(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 695 613 A5

(51) Int. Cl.: C09B 67/22 (2006.01)
D06P 1/384 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Gesuchsnummer: 00972/05

(22) Anmeldedatum: 08.06.2005

(24) Patent erteilt: 14.07.2006

(45) Patentschrift veröffentlicht: 14.07.2006

(73) Inhaber:
BEZEMA AG, Industriegebiet Letzau
9462 Montlingen (CH)

(72) Erfinder:
Ralph Steffens, 9494 Schaan (LI)
Elena Schramm-(Jeliazkova), 6900 Bregenz (AT)
Detlef Fischer, 9302 Kronbühl/Wittenbach (CH)
Amol Wasudev Palekar,
Mulund (West), 400 082 Mumbai (IN)

(74) Vertreter:
Dr. Walter-Joachim Schulze, Obere Quaderstrasse 21
7015 Tamins (CH)

(54) Mischungen von schwermetallfreien faserreaktiven Farbstoffen auf der Basis von Triazo-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die Erfindung beinhaltet Mischungen von schwermetallfreien faserreaktiven Farbstoffen auf der Basis von Triazo-Farbstoffen mit weiteren Farbstoff-Komponenten, die schon mit geringen Einsatzmengen an Farbstoff zu sehr dunklen Färberesultaten im Bereich Schwarz und Marine führen, sowie die Verwendung dieser Mischungen zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien und die Herstellung der Triazo-Verbindungen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mischungen von schwermetallfreien faserreaktiven Farbstoffen aus Triazo-Verbindungen und weiteren faserreaktiven Farbstoff-Komponenten und deren Verwendung, sowie die Herstellung der Triazo-Verbindungen.

[0002] Faserreaktive Farbstoffe gehen in Färbe- und Druckprozessen kovalente Verknüpfungen mit Fasermaterialien ein und weisen dadurch häufig ein überdurchschnittliches Nassechtheits-Niveau auf. Voraussetzung für Reaktionen zwischen Reaktivfarbstoffen mit ihren elektrophilen Zentren und Fasermaterialien sind nucleophile Gruppen wie z.B. Hydroxy- oder Aminogruppen auf den Textilfasern, wie sie z.B. in Baumwolle, Celluloseregeneratfasern und Wolle anzutreffen sind. Für Anwendungen in der Textilveredlung sind vorgefertigte Mischungen gut kombinierbarer Farbstoffe von besonderem Interesse, da diese einfach in ihrer Anwendung sind und mit hoher Reproduzierbarkeit die gewünschte Nuance ergeben. Für dunkle Nuancen, wie Schwarz oder Marine, werden vielfach Mischungen faserreaktiver Farbstoffe eingesetzt, deren Komponenten unterschiedliche Extinktionsmaxima im UV/VIS-Bereich aufweisen. Dadurch vermögen diese Mischungen als Kombinationsfärbung einen grossen Wellenlängenbereich des einfallenden Lichts zu absorbieren und ergeben damit auf textilen Fasermaterialien z.B. einen tiefschwarzen Farbeindruck.

[0003] Mischungen faserreaktiver Farbstoffe, die sich speziell für Färbungen mit Schwarz- oder Marine-Nuancen eignen, sind bekannt und sind beispielsweise in den Dokumenten WO 03/080 739 oder WO 2004/069 937 erwähnt. Naturgemäss werden aber für sehr dunkle Nuancen auf Fasermaterialien hohe Einsatzmengen an Farbstoff erforderlich.

[0004] Für Anwendungen im Bereich der Textilveredlung cellulosischer oder stickstoffhaltiger Fasermaterialien sind Reaktivfarbstoffe von besonderem Interesse, da diese neben einem guten Echtheitsniveau auch brillante Farbtöne und eine hohe Reproduzierbarkeit der Färbeprozesse ermöglichen. Für die industrielle Textilveredlung sind bei Reaktivfärbungen im Hinblick auf eine ökonomische und auch ökologisch vorteilhafte Prozessführung vor allem die Farbstoffe von Interesse, welche von sich aus schon sehr farbstark sind und zudem dank einer guten Fixierung und gutem Farbaufbau schon in relativ geringen Einsatzmengen zu den gewünschten Färberesultaten führen.

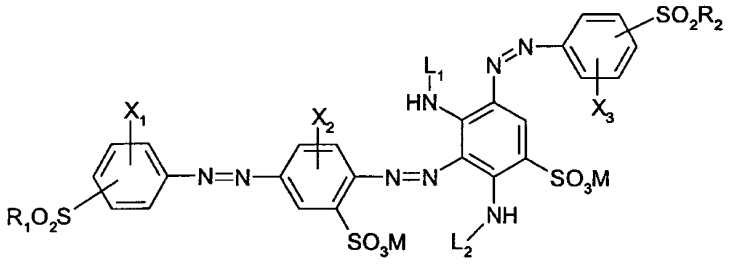
[0005] Faserreaktive Farbstoffe, die im Chromophor über einen Chelat-Komplex ein Ion eines Schwermetalls enthalten, weisen vielfach eine hohe Lichtechtheit auf, führen aber oftmals zu weniger brillanten Färberesultaten. Zudem können solche Metallkomplexe zu Problemen mit Abwasserbelastungen in den verarbeitenden Betrieben oder zu metallhaltigen Extrakten aus den eingefärbten Fasern führen. Bei der Verwendung faserreaktiver Farbstoffe für die Färbung von Fasermischungen aus cellulosischen und synthetischen Fasern, wie z.B. einem Baumwolle-Polyamid-Mischgewebe, ist es des Weiteren vorteilhaft, wenn der faserreaktive Farbstoff keine störende Anfärbung der synthetischen Faseranteile ergibt. Aus einer teilweisen Anfärbung der synthetischen Fasern mit faserreaktiven Farbstoffen können schlechtere Waschechtheiten resultieren. Zudem kann, insbesondere bei Mischungen von faserreaktiven Farbstoffen, ein unterschiedliches Anfärben der cellulosischen und der synthetischen Anteile bei solchen Fasermischungen ein uneinheitliches Färberesultat ergeben.

[0006] In der Textilindustrie werden somit für dunkle Nuancen metallfreie Reaktivfarbstoffe benötigt, die über ausreichend hohe Löslichkeiten und Lichtechtheiten verfügen und die bei geringem Farbstoffeinsatz zu Einfärbungen mit guten Waschechtheiten führen.

