)	16,7 g/l	0 min	16,32/17,33	9,44/13,30
dito	dito	5 min	14,84/16,68	nicht möglich
dito	dito	15 min	14,40/16,02	nicht möglich

Beispiel 5

2,0 Teile des Farbstoffs (37 %ig) der Formel



(C.I. Reactive Blue 19), enthaltend 5 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure, werden in 100 Teilen Wasser unter Zusatz von 3 Teilen Natriumsulfat bei 40-50°C angerührt. Man gibt sodann 1 Teil der Kohlenhydratverbindung der Formel



die unter dem Namen Arbutin bekannt ist, hinzu und rührt einige Zeit. Anschließend werden nach Abkühlen auf 20-25°C 1,2 ml einer 32 %igen Natronlauge hinzugesetzt. Die so erhaltene Klotzflotte wird nach bestimmten Standzeiten t₁, oder umgehend (t₁ = 0) mit einem Walzenfoulard auf Baumwollgewebe bis zu einer Abquetschrate entsprechend einer Flottenaufnahme von 70 % aufgebracht. Das Gewebe wird kantengerade aufgerollt, unter Feuchtigkeitsabschluß für eine Verweilzeit von 24 h gelagert, mehrfach ausgewaschen und getrocknet. Man erhält farbstarke brillant-

blaue Färbungen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die erhaltenen Farbstärken als gewichtete Farbstärkekongröße $\Sigma K/S(\lambda)$ nach der Methode von Melliand Textilber. 1986, 562. Als Bezug sind die erhaltenen Farbstärken angegeben, wenn nach den üblichen Klotz-Kurzverweil-Verfahren (z.B. Textilpraxis Int. 39 (1984), 63; ibid. 153, 262, 269), dem Harnstoffverfahren, dem Normalverfahren und dem Wasserglasverfahren gefärbt wird, um die vorteilhafte Verfahrensweise der Erfindung zu dokumentieren. Das Normalverfahren wird in der heutigen Praxis aufgrund schlechter Prozeßsicherheit meist nicht mehr verwendet.

Farbstoff	Zeit t_2 /min	Arbutin 10 g/l	Harnstoffverfahren	Wasserglasverfahren	Normalverfahren
40 g/l C.I. Reactive Blue 19	0	79.63	63.47	67.39	64.33
dito	10	75.11	62.64	63.74	58.83

Referenzfärbungen:

Die Harnstoffverfahren-Klotzflotte enthält anstelle der Kohlenhydratverbindung 100 g/l Harnstoff. Die Wasserglasverfahren-Klotzflotte enthält anstelle der Kohlenhydratverbindung 100 g/l Harnstoff und 95 g/l Wasserglas (20° Be); Normalverfahren: ohne Wasserglas und Harnstoff

Unformuliertes C.I. Reactive Blue 19 ergibt unter den angewandten Bedingungen auf dem gegebenen Substrat fleckige Färbungen.

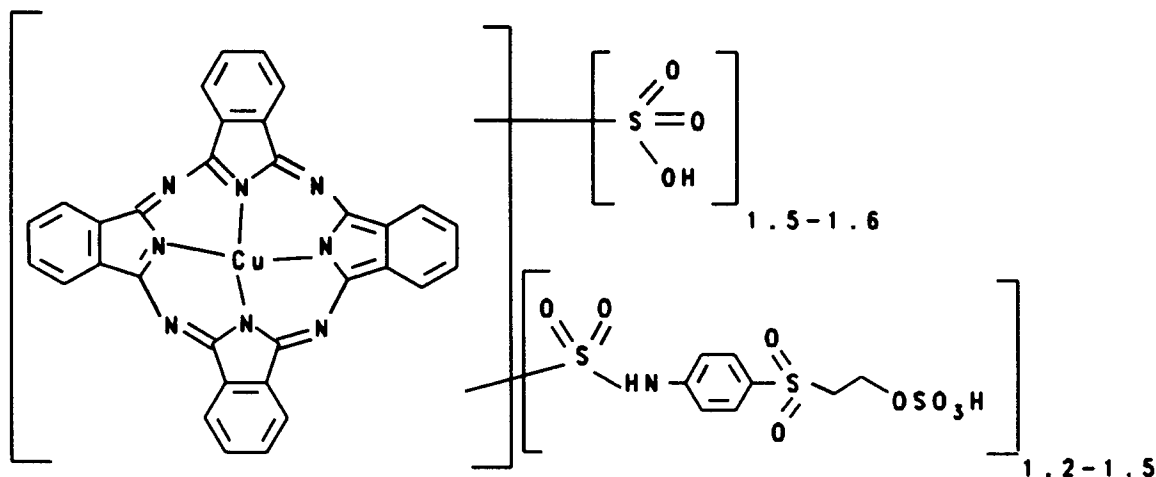
Beispiel 6

Wird wie in Beispiel 5 verfahren und anstelle von Arbutin als Hilfsmittel 1 Teil eines üblichen Sophorose-Lipid-Gemisches verwendet, so erhält man ebenfalls egale farbstarke brillant-blaue Färbungen mit den Farbstärken wie in der Tabelle angegeben.

