PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09B 67/22, 67/38, D06P 3/54

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/16129**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04405

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. November 1995 (09.11.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 41 369.6 21. November 1994 (21.11.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NAHR, Uwe [DE/DE]; In den Pfützen 19, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MIXTURES OF AZO DYES FOR BLACK HUES

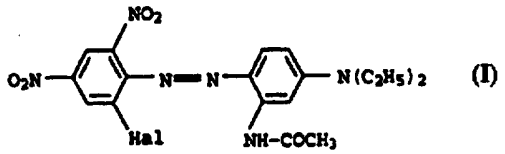
(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN VON AZOFARBSTOFFEN FÜR SCHWARZE FARBTÖNE

(57) Abstract

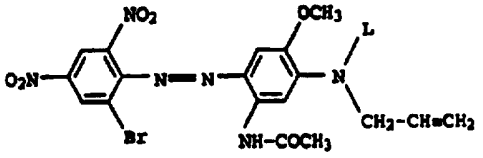
Disclosed are dye mixtures containing a) an azo dye of formula (I) in which Hal is chlorine or bromine, b) the azo dye of formula (II) wherein L is allyl or optionally hydrogen, c) an azo dye of formula (III) and/or (IV) wherein the specified radicals are as indicated in the description and d) optionally an azo dye of formula (V) wherein Z^1 is chlorine or bromine and Z^2 is hydrogen or methoxy, dye preparations containing the new dye mixtures, the use of the new dye mixtures for dying polyesters in textile form and a process for dying poyesters in textile form.

(57) Zusammenfassung

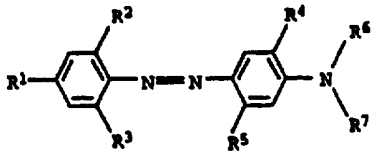
Farbstoffmischungen, enthaltend a) einen Azofarbstoff der Formel (I), in der Hal Chlor oder Brom bedeutet, b) den Azofarbstoff der Formel (II), worin L für Allyl oder gegebenenfalls auch für Wasserstoff steht, c) einen Azofarbstoff der Formel (III) und/oder (IV) worin die aufgeführten Reste die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen, sowie d) gegebenenfalls einen Azofarbstoff der Formel (V), worin Z^1 Chlor oder Brom und Z^2 Wasserstoff oder Methoxy bedeuten, Farbstoffzubereitungen, enthaltend die neuen Farbstoffmischungen, die Verwendung der neuen Farbstoffmischungen zum Färben von Polyestern in textiler Form sowie ein Verfahren zum Färben von Polyestern in textiler Form.



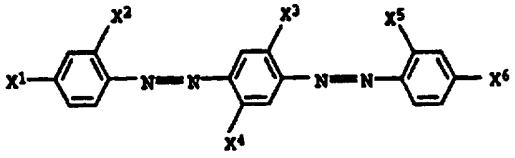
(I)



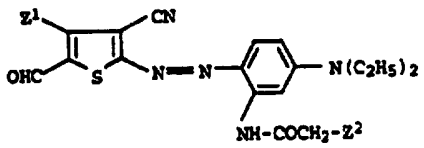
(II)



(III)



(IV)



(V)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

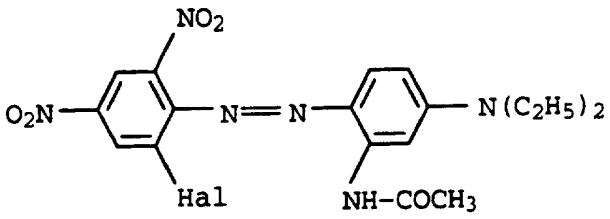
AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CS	Tschechoslowakei
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenya
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam

Mischungen von Azofarbstoffen für schwarze Farbtöne

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffmischungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe,

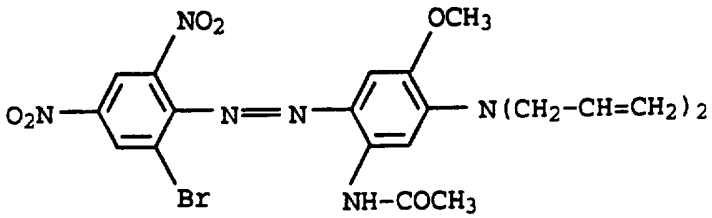
a) 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel I