[0007] Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst, die Mischungen schwermetallfreier faserreaktiver Farbstoffe zur Verfügung stellt, welche im Vergleich zu herkömmlichen Farbstoffmischungen schon mit relativ geringer Einsatzmenge zu sehr dunklen Färberesultaten im Bereich Schwarz und Marine führen.

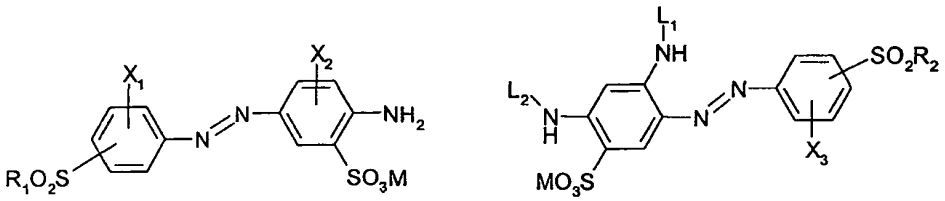
[0008] Die erfindungsgemässen Mischungen beinhalten eine oder mehrere, bevorzugt eine oder zwei Triazo-Verbindungen a) der allgemeinen Formel (1),

a)



(1)

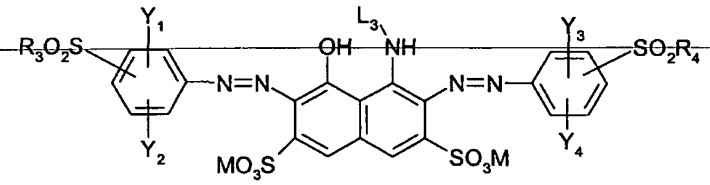
welche mittels Diazotierung der aminofunktionalisierten Komponente (A) mit anschliessender Kupplung mit Komponente (B) hergestellt werden,



(A) (B)

zusammen mit einem oder mehreren, bevorzugt einer Farbstoff-Komponente b) der allgemeinen Formel (2),

b)



(2)

und wahlweise
c) mindestens einem weiteren faserreaktiven Farbstoff als Misch- oder Nuancierkomponente sowie
d) wahlweise weiteren farblosen Additiven nach dem Stand der Technik.

[0009] Beispiele für solche Misch- oder Nuancierkomponenten werden unten angeführt.

[0010] In diesen Formeln bedeuten:
i) R_1 ist -O-M und R_2 ist $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z, oder
ii) R_2 ist -O-M und R_1 ist $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z.

[0011] Die Formel (1) enthält somit nur eine faserreaktive Gruppe der Formel $-SO_2-CH=CH_2$ oder $-SO_2CH_2CH_2$-Z.

[0012] R_3 und R_4 sind unabhängig von R_1 und R_2: $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z, wobei Z für Hydroxy, Chlorid, Bromid oder insbesondere bevorzugt für Sulfat steht.

[0013] L_1, L_2 und L_3 bedeuten unabhängig voneinander:
-H, $-CH_2COO$-M, $-CH_2CH_2COO$-M, $-CH_2CH_2OH$ oder-CH_2SO_3-M.

[0014] X_1, X_2 und X_3 sind unabhängig voneinander:
-H, $-NH_2$, -NH-acetyl, $-NH-CH_2COO$-M, $-(C_1-C_3)$-alkyl, $-(C_1-C_3)$-alkoxy,
$-NO_2$ oder-SO_3-M,

[0015] Y_1, Y_2, Y_3 und Y_4 sind unabhängig voneinander:
-H, $-NH_2$, -NH-acetyl, $-NH-CH_2COO$-M, $-(C_1-C_3$-alkyl, $-(C_1-C_3)$-alkoxy,
$-NO_2$ oder-SO_3-M,

[0016] M steht hier, in Formel (1) und in Formel (2) für:
Wasserstoff, Ammonium, Trialkyl-ammonium, Tetraalkyl-ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls.

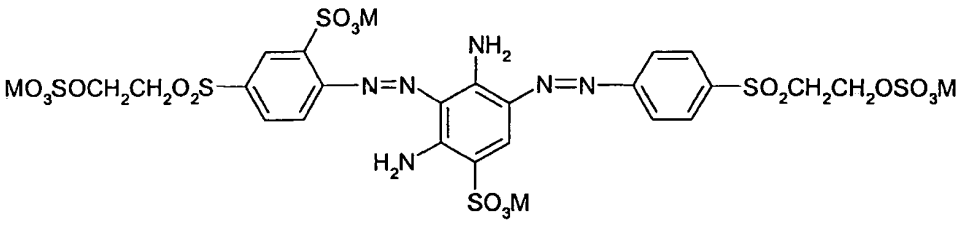
[0017] Die Gruppen X_1-X_3 und das spezifische Substitutionsmuster der Triazo-Verbindungen gemäss Formel (1) beeinflussen deren Löslichkeit sowie bei cellulosischen Fasern deren Faseraffinität. Ähnliche Faseraffinitäten der cellulosischen Fasern deren Faseraffinität. Ähnliche Faseraffinitäten der Verbindungen gemäss Formel (1) im Vergleich zu Verbindungen gemäss Formel (2) ermöglichen in Mischungen gleichartige Wechselwirkungen zwischen Fasermaterial und Farbstoffanteilen, die in vielen Färbeverfahren Voraussetzung für ein gleichmässiges Anfärben des Fasermaterials sind.

[0018] In den erfindungsgemässen Mischungen sind die Triazo-Verbindungen a) mit 3–55 Gew.-% und die Farbstoff-Komponenten b) mit 45–97 Gew.-% enthalten. Als Komponente c) können wahlweise zusätzlich weitere faserreaktive Farbstoffe in Anteilen von 1–20 Gew.-%, als Misch- oder Nuancierkomponenten beigemischt sein, ohne dass dabei die vorteilhaften Eigenschaften der ursprünglichen Mischungen verloren gehen.