Farbstoff	Zeit t_2 /min	Disaccharid 10 g/l	Harnstoffver- fahren	Wasserglas- verfahren	Normalver- fahren
40 g/l C.I. Reactive Blue 19	0	73.71	63.47	67.39	64.33
dito	10	71.18	62.64	63.74	58.83

Beispiel 7

Wird wie in Beispiel 5 verfahren, aber anstelle von C.I. Reactive Blue 19 der Cu-Phthalocyanin-Farbstoff der Formel



verwendet, so erhält man farbstarke türkisblaue Färbungen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die erhaltenen Farbstärken als gewichtete Farbstärkekenngroße $\Sigma K/S(\lambda)$ nach der Methode von Melliand Textilber. 1986, 562. Als Bezug sind die erhaltenen Farbstärken angegeben, wenn nach den üblichen Klotz-Kurzverweil-Verfahren gefärbt wird (s. Beispiel 5), um die vorteilhafte Verfahrensweise der Erfindung zu dokumentieren.

5

Einsatzmenge Farbstoff (39 %ig)	Zeit t ₂ /min	Arbutin 10 g/l	Harnstoffverfahren	Wasserglasverfahren
40 g/l	0	49.97	34.34	39.92
dito	10	49.96	31.84	38.67
20 g/l	0	28.96	19.23	24.17
dito	10	26.29	20.06	22.93

15

20 Beispiel 8:

Wird wie in Beispiel 7 verfahren, jedoch anstelle von Arbutin die Kohlenhydrat Verbindung aus Beispiel 6 verwendet, so erhält man ebenfalls egale farbstark türkisblaue Färbungen mit den Farbstärken wie in der Tabelle angegeben:

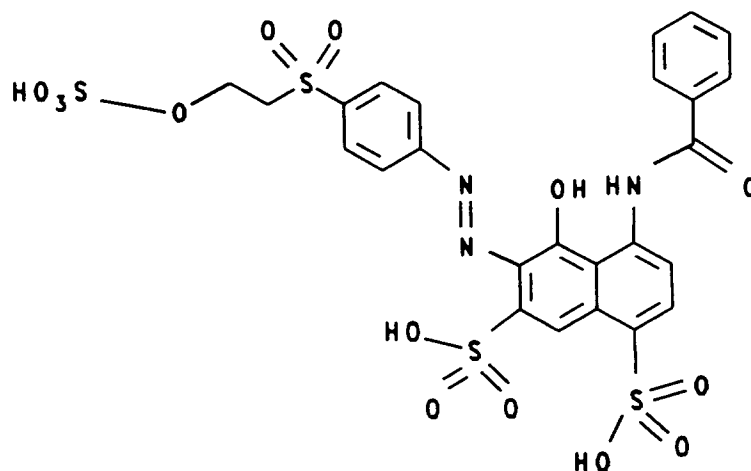
25

Einsatzmenge Farbstoff (39 %ig)	Zeit t ₂ /min	Disaccharid aus Bsp. 6 10 g/l	Harnstoffverfahren	Wasserglasverfahren
40 g/l	0	44.40	34.34	39.92
dito	10	44.29	31.84	38.67
20 g/l	0	25.63	19.23	24.17
dito	10	23.59	20.06	22.93

35

Beispiel 9

40 4 Teile des Farbstoffs (43 %ig) der Formel



50

55

werden in 100 Teilen Wasser unter Zusatz von 3 Teilen Natriumsulfat bei 40 bis 50°C angerührt. Man gibt sodann 1 Teil der in der Tabelle gekennzeichneten Kohlenhydrat-Verbindung hinzu, und rührt einige Zeit. Anschließend werden nach Abkühlen auf 25°C 1,2 ml einer 32 %igen Natronlauge hinzugesetzt. Die so erhaltene Klotzflotte wird nach bestimmten Standzeiten t_1 oder umgehend ($t_1=0$) mit einem Foulard auf Baumwollgewebe bis zu einer Abquetschrate entsprechend einer Flottenaufnahme von 70 % aufgebracht. Das Gewebe wird kantengerade aufgerollt, unter Feuchtigkeitsausschluß für eine Verweilzeit von 24 h gelagert, gewaschen und getrocknet. Man erhält farbstarke brillante rote Färbungen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die erhaltenen Farbstärken als gewichtete Farbstärkekenngroße $\Sigma K/S(\lambda)$ (siehe Beispiel 5).

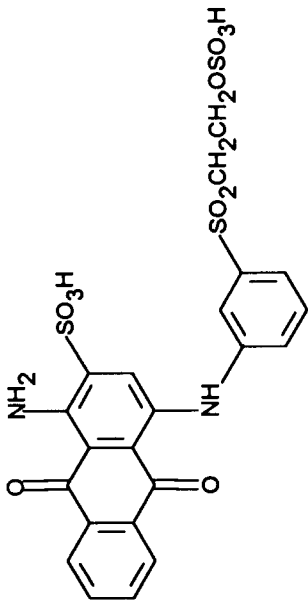
Farbstoff einsatz	Zeit t_2 /min	Arbutin 10 g/l	Disaccharid aus Bsp. 6 10 g/l	Harnstoffverfahren	Wasserglasverfahren
20 g/l	0	50.67	53.26	45.92	46.54
dito	10	40.07	40.24	38.50	40.8