(I),

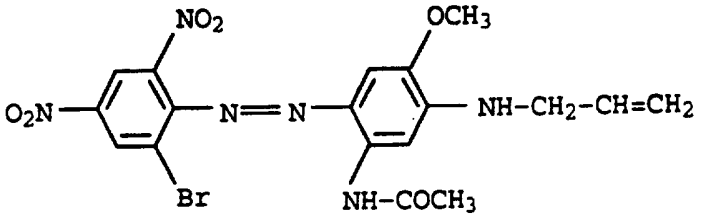
in der Hal Chlor oder Brom bedeutet,

b) 30 bis 80 Gew.-% des Azofarbstoffs der Formel IIa



(IIa)

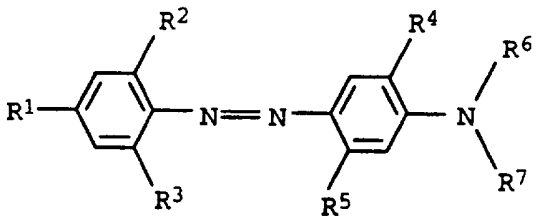
und gegebenenfalls des Farbstoffs der Formel IIb



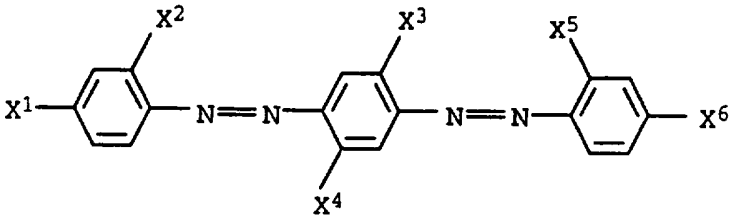
(IIb),

wobei der Anteil an Farbstoff IIa 50 bis 100 Gew.-% und an Farbstoff IIb 0 bis 50 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht an Farbstoff IIa und IIb,

c) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel III oder IV



(III)



(IV),

worin

R^1 Nitro oder C_1-C_4-Alkylsulfonyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Chlor oder R^2 Brom und R^3 Wasserstoff oder Brom,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Chlor,

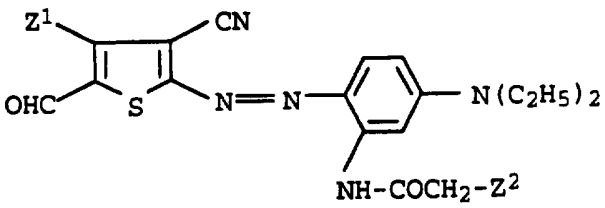
R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Phenyl oder C_1-C_4-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy, Phenoxy, 2-Cyanoethoxy, Acetyloxy, Phenoxyacetyloxy, Benzoyloxy, Methoxycarbonyloxy oder Phenylaminocarbonyloxy substituiert ist, oder, wenn R^2 und R^3 jeweils für Wasserstoff oder Chlor stehen, auch C_1-C_4-Cyanoalkyl,

X^1 Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Acetylamino oder Nitro,

X^2, X^3, X^4 und X^5 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und

X^6 Hydroxy, 2-Hydroxyethoxy, Formyl oder Methoxycarbonylamino bedeuten, sowie

d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V



(V),

in der

Z^1 Chlor oder Brom und

Z^2 Wasserstoff oder Methoxy bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe der unter a), b), c) und d) genannten Farbstoffe 100 Gew.-% ergibt,

Farbstoffzubereitungen, enthaltend die neuen Farbstoffmischungen, die Verwendung der neuen Farbstoffmischungen zum Färben von Polyestern in textiler Form sowie ein Verfahren zum Färben von Polyestern in textiler Form.

Aus der JP-A-26060/1985 und der US-A-4 405 330 sind Farbstoffmischungen bekannt, die u.a. die Farbstoffe der obengenannten Formel I und IIa enthalten. Weiterhin beschreibt die DE-A-2 818 653 Farbstoffmischungen, die als Mischungspartner einen Farbstoff der Formel I aufweisen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Farbstoffmischungen bei ihrer Anwendung noch Mängel aufweisen.