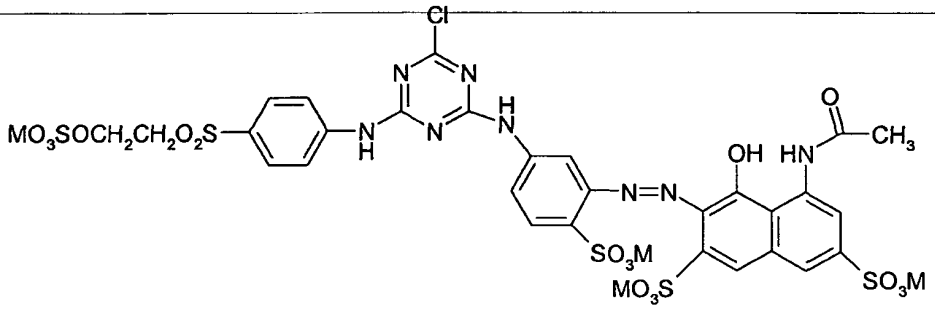
[0019] Dabei sind Mischungen aus 20 bis 40 Gew.-% Triazo-Verbindungen a), 60 bis 80 Gew.-% Farbstoff-Komponenten b) und zusätzlich 3–10 Gew.-% weiteren faserreaktiven Farbstoffe c) besonders bevorzugt.

[0020] Beispiele für bevorzugt eingesetzte weitere faserreaktive Farbstoffe c) sind Komponenten gemäss den allgemeinen Formeln (3), (4), (5) und (6).

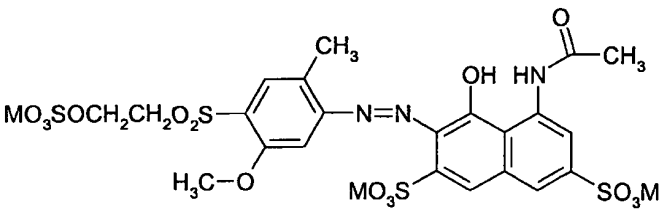
[0021]



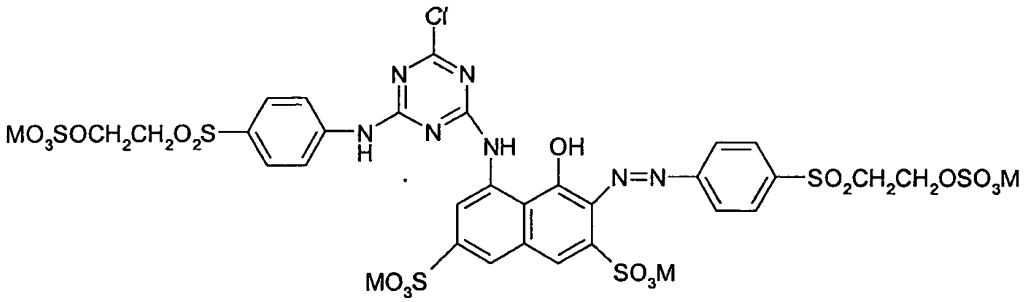
(3)



(4)



(5)



(6)

[0022] In den Formeln (3), (4), (5) und (6) steht M für Wasserstoff, Ammonium, Trialkyl-ammonium, Tetraalkyl-ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls.

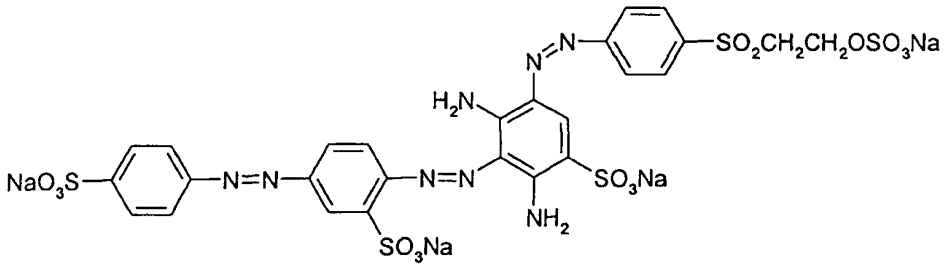
[0023] Durch die die zusätzliche Beimischung von Nuancierkomponenten c) in Gew.-%-Anteilen von 1–20%, bevorzugt 3–10 Gew.-%, z.B. von Gelb-, Orange- und Rot-Komponenten zu der beschriebenen Farbstoffmischung kann bei Schwarz- und Marine-Färbungen auf geeigneten Fasermaterialien ein sehr grosser Teil der möglichen Nuancen erreicht werden. Je nach Mischungsverhältnis der Komponenten können sowohl grünere als auch rötere Schwarz- oder Marine-Nuancen eingestellt werden.

[0024] Mit den erfindungsgemässen Mischungen der schwermetallfreien faserreaktiven Farbkomponenten a), b) und wahlweise c), welche in hohem Masse über die für eine industrielle Nutzung erforderlichen Eigenschaften verfügen, werden im Vergleich zu anderen bekannten vorgefertigten Mischungen faserreaktiver Farbstoffe für Schwarz- und Marine-Nuancen egale Färbungen in dunklen Nuancen bereits mit vergleichsweise geringen Farbstoff-Einsatzmengen erreicht.