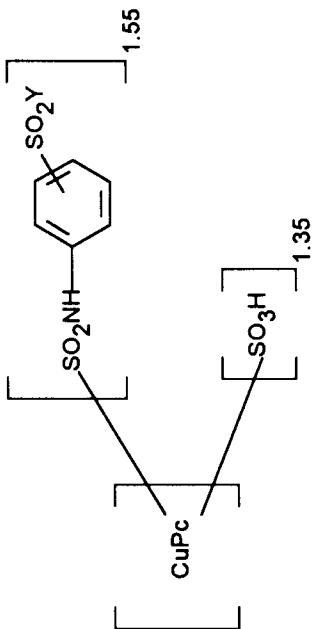
Beispiel 10

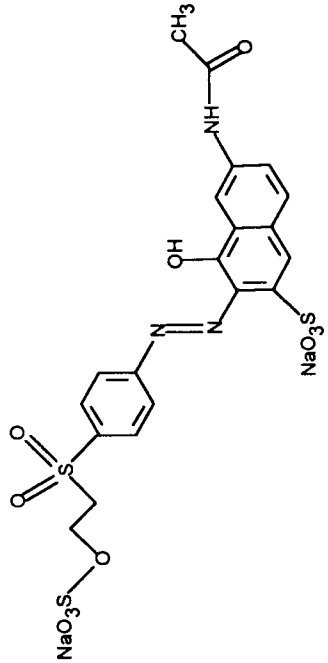
Wird analog zu Beispiel 1 eine Klotzflotte, enthaltend die in der folgenden Tabelle genannten Farbstoffe in der angegebenen Menge und Kohlenhydrat-Verbindungen der in der Tabelle genannten Einsatzmengen als Hilfsmittel, ohne Verwendung von Harnstoff eingesetzt, so werden die in der Tabelle dargestellten Färbeergebnisse erhalten. Als Vergleich sind Färbungen wiedergegeben, die ohne Hilfsmittel, aber mit 100 g/l Harnstoff, durchgeführt wurden.

Tabelle

Farbstoff (Strukturformel)	Einsatz Farbstoff g/l	Hilfsmittel Einsatzmenge	t ₁	Farbstärke K/S nach t ₂ : 24 h	Vergleich 24 h Fixier- zeit
	20	1.15 g/l C12/14 GA *	0	55.4	46.0
	40	dito	0	100.6	87.5
	20	0.22 g/l C16/18 GA *	0	53.1	46.0
	40	dito	0	100.5	87.5

Farbstoff (Strukturformel)	Einsatz Farbstoff g/l	Hilfsmittel Einsatzmenge	t ₁	Farbstärke K/S nach t ₂ ; 24 h	Vergleich 24 h Fixier- zeit
 Reactive Blue 19-Zubereitung enthaltend 9 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure Nicht zubereitetes Reactive Blue 19 ergibt fleckige Färbungen	40	1.15 g/l C12/14 GA*	0	74.4	63.5
	40	dito	10	63.2	62.6
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	0	71.5	63.5
	40	dito	10	63.1	62.6
	40	6.3 g/l Dodecyl-β-D- gluco-pyranosid	0	68.7	63.5
			10	64.2	62.6
			15	64.4	-
	40	10 g/l Carboxy- methyliertes Naphthylglucosid (wie Bsp. 4)	0	86.0	63.5
			10	77.6	62.6

Farbstoff (Strukturformel)	Einsatz Farbstoff g/l	Hilfsmittel Einsatzmenge	t ₁	Farbstärke K/S nach t ₂ ; 24 h	Vergleich 24 h Fixier- zeit
	20	1.15 g/l C12/14 GA *	0	28.1	26.0
	40	dito	5	29.5	22.6
	40	dito	10	30.3	20.4
	20	0.22 g/l C16/18 GA **	0	46.2	49.3
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	5	50.8	47.9
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	10	53.4	45.3
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	0	28.2	26.0
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	5	28.5	22.6
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	15	29.1	18.7
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	0	44.8	49.3
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	5	48.6	47.9
	40	0.22 g/l C16/18 GA **	15	52.1	42.8

Farbstoff (Strukturformel)	Einsatz Farbstoff g/l	Hilfsmittel Einsatzmenge	t ₁	Farbstärke K/S nach t ₂ : 24 h	Vergleich 24 h Fixier- zeit
 49.7 %	20	1.15 g/l C12/14 GA *	0	85.7	60.3
	20	0.22 g/l C16/18 GA **	0	74.8	60.3
	40	10 g/l Octyl-D-glucopyranosid (Mischung aus α und β-Anomerem)	0	148	144
			10	143	142
			15	140	136

Farbstärke = K/S nach Melliand, Y = 2-Sulfoethylethylsulfon

* GA 12/14 = Mischung Fettsäure-N-Methyl-glucamide im Gewichtsverhältnis 3,2:1 C12 : C14

** GA 16/18 = Mischung Fettsäure-N-Methyl-glucamide im Gewichtsverhältnis 1,7 : 1 C16 : C18

CuPc = Kupferkomplex-Phthalocyanin

Beispiel 11

1 kg Farbstoffpulver des in der nachstehenden Tabelle angegebenen Farbstoffs werden in 2,5 l Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird x g der in der Tabelle angegebenen Kohlenhydrat-Verbindung in wäßriger Lösung, in wäßriger Suspension, gelöst in einem Lösungsmittel oder als Flüssigkeit hinzugesetzt. Man rührt die Mischung einige Zeit bei einem pH-Wert von 5 bis 6 und einer Temperatur von 20 bis 25°C und isoliert das Produkt durch Eindampfen bei 60°C unter reduziertem Druck.