Aus der EP-A 590 438 sind schließlich Farbstoffmischungen bekannt, die die Farbstoffe der Formeln I, IIa, III, IV und gegebenenfalls IIb enthalten. Jedoch zeigen Textilien, die mit diesen Farbstoffmischungen gefärbt sind, unter verschiedenen Lichtarten einen unterschiedlichen Farbton, wobei dieser Effekt durch die Nachbehandlung mit einem Ausrüstungsmittel (Siliconöl auf Basis eines aminofunktionellen Polysiloxans) noch verstärkt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Farbstoffmischungen bereitzustellen, die ebenfalls die Farbstoffe der Formel I, IIa, III, IV und gegebenenfalls IIb enthalten. Die neuen Mischungen sollten bei ihrer Anwendung schwarze Farbtöne ergeben und sollten über gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine unveränderte neutrale Abendfarbe, verfügen. Unter "neutraler Abendfarbe" versteht man, daß eine Färbung im Tageslicht und im Glühlampenlicht gleich aussieht. Farbmetrisch kann dieses Verhalten gemäß ISO 7724-3-1984 bestimmt werden.

Diese neutrale Abendfarbe sollte auch bei der Nachbehandlung des gefärbten Textilguts mit an sich bekannten Ausrüstungsmitteln, beispielsweise Siliconöle, wie aminofunktionelle Polysiloxane, unverändert bleiben.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffmischungen gefunden.

Alle in den Formeln III und IV auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Reste R^1 sind z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl oder 2-Hydroxyethylsulfonyl.

Reste R^6 und R^7 sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 2-Phenoxyethyl, 2- oder 3-Phenoxypropyl, 2-(2-Cyanoethoxy)ethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Phenoxyacetyloxyethyl, 2-Benzoyloxyethyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2-Phenylaminocarbonyloxyethyl oder 2-Cyanoethyl.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen, enthaltend mindestens einen Azofarbstoff der Formel III oder IV, worin

R^1 Nitro,

R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder jeweils Chlor,

R^4 Wasserstoff oder Chlor,

R^5 Wasserstoff und

R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, C_1-C_4-Alkyl oder durch Hydroxy, Phenoxy, 2-Cyanoethoxy, Acetyloxy, Phenoxyacetyloxy, Benzoyloxy, Methoxycarbonyloxy, Phenylaminocarbonyloxy oder Cyano substituiertes Ethyl

bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 und X^6 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe, mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V, worin Z^1 insbesondere Chlor bedeutet.

Hervorzuheben sind Mischungen, enthaltend mindestens einen Azofarbstoff der Formel III und/oder IV sowie V, wobei diese Azofarbstoffe folgendes Substituentenmuster aufweisen.

Farbstoffe der Formel III:

	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7
a)	NO_2	H	H	H	H	H	H
b)	NO_2	H	H	H	H	CH_3	NCC_2H_4
c)	NO_2	H	H	H	H	C_2H_5	NCC_2H_4
d)	NO_2	H	H	H	H	C_4H_9	NCC_2H_4
e)	NO_2	H	H	H	H	$CH_3COOC_2H_4$	NCC_2H_4
f)	NO_2	H	H	H	H	C_6H_5	H
g)	NO_2	H	H	Cl	H	HOC_2H_4	H
h)	NO_2	Cl	Cl	H	H	CH_3	HOC_2H_4
i)	NO_2	Cl	Cl	H	H	HOC_2H_4	HOC_2H_4
j)	NO_2	Cl	Cl	H	H	HOC_2H_4	C_2H_5
k)	NO_2	Cl	Cl	H	H	$CH_3COOC_2H_4$	NCC_2H_4
l)	NO_2	H	H	H	H	$C_6H_5NHCOOC_2H_4$	NCC_2H_4
m)	NO_2	H	H	H	H	$C_6H_5OCH_2COOC_2H_4$	NCC_2H_4
n)	NO_2	H	H	Cl	H	H	HOC_2H_4OH
o)	NO_2	H	H	Cl	H	$CH_3COOC_2H_4$	$CH_3COOC_2H_4$
p)	NO_2	Cl	Cl	H	H	HOC_2H_4	NCC_2H_4
q)	NO_2	Cl	Cl	H	H	$C_6H_5COOC_2H_4$	NCC_2H_4
r)	NO_2	H	H	H	H	$CH_3COOC_2H_4$	$CH_3COOC_2H_4$
s)	NO_2	Cl	Cl	Cl	H	H	NCC_2H_4