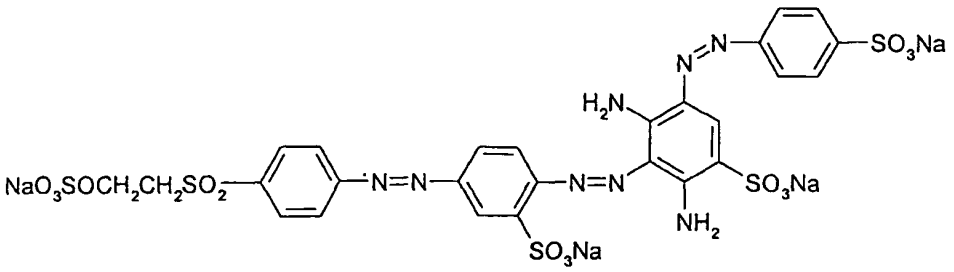
[0025] Die Triazo-Verbindungen a) gemäss Formel (1) weisen im Vergleich zu herkömmlichen faserreaktiven Farbstoffen überdurchschnittliche Extinktionskoeffizienten auf. Die ähnlich hohe Löslichkeit und die gleichartige Faseraffinität zu cellulosischen Fasermaterialien der Verbindungen gemäss Formeln (1) und (2) führen zu einer optimalen Kombinierbarkeit dieser Komponenten. Die molekulare Geometrie der Triazo-Verbindungen gemäss Formel (1) mit nicht linear zueinander stehenden Azo-Bindungen trägt dazu bei, dass diese Farbstoffe in Ausziehverfahren nicht durch Farbstoffe gemäss Formel (2) blockiert werden und dass nicht fixierte Anteile von Farbstoff gemäss Formel (1) nach einem Färbeprozess gut auswaschbar bleiben. In kontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Färbeverfahren wird dadurch die Reproduzierbarkeit von gleichmässigen Färberesultaten erhöht und in Färbeprozessen nach dem Ausziehverfahren können hohe Ausziehgrade auch mit relativ geringen Salzkonzentrationen erreicht werden. Zudem können die Gruppen L_1, L_2, M, R_1, R_2, X_1, X_2 und X_3 in den Triazo-Verbindungen gemäss Formel (1) massgeblich zu einer verbesserten Löslichkeit in wässrigen, stark elektrolythaltigen Medien beitragen. Eine hohe Löslichkeit der Farbkomponenten ist insbesondere bei Färbungen in tiefen Nuancen wie z.B. Schwarz in bestimmten Färbeverfahren erforderlich.

[0026] Färbungen von cellulosischen Fasermaterialien mit faserreaktiven Farbstoffen werden in der Textilindustrie üblicherweise im alkalischen pH-Bereich durchgeführt. Bei der Färbung von Fasermischungen unter diesen typischen Bedingungen zeigt sich, dass z.B. bei Baumwolle-Polyamid-Mischungen lediglich der Baumwolle-Anteil sehr dunkel gefärbt wird und der Polyamid-Anteil nur sehr wenig gefärbt wird. Dadurch wird ein gleichmässiges Erscheinungsbild der Färberesultate ermöglicht, welcher ein separates Färben der Synthesefasern erleichtert. Durch die geringe Tendenz der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen, insbesondere der Triazo-Verbindungen gemäss Formel (1), bei Mischfasern die Anteile an synthetischen Fasern anzufärben, kann ein sehr hohes Waschechtheitsniveau auch bei textilen Materialien aus Fasermischungen erreicht werden. Vorteilhaft ist ausserdem, dass alle Komponenten der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen durch reduktive Behandlungen, wie z.B. im Ätzdruck, in gleichem Masse und vollständig entfärbt werden können und so verschiedenartige Effekte in der Textilveredlung ermöglicht werden. Neben einem hohen Nassechtheitsniveau ergeben die erfindungsgemässen Mischungen faserreaktiver Farbstoffe vorteilhafterweise bei sehr dunklen Nuancen auch gute Lichtechtheiten.

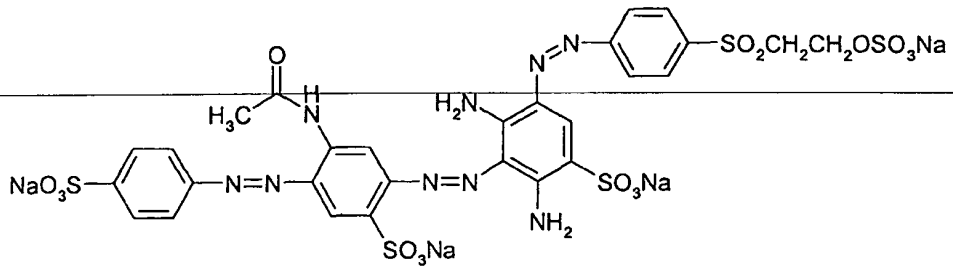
[0027] Bevorzugte Triazo-Verbindungen a) sind hierbei die Verbindungen (1a), (1b), (1c) und (1d), in welchen das jeweilige spezifische Substitutionsmuster die färberische Eigenschaft dieser Komponenten so beeinflusst, dass diese Verbindungen sich sehr gut mit den Farbstoff-Komponenten gemäss Formel (2) kombinieren lassen.



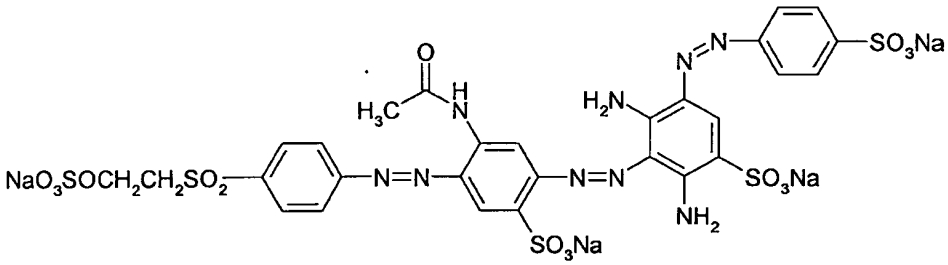
(1a)



(1b)

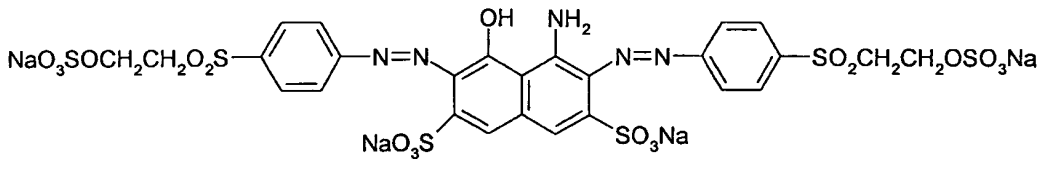


(1c)



(1d)

[0028] Bevorzugt sind Mischungen aus Triazo-Verbindungen, insbesondere der Triazo-Verbindungen (1a) bis (1d), mit einer Farbstoff-Komponente b) gemäss Formel (2a), um die erwünschten dunklen Nuancen wie Schwarz oder Marine zu erreichen (s. Beispiele 5 bis 11),