Man erhält eine Farbstoffzubereitung, die bei Färbungen auf Cellulosefasern Vorteile in den coloristischen Farbstärken aufweist, mit den in der Tabelle angegebenen Färbeergebnissen. Es werden egale, farbstarke, brillante Färbungen mit guten Echtheiten erhalten.

Als Farbstärkekenngroße ist die K/S-Farbstärke angegeben, wobei die Einsatzmenge bei den Färbungen innerhalb einer Serie des gleichen Farbstoffs auf die gleiche Farbstärke in der Färbeflotte transmissionsnormiert und somit direkt vergleichbar sind.

Tabelle

Färbeergebnisse von Farbstoffzubereitungen (Ausziehfarbungen auf Baumwollgewebe, Flottenverhältnis 1:10)				
Farbstoffzubereitung Einsatzmenge	Einsatz Hilfsmittel in g (= x) pro kg Farbstoffzu- bereitung	Färbebedingungen g/l Na ₂ SO ₄ , g/l Soda / ml/l NaOH 38°Be	Färbetemperatur °C	Farbstärke Σ K/S
C.I. Reactive Blue 19				
2.93 %	40 g/kg GA 12/14	50 / 5 / 2	40	114.7
3.21 %	80 g/kg GA 12/14	50 / 5 / 1	60	88.1
2.81 %	20 g/kg GA 12/14	50 / 5 / 0	80	78.5
C.I. Reactive Blue 19				
2.81 %	20 g/kg GA 16/18	50 / 5 / 2	40	105.3
3.21 %	40 g/kg GA 16/18	50 / 5 / 1	60	102.5
C.I. Reactive Blue 19				
2.94 %	40 g/kg Sophoroselipid	50 / 5 / 2	40	121.9
2.94 %	40 g/kg Sophoroselipid	50 / 5 / 1	60	112.0
2.94 %	40 g/kg Sophoroselipid	50 / 5 / 0	80	86.0
Färbeergebnisse im Klotzkaltverweilverfahren, 25°C, 24 h Verweilzeit, Färbeverfahren wie Bsp. 1 ohne Harnstoff				
Farbstoffzubereitung Einsatzmenge	Einsatz Hilfsmittel in g (= x) pro kg Farbstoffzu- bereitung	Färbebedingungen g/l Na ₂ SO ₄ , g/l Soda / ml/l NaOH 38°Be	Färbetemperatur °C	Farbstärke Σ K/S
C.I. Reactive Blue 19				
41.9 g/l	40 g/kg Sophoroselipid	wie Bsp. 1	wie Bsp. 1	86.3
42.7	60 g/kg Sophoroselipid			85.5
50.7	80 g/kg Sophoroselipid			72.6
C.I. Reactive Blue 19				
41.9 g/l	40 g/kg GA 12/14	wie Bsp. 1	wie Bsp. 1	77.8
39.9 g/l	40 g/kg GA 16/18			81.8
41.9 g/l	60 g/kg GA 16/18			89.9
GA 12/14 = Mischung Fettsäure-N-Methyl-glucamide im Gewichtsverhältnis 3.2:1 C12:C14 GA 16/18 = Mischung Fettsäure-N-Methyl-glucamide im Gewichtsverhältnis 1.7:1 C16:C18 Als Vergleich wurde unformuliertes C.I. Reactive Blue 19 verwendet, welches jedoch fleckige Färbungen ergab, die nicht remissions-spektrometrisch vermessen werden konnten, so daß kein direkter Vergleich möglich ist.				

Patentansprüche

1. Verwendung von Kohlenhydratverbindungen der Formel (1)



worin

- Z für den Rest eines Kohlenhydrats aus der Reihe der Mono-, Di- oder Oligosaccharide oder eines Zuckeralkohols steht, wobei die freie Valenz sich an einem Kohlenstoffatom befindet;
- G für ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -NR⁵-, -O-CO-, -NR⁵-CO- und -NR⁵-SO₂- steht, worin R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, das durch 1 bis 4 Reste aus der Reihe Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder Carboxy substituiert sein kann;
- T für einen C₄-C₃₀-aliphatischen, cycloaliphatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffrest, für C₆-C₁₀-Aryl oder für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkylen steht;
- R¹ für Hydroxy, Carboxy, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylaminosulfonyl oder C₆-C₁₀-Arylaminosulfonyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, Ureido, C₁-C₁₀-Alkylcarbonylamino, C₁-C₁₀-Alkoxycarbonyl oder Aminocarbonyl steht, wobei die Alkyl- oder Arylreste mit 1 oder mehreren der Reste OH, NH₂, NO₂, CN, OCH₃, SO₃H und COOH substituiert sein können;
- n eine Zahl von 0 bis 3 ist, wobei für den Fall, daß n größer als 1 ist, die Reste R¹ auch voneinander verschiedene Bedeutungen haben können,