	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7
t)	NO_2	Cl	Cl	H	H	$CH_3OCOOC_2H_4$	$CH_3OCOOC_2H_4$
u)	NO_2	Cl	Cl	H	H	$CH_3COOC_2H_4$	$CH_3COOC_2H_4$
v)	NO_2	H	H	H	H	$NCC_2H_4OC_2H_4$	NCC_2H_4
w)	NO_2	H	H	H	H	$C_6H_5COOC_2H_4$	NCC_2H_4
x)	NO_2	Cl	Cl	Cl	H	$C_6H_5OC_2H_4$	NCC_2H_4
y)	$HOC_2H_4SO_2$	Cl	Cl	H	Cl	C_2H_5	C_2H_5

Farbstoffe der Formel IV:

	X^1	X^2	X^3	X^4	X^5	X^6
a)	NO_2	H	H	H	H	HO
b)	NO_2	H	CH_3O	H	H	HO
c)	NO_2	H	CH_3O	CH_3	H	HO
d)	H	H	CH_3O	CH_3O	H	HO
e)	HO	H	CH_3	H	H	CHO
f)	HO	H	CH_3	CH_3O	H	HOC_2H_4O
g)	HO	CH_3	H	H	CH_3	HO
h)	H	H	CH_3O	CH_3	H	HO
i)	HO	H	CH_3	H	H	CH_3OCONH
j)	CH_3O	H	H	CH_3	H	HO
k)	CH_3CONH	H	H	CH_3	H	HO
l)	NO_2	H	CH_3	CH_3	H	HOC_2H_4O

Farbstoffe der Formel V:

	Z^1	Z^2
a)	Cl	H
b)	Cl	CH_3O
c)	Br	H
d)	Br	CH_3O

Besonders hervorzuheben sind Mischungen, enthaltend mindestens einen Azofarbstoff der Formel IIId, IIIk und/oder IVb sowie Vb.

Vorteilhafte Farbstoffmischungen sind solche, die 70 bis 90 Gew.-% des Farbstoffs der Formel IIa und 10 bis 30 Gew.-% des Farbstoffs der Formel IIb, jeweils bezogen auf das Gewicht an Farbstoff IIa und IIb, aufweisen.

Die neuen Farbstoffmischungen enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe, a) 10 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 17 Gew.-%, mindestens eines Azofarbstoffs der Formel I, b) 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-%, des Azofarbstoffs der Formel IIa und gegebenenfalls der Formel IIb, c) 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, mindestens eines Azofarbstoffs der Formel III und/oder IV sowie d) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V, mit der Maßgabe, daß die Summe der unter a), b), c) und d) genannten Farbstoffe 100 Gew.-% ergibt.

Bei den Farbstoffen der Formel I, IIa, IIb, III, IV und V handelt es sich im allgemeinen um bekannte Farbstoffe. Sie sind z.B. aus der DE-A-2 818 653, DE-A-3 112 427, EP-A-64 221, US-A 5 283 326 oder aus K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. III, Seiten 444 bis 447, Academic Press, New York, London, 1970, bekannt oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erfolgt auf an sich bekanntem Weg, z.B. durch Mischen der jeweiligen Partner im genannten Gewichtsverhältnis. Gegebenenfalls können den neuen Mischungen weitere Komponenten, z.B. Dispergiermittel, wie Ligninsulfonate oder Sulfonierungsprodukte des Reaktionsprodukts von Formaldehyd mit Aromaten, oder andere Hilfsstoffe, zugesetzt werden. Es ist auch möglich, bereits fertige Farbstoffpräparationen der jeweiligen Partner oder fertige Farbstoffpräparationen mit reinen Farbstoffen abzumischen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin Farbstoffzubereitungen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung, einer eingangs näher bezeichneten Farbstoffmischung sowie 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffpräparation, Dispergiermittel.