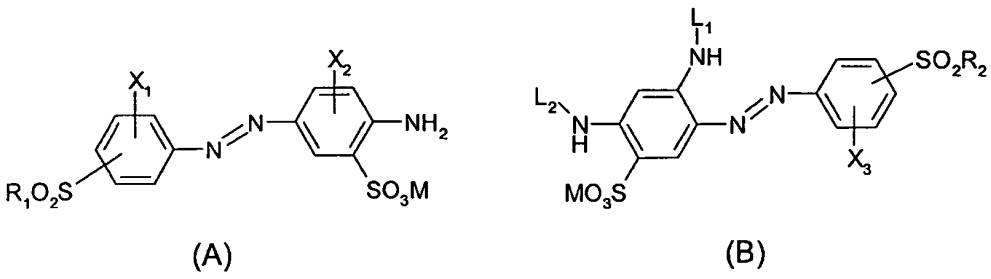


(2a)

[0029] Die Erfindung beinhaltet auch die Verwendung der Mischung gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 mit einem Farbstoffanteil von 3 bis 40 Gew.-% in wässrigen Flüssigpräparationen zum Färben oder Bedrucken von cellulosischen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

[0030] Die Erfindung beinhaltet ausserdem die Herstellung der Triazo-Verbindungen a) als Basis der Mischungen gemäss Anspruch 1 bis 6

.

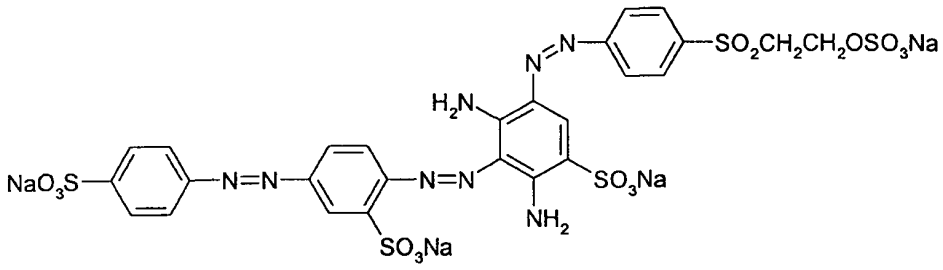


(A) (B)

[0031] Die Herstellung erfolgt mittels Diazotierung einer entsprechenden Amino-funktionalisierten Monoazo-Komponente (A) und deren Kupplung mit einer zweiten Monoazo-Komponente (B). Die entsprechenden Monoazo-Komponenten werden mittels Diazotierung und Azo-Kupplung sowie teilweise Sulfonierung aus geeigneten Zwischenprodukten unter den für diese Reaktionen üblichen Bedingungen nach dem Stand der Technik hergestellt.

Beispiel 1: Komponente (1a)

[0032] In einem ersten Reaktionsgefäss werden 62 Teile 4-((2-(Sulfoxy)ethyl)sulfonyl)anilin mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben. Danach wird diese Suspension zu einer Lösung von 40 Teilen m-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 100 Teilen Eiswasser gegeben und das Reaktionsgemisch während 15 h bei 0–5°C gerührt.
In einem zweiten Reaktionsgefäss werden 77 Teile p-Amino-azo-benzol-3,4-disulfonsäure in 100 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 17 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben.
Danach wird die Lösung im ersten Reaktionsgefäss in die Suspension mit der diazotierten Monoazo-Komponente aus dem zweiten Reaktionsgefäss gegeben, der pH durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 6.4 eingestellt und während 8 h bei 0–5°C gerührt. Die Triazo-Komponente (1a) wird nun durch Sprüh- oder Blechtrocknung der Reaktionslösung als oranges Pulver erhalten.

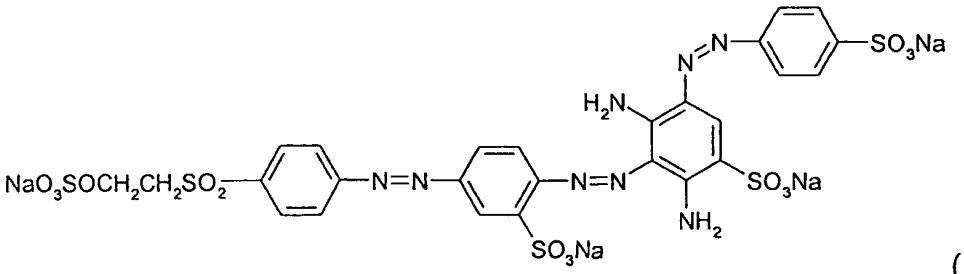


(1a)

Beispiel 2: Komponente (1b)

[0033] In einem ersten Reaktionsgefäss werden 38 Teile p-Sulfanilsäure mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben. Danach wird diese Suspension zu einer Lösung von 40 Teilen m-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 100 Teilen Eiswasser gegeben und das Reaktionsgemisch während 15 h bei 0–5°C gerührt.
In einem zweiten Reaktionsgefäss werden 78 Teile 4´-((2-(Sulfoxy)ethyl)sulfonyl)-4-aminoazobenzol unter Kühlung portionsweise bei 25°C in 200 Teile 65% Oleum eingetragen. Danach wird während 4 h bei 40°C gerührt und nach vollständiger Sulfonierung die Reaktionsmischung auf 800 Teile Eis gegeben und die ausgefallene Aminoazoverbindung abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die Paste in 100 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 18 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben.
Danach wird die Lösung im ersten Reaktionsgefäss in die Suspension mit der diazotierten Monoazo-Komponente aus dem zweiten Reaktionsgefäss gegeben, der pH durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 6.4 eingestellt und während 8

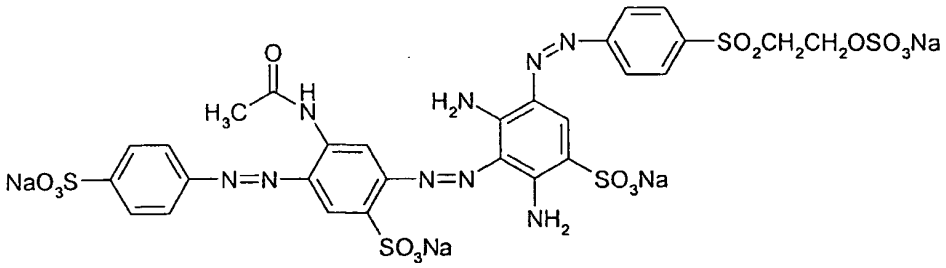
h bei 0–5°C gerührt. Die Triazo-Komponente (1b) wird nun durch Sprüh- oder Blechtrocknung der Reaktionslösung als oranges Pulver erhalten.