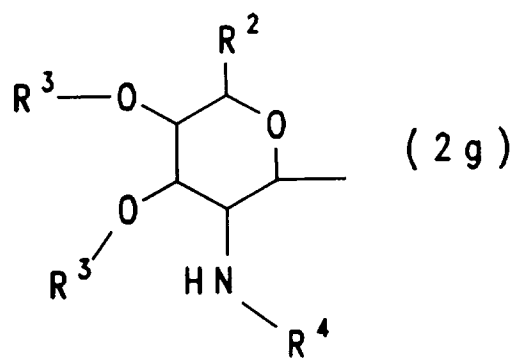
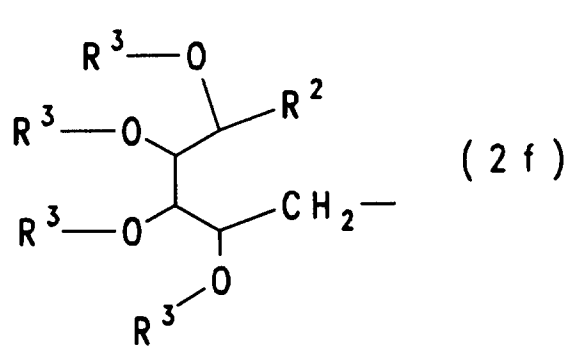
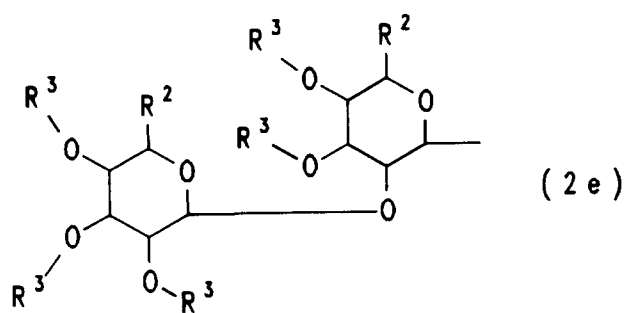
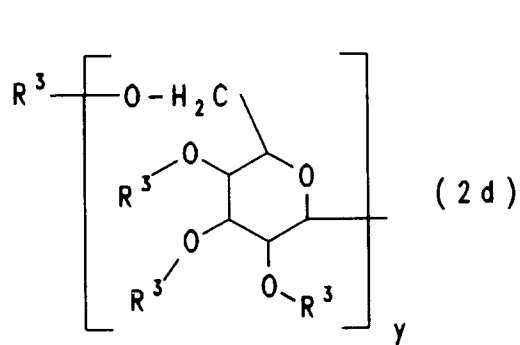
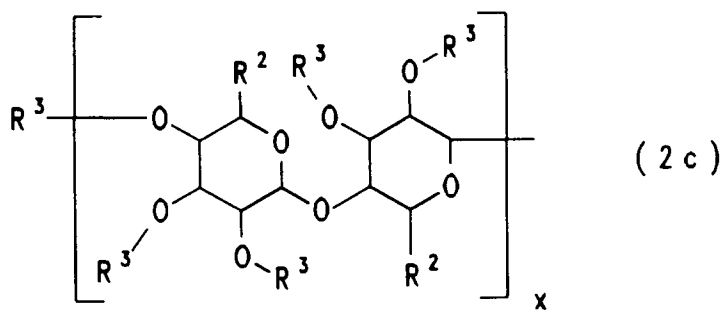
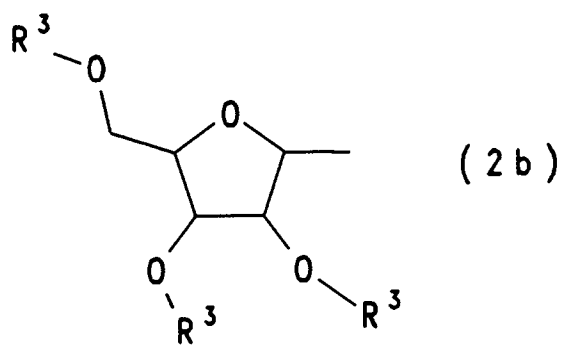
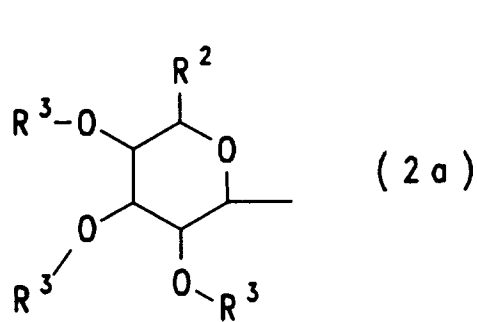
als Hilfsmittel zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien mit faserreaktiven Farbstoffen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- Z für den Rest einer Pentose, Hexose, eines Oligosaccharids mit 2 bis 40 Monosaccharideinheiten oder eines Zuckeralkohols steht;
- G für -O-, -NH-, -NH-CO-, -NCH₃-, -NCH₃-CO-, -[N(CH₂CH₂OH)]-CO-, -NH-SO₂-, -N-CH₃-SO₂- oder -O-CO- steht;
- T für C₄-C₃₀-Alkyl, C₄-C₃₀-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphth-1-yl, Naphth-2-yl oder Benzyl steht;
- R¹ für Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Naphthylaminosulfonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl steht; und
- n eine Zahl von 0 bis 1 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

- Z für einen Rest der Formeln (2a) bis (2g) steht



ist, worin

x eine Zahl von 1 bis 20 ist;

y eine Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 oder 2 ist;