Die neuen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben von Polyestern in textiler Form. Erfindungsgemäß sind darunter textile Formen, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder

Non-wovens, aus Polyester oder Mischgewebe von Polyestern mit Baumwolle, Wolle, Celluloseacetat oder Triacetat zu verstehen. Man erhält Ausfärbungen in schwarzen Farbtönen. Die Färbeverfahren sind an sich bekannt. Nähere Einzelheiten können auch den Beispielen entnommen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zum Färben von Polyestern in textiler Form, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Polyester in wäßriger Flotte mit der oben näher bezeichneten Farbstoffmischung färbt und den gefärbten Polyester anschließend, gegebenenfalls nach einer reduktiven Nachreinigung, mit einem Siliconöl behandelt.

Die Färbung wird in der Regel bei einer Temperatur von 90 bis 140°C vorgenommen, wobei 120 bis 135°C besonders zu nennen sind. Der pH-Wert beträgt dabei im allgemeinen 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5.

Während der Färbung können im Färbebad noch weitere an sich bekannte Färbereihilfsmittel zugegen sein, z.B. Dispergiermittel auf Basis von Ligninsulfonaten oder Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd.

Danach entnimmt man das Färbegut, wäscht es, unterzieht es gegebenenfalls einer an sich bekannten reduktiven Nachbehandlung (z.B. mit Natriumdithionit) bei 60 bis 80°C und Trocknung und behandelt es dann mit einem Siliconöl. Bei dieser Behandlung klotzt man das Färbegut in wäßriger Flotte bei ca. 20 bis 30°C mit einem handelsüblichen Siliconöl, z.B. auf Basis von aminoalkylmodifizierten Polysiloxanen, bei einer Flottenaufnahme von 50 bis 100 %. Danach erfolgt Trocknung bei 100 bis 130°C und schließlich Fixierung bei 160 bis 260°C.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen ergeben farbstarke Färbungen und verfügen über eine neutrale Abendfarbe. Außerdem weisen sie ausgezeichnete Produktionseigenschaften auf. Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, d.h. bei Nachbehandlung der mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen gefärbten Polyester in textiler Form mit Ausrüstungsmitteln auf Basis von Siliconölen resultiert eine Erhöhung der Farbstärke, die abhängig von der Qualität des verwendeten Polyesters 20 bis 40 % betragen kann. Außerdem weist das so behandelte Textilgut in unveränderter Weise die gewünschte neutrale Abendfarbe auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Färbevorschrift

10 g Polyestergewebe werden bei einer Temperatur von 50°C in 200 ml einer Färbeflotte gegeben, die X Gew.-%, bezogen auf das Polyestergewebe, einer Farbstoffpräparation enthält und deren pH-Wert mittels Essigsäure auf 4,5 eingestellt ist. Man behandelt 5 Minuten bei 50°C, steigert dann die Temperatur der Flotte innerhalb von 30 Minuten auf 130°C, hält 60 Minuten bei dieser Temperatur und läßt dann innerhalb von 20 Minuten auf 60°C abkühlen.

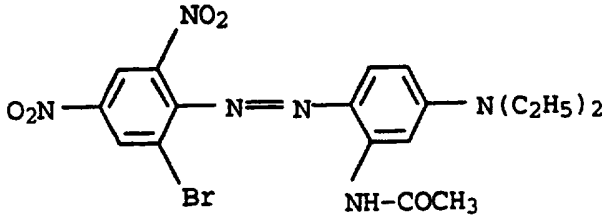
Danach wird das ausgefärbte Polyestergewebe reduktiv gereinigt, indem man es 15 Minuten in 200 ml einer Flotte, die 5 ml/l 32 gew.-%ige Natronlauge, 3 g/l Natriumdithionit und 1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 48 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl enthält, bei 65°C behandelt. Schließlich wird das Gewebe gespült, mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, nochmals gespült und getrocknet.

Anschließend klotzt man das Polyestergewebe mit 40 g/l eines handelsüblichen Siliconöls auf Basis eines aminoalkylmodifizierten Polysiloxans bei einem pH-Wert von 5 bis 6. Die Flottenaufnahme beträgt 100 %. Man trocknet 3 Minuten bei 120°C und behandelt noch 1 Minute bei 180°C.