(1b)

Beispiel 3: Komponente (1c)

[0034] In einem ersten Reaktionsgefäss werden 62 Teile 4-((2-(Sulfoxy)ethyl)sulfonyl)anilin mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben. Danach wird diese Suspension zu einer Lösung von 40 Teilen m-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 100 Teilen Eiswasser gegeben und das Reaktionsgemisch während 15 h bei 0–5°C gerührt.
In einem zweiten Reaktionsgefäss werden 38 Teile p-Sulfanilsäure mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 18 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt. Daraufhin wird diese Suspension zu einer Lösung von 50 Teilen 1-N-Acetyl-meta-phenylendiamin-4-sulfonsäure und 20 Teilen Natriumcarbonat in 100 Teilen Eiswasser gegeben und das Reaktionsgemisch während 15 h bei 0–5°C gerührt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion werden 40 Teile Salzsäure (32%) zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird wiederum während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben.
Nach vollständiger Reaktion wird nun die Lösung aus dem ersten Reaktionsgefäss in die Suspension im zweiten Reaktionsgefäss gegeben, der pH-Wert durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 5.0 erhöht und daraufhin während 5 h bei 0–5°C gerührt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion wird die Triazo-Komponente (1c) durch Sprüh- oder Blechtrocknung der Reaktionslösung als braunes Pulver erhalten.

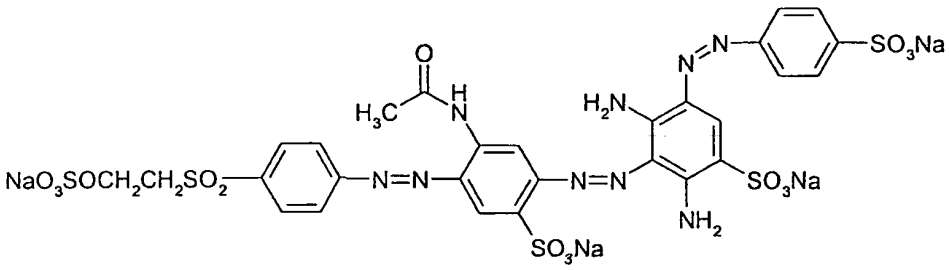


(1c)

Beispiel 4: Komponente (1d)

[0035] In einem ersten Reaktionsgefäss werden 38 Teile p-Sulfanilsäure mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben. Danach wird diese Suspension zu einer Lösung von 40 Teilen m-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 100 Teilen Eiswasser gegeben und das Reaktionsgemisch während 15 h bei 0–5°C gerührt.
In einem zweiten Reaktionsgefäss werden 62 Teile 4-((2-(Sulfoxy)ethyl)sulfonyl)anilin mit 200 Teilen Eiswasser suspendiert und 35 Teile Salzsäure (32%) beigemischt. Nach dem Abkühlen auf 0–5°C in einem Eisbad werden 100 Teile Eis zugegeben und mittels Zugabe von 16 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Reaktionsmischung wird während 40 min bei 0–5°C gerührt und daraufhin 1 Teil Sulfaminsäure zugegeben. Nach vollständiger Reaktion wird die Lösung aus dem ersten Reaktionsgefäss in die

Suspension im zweiten Reaktionsgefäss gegeben, der pH-Wert durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 5.0 erhöht und daraufhin während 5 h bei 0–5°C gerührt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion wird die Triazo-Komponente (1d) durch Sprüh- oder Blechtrocknung der Reaktionslösung als braunes Pulver erhalten.



(1d)

Die Triazo-Verbindungen a) gemäss Formel (1), Diazo-Verbindungen b) gemäss Formel (2) und wahlweise weitere faserreaktive Farbstoffe können als Feststoffe und als in wässrigen Medien gelöste Komponenten gemischt werden.

Beispiel 5

[0036] Eine Farbstoffmischung wird durch mechanisches Mischen hergestellt, welche 29 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1a) und 71 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (2a) enthält. Wahlweise kann diese Mischung mit einem Teil Natriumdihydrogenphosphat versetzt werden und in enthärtetem Wasser gelöst werden. Diese Lösung kann filtriert und danach über einen Sprühtrocknungsprozess getrocknet werden.

Beispiel 6

[0037] Eine Farbstoffmischung wird durch mechanisches Mischen hergestellt, welche 26 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1a), 6 Teile der Monoazo-Verbindung gemäss Formel (6) und 68 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (2a) enthält. Wahlweise kann diese Mischung in enthärtetem Wasser gelöst, filtriert und danach über einen Sprühtrocknungsprozess getrocknet werden.

Beispiel 7

[0038] Eine Farbstoffmischung wird durch mechanisches Mischen hergestellt, welche 25 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1b) und 75 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (2a) enthält. Wahlweise kann diese Mischung in enthärtetem Wasser gelöst, diese Lösung filtriert und danach über einen Sprüh- oder Blechtrocknungsprozess getrocknet werden.

Beispiel 8

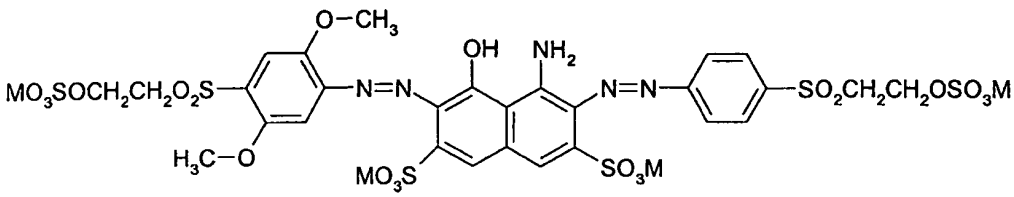
[0039] Eine Farbstoffmischung wird durch mechanisches Mischen hergestellt, welche 24 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1b), 8 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (3) und 68 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (2a) enthält. Wahlweise kann diese Mischung mit einem Teil Natriumdihydrogenphosphat versetzt, in enthärtetem Wasser gelöst, filtriert und danach über einen Sprühtrocknungsprozess getrocknet werden.