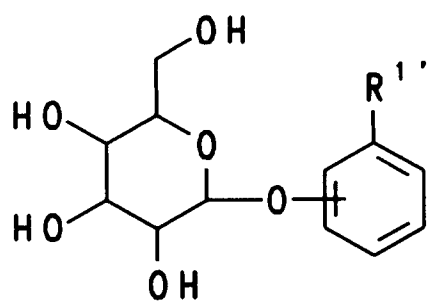
R² Hydroxymethyl, Carboxy, Acetyl oder C₁-C₄-Alkoxymethyl ist, wobei der Rest Alkoxy durch 1 bis 4 Substituenten aus der Reihe Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Acetyl oder Carboxy substituiert sein kann;

R³ Wasserstoff, Sulfo, Acetyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl, das durch einen Substituenten aus der Reihe Hydroxy oder Carboxy substituiert sein kann, oder der Rest eines Glucosids ist, wobei die Reste R³ jeweils gleich sind oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben;

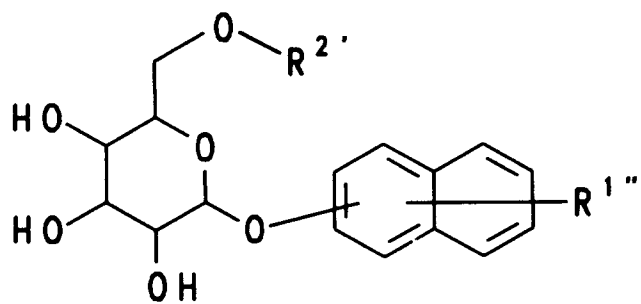
und

R⁴ für Wasserstoff, Acetyl, Benzoyl oder den Rest eines Peptids oder einer Aminosäure steht.

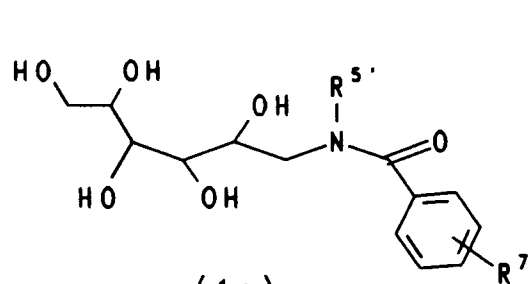
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratrest der Formel (2a) ein D-Glucopyranosid-Rest;
der Formel (2b) ein D-Ribofuranosid-, D-Fructofuranosid- oder D-Glucofuranosid-Rest;
der Formel (2c) ein Cellobiose-, Maltose-, Lactose- oder Oligo- β -1,4-D-Glucose- oder Oligo- α -1,4-D-glucose-Rest;
der Formel (2d) ein α -1,6-D-Glucose- oder ein β -1,6-D-Glucose-Rest;
der Formel (2e) ein Sophorose-Rest;
der Formel (2f) ein Sorbit- oder Mannit-Rest; und
der Formel (2g) ein D-Glucosamin-Rest oder ein D-Glucosamid-Rest ist;
oder der Kohlenhydratrest für den Rest einer Raffinose steht.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe -T[R¹]_n die Bedeutung 3-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Hydroxyphenyl, 2-Carboxyphenyl, Naphth-2-yl, 6-Carboxynaphth-2-yl, 3-Carboxynaphth-2-yl, 4-Carboxyphenyl, 1-Carboxynaphth-2-yl, 5-Hydroxynaphth-2-yl, 8-Hydroxynaphth-2-yl, 3-Hydroxynaphth-2-yl, 6-Hydroxynaphth-2-yl, 7-Hydroxynaphth-2-yl, 6-Sulfonylnaphth-2-yl, 8-Sulfonylnaphth-2-yl, 3-Hydroxy-6-Sulfonylnaphth-2-yl, 8-Hydroxy-6-Sulfonylnaphth-2-yl, 6-Aminosulfonylnaphth-2-yl, 7-(2'-Hydroxyphenyl)-aminosulfonylnaphth-2-yl, Naphth-1-yl, Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-C₁₂ bis C₁₆-Alkyl und n-C₁₂ bis C₁₆-Alkenyl hat.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenhydratverbindung eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (1a) bis (1k) ist



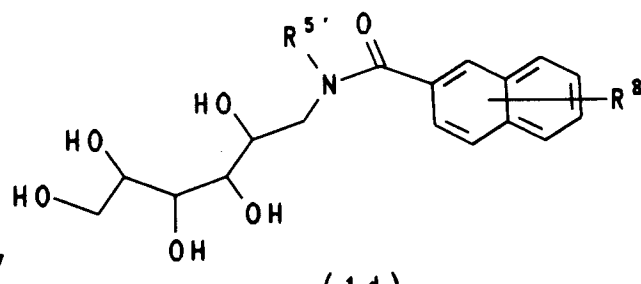
(1a)