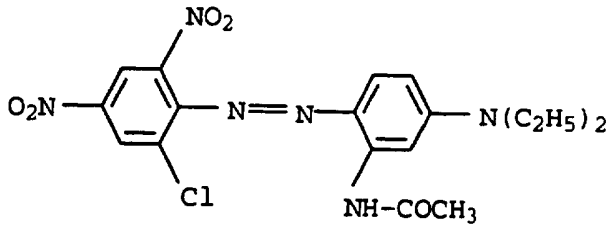
Die obengenannte Farbstoffpräparation enthielt jeweils 40 Gew.-% an Farbstoffmischung sowie 60 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis von Ligninsulfonat, jeweils bezogen auf das Gewicht der Präparation.

Die Farbstoffmischung setzte sich dabei wie in der folgenden Tabelle angegeben zusammen, wobei folgende Farbstoffe verwendet wurden.

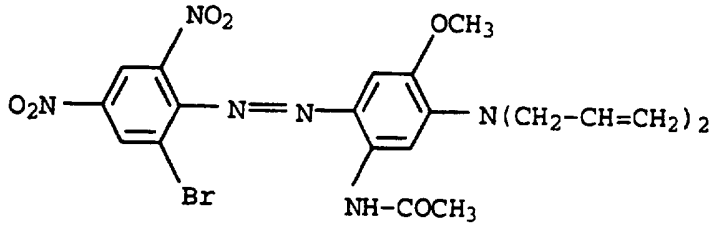
Farbstoff 1



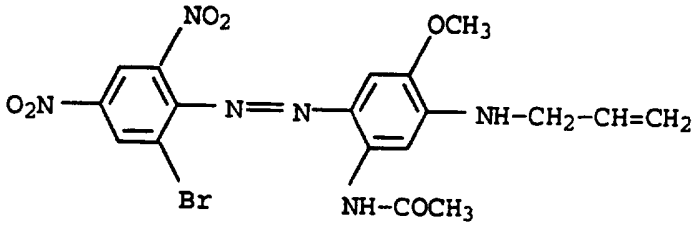
Farbstoff 2



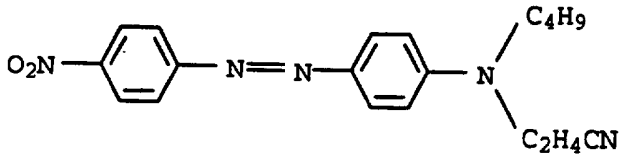
Farbstoff 3



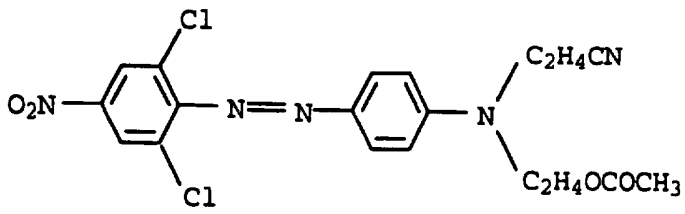
Farbstoff 4



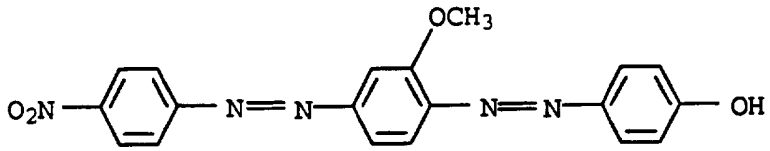
Farbstoff 5



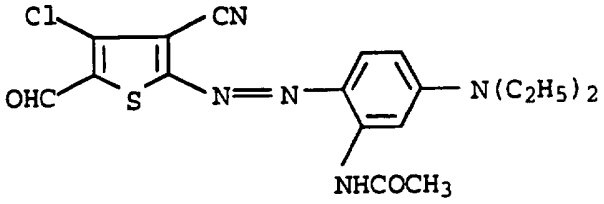
Farbstoff 6



Farbstoff 7



Farbstoff 8



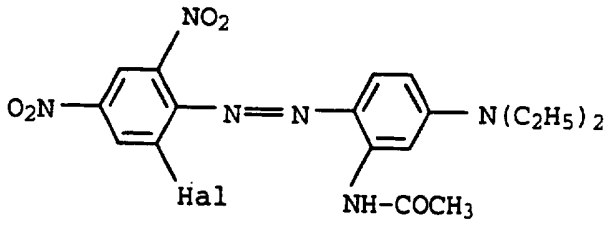
Bsp. Nr.	Farbstoff Nr.								angewandte Menge an Farbstoff-präparation (X)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	[Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischung]								
1	14	0	45	0	0	0	40	1	4,4
2	0	16	46	0	0	0	37	1	4,5
3	12	0	45	0	41	0	0	2	4,5
4	12	0	45	0	0	42	0	1	4,5
5	13	0	30	15	0	0	40	2	4,3
6	13	0	47	0	0	0	40	0	4,4