Beispiel 9

[0040] Eine Farbstoffmischung wird durch mechanisches Mischen hergestellt, welche 10 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1c), 10 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1d), 5 Teile der Monoazo-Komponente gemäss Formel (5) und 75 Teile der Diazo-Verbindung gemäss Formel (2a) enthält. Wahlweise kann diese Mischung in enthärtetem Wasser gelöst, filtriert und danach über einen Sprüh- oder Blechtrocknungsprozess getrocknet werden.

Beispiel 10

[0041] Eine Farbstoffmischung wird mittels mechanischer Mischung hergestellt, welche 10 Teile der Triazo-Verbindung gemäss Formel (1c) und 90 Teile der Diazo-Komponente gemäss Formel (2b) enthält.



.(2b)

Wahlweise kann diese Mischung in enthärtetem Wasser gelöst, diese Lösung filtriert und danach über einen Sprüh- oder Blechtrocknungsprozess auf einen Restfeuchtegehalt von < 5% getrocknet werden.

Beispiel 11

[0042] Eine wässrige Flüssigformulierung wird durch mechanisches Vermischen hergestellt, welche zu 70% aus Wasser, zu 20% aus Diazo-Komponente gemäss Formel (2a), zu 7% aus Triazo-Komponente gemäss Formel (1a), zu 1% aus Komponente (5) sowie zu total 2% aus Glykolen, pH-Puffersubstanzen sowie Bioziden besteht. Aufgrund der guten Löslichkeit der enthaltenen Farbkomponente, insbesondere diejenige der Triazo-Verbindung (1a), treten in dieser Flüssigformulierung auch bei langer Lagerung keine unerwünschten Viskositätsänderungen, Ausfällungen oder Kristallisationen auf.

Beispiel 12

[0043] Das Tintenstrahl-Druckverfahren (ink-jet) ermöglicht das kostengünstige und zeitsparende Bedrucken von textilen Fasermaterialien mit Farbstoffen. Bei der Verwendung von faserreaktiven Farbstoffen auf cellulosischen Fasermaterialien kann sich hierbei das Problem stellen, dass bei Mustervorlagen mit sehr dunklen Nuancen die erforderliche Farbstärke nicht erreicht werden kann. Durch die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen in einer flüssigen Tintenformulierung werden nun im Tintenstrahl-Druckverfahren, ähnlich wie bei Färbeverfahren für cellulosische Fasermaterialien, auch sehr dunkle Nuancen im Bereich Marine und Schwarz erreicht. Für die Herstellung einer wässrigen schwarzen Reaktivtinte kann die Triazo-Komponente gemäss Formel (1a) in einem Anteil von 4%, die Diazo-Komponente gemäss Formel (2a) in einem Anteil von 9% eingesetzt werden. Die Tinten enthalten des Weiteren Wasser als Hauptlösungsmittel, antimikrobielle Substanzen, pH-Puffer, oberflächenaktive Substanzen, Rheologie-Additive sowie Schaumverhinderer und werden durch mechanisches Vermischen und anschliessender Filtration hergestellt.
Die erfindungsgemässen Mischungen aus den Beispielen 5 bis 12 eignen sich bevorzugt für die Färbung oder das Bedrucken von cellulosischen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

Beispiel 13

[0044] Sechs Teile der Mischung aus Beispiel 5 werden in 80 Teilen Wasser gelöst und danach mit 20 Teilen einer Lösung aus Natriumsilikat (250 ml/l Natriumwasserglas 38°Bé) und Natriumhydroxid (77 g/l) versetzt. Diese Lösung wird daraufhin mittels eines Klotzverfahrens auf eine Textilprobe aus mercerisierter Baumwolle appliziert und dort, wie im Klotz-Kaltverweil-Verfahren üblich, unter Luftausschluss bei Raumtemperatur verweilt. Nach 18 Stunden Verweilzeit wird die Textilprobe ausgespült und alle nicht fixierten Bestandteile durch einen Seifprozess bei 100°C ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird eine Färbung mit einem sehr dunklen Farbton eines Schwarz erreicht, welche über gute Echtheiten verfügt.

Beispiel 14

[0045] Zur Verkürzung der Verweilzeit kann im Klotz-Kaltverweil-Verfahren das Fasermaterial anstelle bei Raumtemperatur bei erhöhter Temperatur verweilt werden. Die erfindungsgemässe Farbstoffmischung kann ähnlich wie in Beispiel 13 in einem solchen Verfahren eingesetzt werden, in welchem anstelle von 18 Stunden bei Raumtemperatur lediglich während 45 Minuten bei 70°C verweilt wird. Als Färberesultat geht eine tiefschwarze Färbung hervor, die über gute Waschechtheiten verfügt.

Beispiel 15

[0046] Durch die Verwendung der Mischung aus Beispiel 6 und unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 13 wird ein dunkles Schwarz erreicht, welches aufgrund der Nuancierkomponente (6) über eine im Vergleich zum Färberesultat aus Beispiel 13 etwas rötere Nuance eines Schwarz verfügt und gute Echtheiten aufweist.

Beispiel 16

[0047] Die Farbstoffmischung aus Beispiel 7 wird zu einem Anteil von 6% bezüglich des Gewichts einer Textilprobe aus Baumwolle in einem für die Textilindustrie typischen Färbeverfahren gemäss dem Ausziehverfahren unter Zusatz von Natriumchlorid (80 g/l), Soda (5 g/l) und Natriumhydroxid (1.1 g/l) verwendet. In einem für das Ausziehverfahren typischen

Färbevorgang wird der Farbstoff nun bei 60°C während 60 Min auf dem Fasermaterial fixiert. Die nun schwarze Textilprobe wird ausgespült, mittels verdünnter Essigsäurelösung (0.5 ml/l) neutralisiert und die nicht fixierten Komponenten durch einen Seifprozess bei 100°C ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird eine Färbung mit einem sehr dunklen Farbton eines Schwarz erreicht, welche über gute Echtheiten verfügt.

Beispiel 17

[0048] Durch die Verwendung der Mischung aus Beispiel 8 und unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 16 wird ein dunkles Schwarz erreicht, welches aufgrund der Nuancierkomponente (3) über eine im Vergleich zum Färberesultat aus Beispiel 16 etwas grünere Nuance eines Schwarz verfügt und gute Echtheiten aufweist.