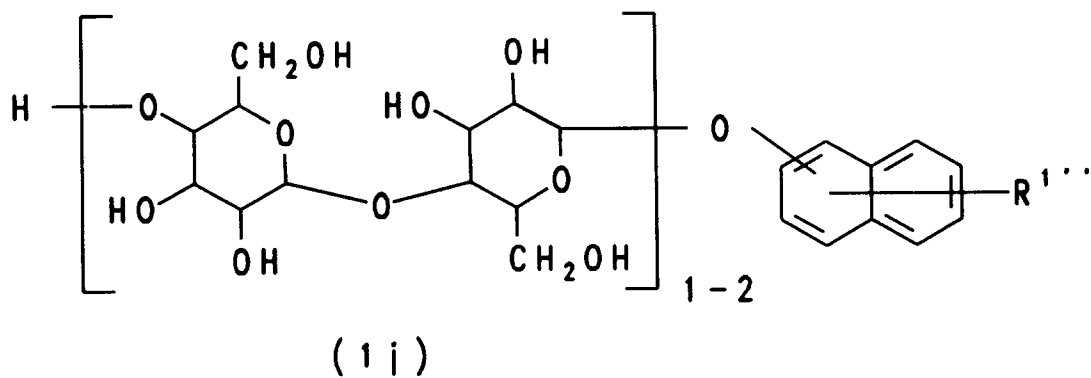
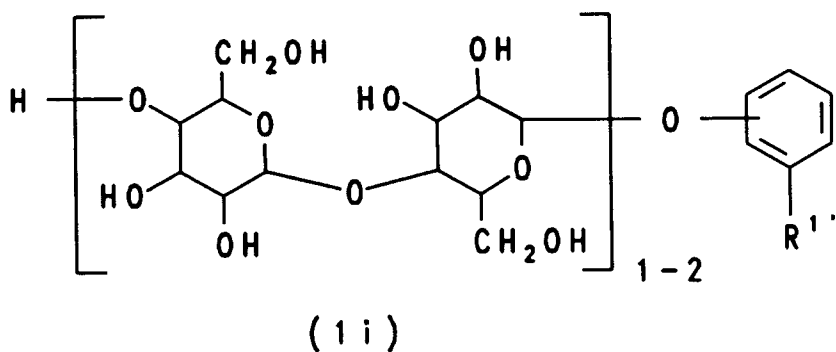
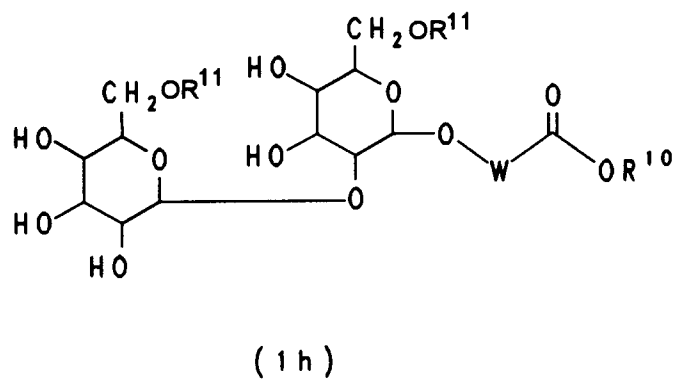
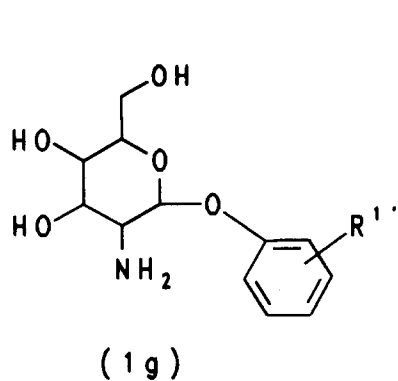
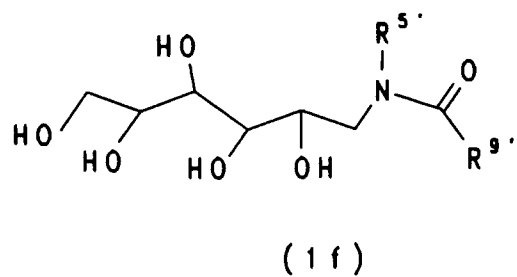
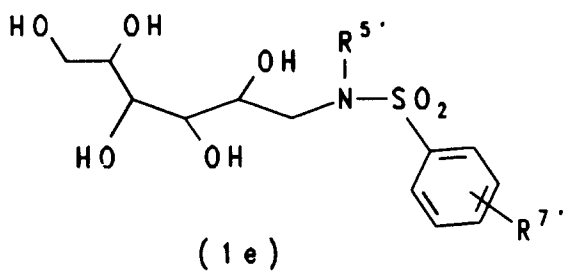
(1b)

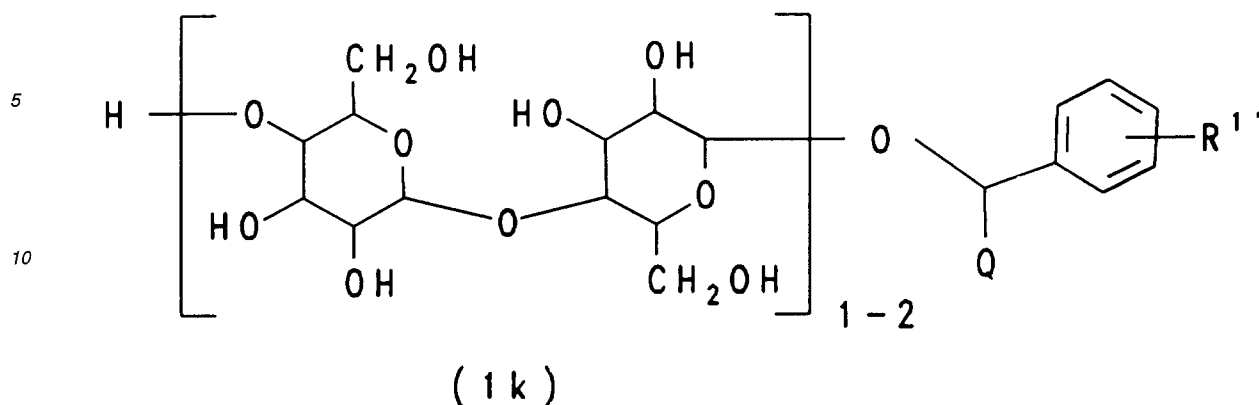


(1c)