Mit den Mischungen der Beispiele 1 bis 6 erhielt man jeweils farbstarke schwarze Färbungen, die auch nach der Behandlung mit einem Siliconöl zur Farbverstärkung noch eine unveränderte Abendfarbe aufweisen.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe,

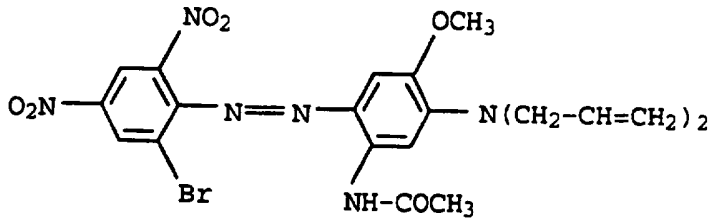
a) 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel I



(I),

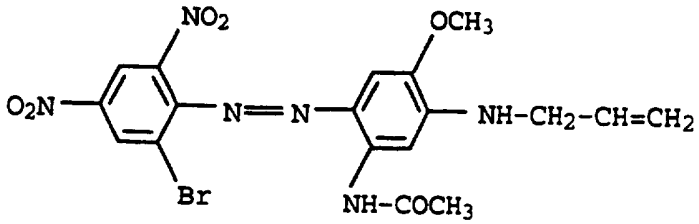
in der Hal Chlor oder Brom bedeutet,

b) 30 bis 80 Gew.-% des Azofarbstoffs der Formel IIa



(IIa)

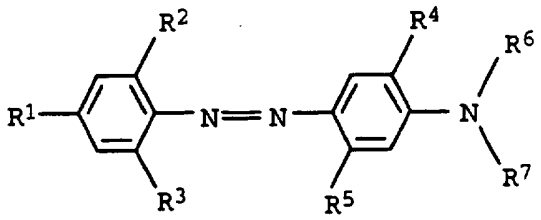
und gegebenenfalls des Farbstoffs der Formel IIb



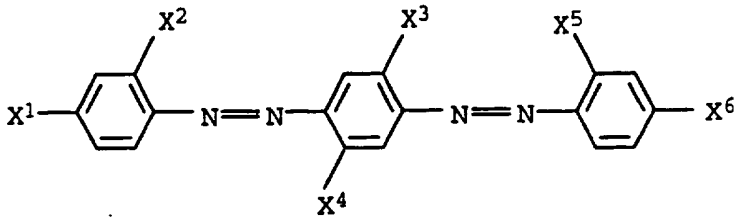
(IIb),

wobei der Anteil an Farbstoff IIa 50 bis 100 Gew.-% und an Farbstoff IIb 0 bis 50 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht an Farbstoff IIa und IIb,

c) 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel III und/oder IV



(III)



(IV),

worin

R^1 Nitro oder C_1-C_4-Alkylsulfonyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Chlor oder R^2 Brom und R^3 Wasserstoff oder Brom,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Chlor,

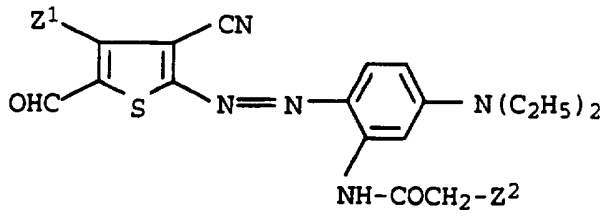
R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Phenyl oder C_1-C_4-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy, Phenoxy, 2-Cyanoethoxy, Acetyloxy, Phenoxyacetyloxy, Benzoyloxy, Methoxycarbonyloxy oder Phenylaminocarbonyloxy substituiert ist, oder, wenn R^2 und R^3 jeweils für Wasserstoff oder Chlor stehen, auch C_1-C_4-Cyanoalkyl,

X^1 Wasserstoff, Hydroxy, Methoxy, Acetylamino oder Nitro,

X^2, X^3, X^4 und X^5 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und

X^6 Hydroxy, 2-Hydroxyethoxy, Formyl oder Methoxycarbonylamino bedeuten, sowie

d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V



(V),

in der

Z^1 Chlor oder Brom und

Z^2 Wasserstoff oder Methoxy bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe der unter a), b), c) und d) genannten Farbstoffe 100 Gew.-% ergibt.

2. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend mindestens einen Azofarbstoff der Formel III und/oder IV, worin

R^1 Nitro,

R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder jeweils Chlor,

R^4 Wasserstoff oder Chlor,

R^5 Wasserstoff und

R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, C_1-C_4-Alkyl oder durch Hydroxy, Phenoxy, 2-Cyanoethoxy, Acetyloxy, Phenoxyacetyloxy, Benzoyloxy, Methoxycarbonyloxy, Phenylaminocarbonyloxy oder Cyano substituiertes Ethyl

bedeuten und X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 und X^6 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

3. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe, mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V.

4. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffe mindestens eines Azofarbstoffs der Formel V, in der Z^1 Chlor bedeutet.

5. Farbstoffzubereitungen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung, einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 sowie 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitungen, Dispergiermittel.

6. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 zum Färben von Polyestern in textiler Form.

7. Verfahren zum Färben von Polyestern in textiler Form, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyester in wäßriger Flotte mit einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 färbt und den gefärbten Polyester anschließend, gegebenenfalls nach einer reduktiven Nachbehandlung, mit einem Siliconöl behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 95/04405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/22 C09B67/38 D06P3/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 590 438 (BASF AG) 6 April 1994 cited in the application see the whole document ---	1-7
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 85-071749 & JP,A,60 026 060 (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 8 February 1985 cited in the application see abstract ---	1-7
A	EP,A,0 078 006 (BASF AG) 4 May 1983 see the whole document & US,A,4 405 330 cited in the application ---	1-7
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 1996	27.03.1996

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 95/04405

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6 May 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 166285u, page 107; see abstract & PL,A,148 426 ---	1-7
A	EP,A,0 311 910 (BASF AG) 19 April 1989 see page 1, line 11 - page 2, line 32 -----	1,3-7

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 95/04405

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0590438	06-04-94	DE-A- 4232558	31-03-94
		BR-A- 9303894	03-05-94
		CN-A- 1085924	27-04-94
		JP-A- 6192588	12-07-94
		US-A- 5393308	28-02-95
EP-A-0078006	04-05-83	DE-A- 3142609	05-05-83
		JP-C- 1637043	31-01-92
		JP-B- 2062592	26-12-90
		JP-A- 58080353	14-05-83
		US-A- 4405330	20-09-83
EP-A-0311910	19-04-89	DE-A- 3734586	03-05-89
		DE-A- 3876926	04-02-93
		JP-A- 1132666	25-05-89
		US-A- 4908041	13-03-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04405

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/22 C09B67/38 D06P3/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 590 438 (BASF AG) 6.April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 85-071749 & JP,A,60 026 060 (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 8.Februar 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1-7
A	EP,A,0 078 006 (BASF AG) 4.Mai 1983 siehe das ganze Dokument & US,A,4 405 330 in der Anmeldung erwähnt ---	1-7
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12.März 1996	27.03.1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04405

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6.Mai 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 166285u, Seite 107; siehe Zusammenfassung & PL,A,148 426 ---	1-7
A	EP,A,0 311 910 (BASF AG) 19.April 1989 siehe Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 32 -----	1,3-7

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04405

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0590438	06-04-94	DE-A-	4232558	31-03-94
		BR-A-	9303894	03-05-94
		CN-A-	1085924	27-04-94
		JP-A-	6192588	12-07-94
		US-A-	5393308	28-02-95
EP-A-0078006	04-05-83	DE-A-	3142609	05-05-83
		JP-C-	1637043	31-01-92
		JP-B-	2062592	26-12-90
		JP-A-	58080353	14-05-83
		US-A-	4405330	20-09-83
EP-A-0311910	19-04-89	DE-A-	3734586	03-05-89
		DE-A-	3876926	04-02-93
		JP-A-	1132666	25-05-89
		US-A-	4908041	13-03-90