(1d)





20 worin

- 20 R^{1'} Wasserstoff, Hydroxy, COOCH₃, COOC₂H₅ oder Carboxy ist;
 R^{2'} Wasserstoff, Acetyl oder Carboxymethyl ist;
 R^{1''} Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy, wobei R^{1''} und der Pyranosylrest bevorzugt in 2,3- oder 2,6-
 Position zueinander stehen;
 R^{5'} Wasserstoff oder Methyl ist;
 25 R⁷ Hydroxy oder Wasserstoff ist;
 R^{7'} Hydroxy, Methyl oder Wasserstoff ist und bevorzugt in ortho- oder para-Position zu der Sulfonylgruppe
 steht;
 R⁸ Hydroxy oder Wasserstoff, wobei R⁸ und der Saccharylaminocarbonyl-Rest bevorzugt in 2,3- oder 2,6-
 Position zueinander stehen;
 30 R^{9'} für C₇-C₂₀-Alkyl steht, das 1 bis 3 olefinische Doppelbindungen enthalten kann;
 W für C₁₃-C₁₉-Alkylen, bevorzugt C₁₇-Alkylen, steht, das 1 bis 8 olefinische Doppelbindungen enthalten
 und/oder verzweigt sein kann;
 R¹⁰ für Wasserstoff oder Methyl steht;
 R¹¹ für Wasserstoff oder Acetyl steht; und
 35 Q Wasserstoff, Cyano oder Carboxy ist.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der faserreaktive Farb-
 stoff ein Farbstoff aus der Reihe der Monoazo-, Bisazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Metallkom-
 40 plex-Formazan-, Metallkomplex-Phthalocyanin- oder Triphenyldioxazin-Farbstoffe ist.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial Cel-
 lulosefasern, Cellulose regeneratfasern, durch Aminogruppen oder kationische Gruppen modifizierte Cellulosefa-
 sern, Polyamidfasern, eine Mischung der genannten Fasern oder eine Mischung aus Cellulosefasern und
 Polyesterfasern ist oder enthält.
- 45 9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Färben nach einem
 Klotzfärbeverfahren und das Bedrucken nach einem Einphasendruck-, Ätzdruck- oder dem Ink-Jet-Verfahren
 durchgeführt wird.
- 50 10. Farbstoffzubereitung, enthaltend einen oder mehrere faserreaktive Farbstoffe und eine oder mehrere Kohlenhy-
 dratverbindungen der Formel (1) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
11. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Klotzflotte, bestehend aus
 0,5 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes,
 55 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 1,6 Gew.-%, einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 defi-
 nierten Kohlenhydratverbindungen, Wasser und weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die
 Summe 100 Gew.-% ergibt, ist.
12. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Druckpaste, bestehend aus

0,5 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes,
0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 1,6 Gew.-%, einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 definierten Kohlenhydratverbindungen und weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt, ist.

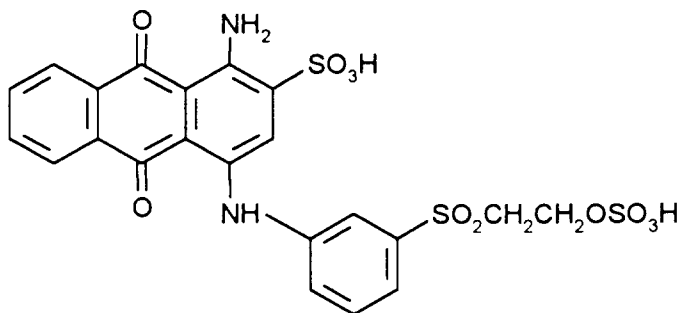
13. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet daß sie eine Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus

4 bis 10 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes,
1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 definierten Kohlenhydratverbindungen, Wasser und weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt, ist.

14. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 10, bestehend aus

20 bis 70 Gew.-% eines faserreaktiven Farbstoffes,
0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 definierten Kohlenhydratverbindungen;
10 bis 60 Gew.-% Elektrolytsalz, Wasser und weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt.

15. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 14, bestehend aus 20 bis 70 Gew.-% des Farbstoffs der Formel



1 bis 6 Gew.-% einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 definierten Kohlenhydratverbindungen,
0 bis 10 Gew.-% Anthrachinon-2-sulfonsäure und/oder deren Na-Salz, sowie aus Wasser, Elektrolytsalz und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, so daß die Summe 100 Gew.-% ergibt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffzubereitung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenhydratverbindung, den faserreaktiven Farbstoff und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe in Wasser bei einer Temperatur von 15 bis 40°C löst und mit Alkali versetzt.