Beispiel 18

[0049] Eine wässrige Lösung der Mischung aus Beispiel 5 mit einer Konzentration von 50 g/l wird mittels eines in der Textilindustrie üblichen Klotzverfahrens auf Fasermaterial aus Baumwolle appliziert, dieses danach bei 110°C bis auf einen Restfeuchtegehalt von 30% getrocknet und mittels einem Klotzverfahren eine Lösung von 200 g/l Kochsalz, 20 g/l Natriumcarbonat und 5 g/l Natriumhydroxid appliziert. Das Fasermaterial wird nun während 60 Sekunden mittels gesättigtem Wasserdampf bei einer Temperatur von 100°C behandelt und dabei die faserreaktiven Komponenten der Mischung fixiert. Nach einem Seifprozess ist eine egale schwarze Färbung des Fasermaterials erkennbar, die gute Waschechtheiten aufweist.

Beispiel 19

[0050] Die Farbstoffmischung aus Beispiel 10 wird zu einem Anteil von 3% bezüglich des Gewichts einer Textilprobe aus Baumwolle in einem für die Textilindustrie typischen Färbeverfahren gemäss dem Ausziehverfahren unter Zusatz von Natriumchlorid (40 g/l), Soda (5 g/l) und Natriumhydroxid (0.8 g/l) verwendet. In diesem Färbevorgang wird der Farbstoff bei 60°C während 60 Min auf dem Fasermaterial fixiert. Das Fasermaterial wird danach ausgespült, mittels verdünnter Essigsäurelösung (0.5 ml/l) neutralisiert und die nicht fixierten Komponenten durch einen Seifprozess bei 100°C ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird eine egale Färbung mit einem im Farbton grünlichen Marineblau erreicht, welche über gute Echtheiten verfügt.

Beispiel 20

[0051] Von der in Beispiel 11 beschriebenen Flüssigformulierung werden 40 Teile mit 160 Teilen Wasser verdünnt und 15 Teile einer stark alkalischen Lösung enthaltend Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid versetzt. Über ein Klotzverfahren wird nun diese Lösung, wie im Klotz-Kaltverweil-Verfahren üblich, mit einer Flottenaufnahme von 60% auf Fasermaterial aus Baumwolle aufgebracht und danach während 18 Stunden bei Raumtemperatur verweilt. Nach dem Auswaschen wird das Fasermaterial mittels einer verdünnten Lösung von Essigsäure (0.5 ml/l) neutralisiert und nicht fixierte Farbstoffanteile durch einen Seifprozess ausgewaschen. Als Färberesultat wird eine tiefschwarze Färbung erreicht, welche über gute Nass- und Waschechtheiten verfügt.

Beispiel 21

[0052] Mit einer Flottenaufnahme von 65% wird auf ein Fasermaterial aus Baumwolle eine Flotte enthaltend 35 g/l Natriumbicarbonat, 40 g/l Harnstoff und 5 g/l Nitrobenzolsulfonsäure in einem Klotzverfahren aufgebracht und das Fasermaterial danach getrocknet. Auf dieses Material wird mittels eines Tintenstrahldruck-Kopfes (drop-on-demand Typ mit Piezo-Element) eine wässrige schwarze Tinte gemäss Beispiel 12 aufgedruckt. Der Druck wird nach dem Trocknen während 8 Min bei 102°C im Sattdampf fixiert, danach kalt ausgespült, kochend ausgewaschen, gespült und getrocknet. Als Resultat wird ein tiefschwarzer Druck mit guten Waschechtheiten erhalten.

Beispiel 22

[0053] Auf Wolle können mit geeigneten faserreaktiven Farbstoffen Färbungen mit hohen Nassechtheiten erzielt werden. Um mit der erfindungsgemässen Farbstoffmischung Wolle in einer sehr dunklen Schwarz-Nuance zu färben, wird eine Farbstoffmischung gemäss Beispiel 5 zu einem Anteil von 6% bezüglich des Gewichts des Fasermaterials aus Wolle verwendet. In einem für das Ausziehverfahren für Wolle typischen Färbevorgang wird der Farbstoff mittels eines Säurespenders bei pH 5 bei 100°C während 90 Min auf den Wollefasern fixiert. Die nun schwarze Textilprobe wird ausgespült und nach dem Trocknen wird eine Färbung mit einem sehr dunklen Farbton in einer neutralen Tiefschwarz-Nuance erreicht.

Beispiel 23

[0054] Fasermaterial, das aus 80% Baumwolle und 20% Polyamid besteht, wird mit der Farbstoffmischung aus Beispiel 5 analog zu einem Färbevorgang wie in Beispiel 16 gefärbt. Als Resultat dieses Färbeprozesses geht hervor, dass der Anteil an Baumwolle eine tiefschwarze Färbung aufweist, der Anteil an Polyamid nur wenig angefärbt wurde und dass das eingefärbte Fasermaterial über gute Waschechtheiten verfügt.

Beispiel 24

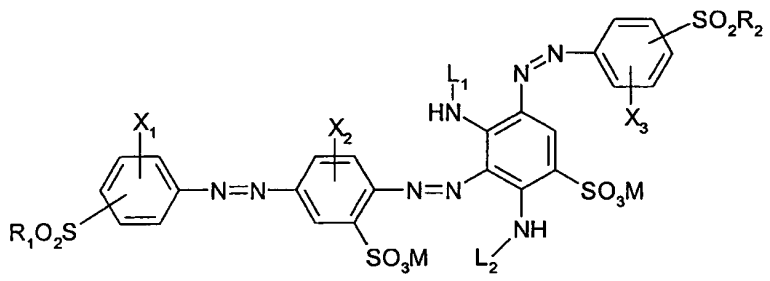
[0055] Fasermaterial, das aus 90% Celluloseregeneratfaser und 10% Polyurethan-Fasern besteht, wird mit der Farbstoffmischung aus Beispiel 5 analog zu einem Färbevorgang wie in Beispiel 16 gefärbt. Als Resultat dieses Färbeprozesses geht hervor, dass der Anteil an Celluloseregeneratfaser eine tiefschwarze Färbung aufweist, der Anteil an Polyurethan-Fasern nicht angefärbt wurde und dass das eingefärbte Fasermaterial über gute Waschechtheiten verfügt.

Beispiel 25

[0056] Einer Färbung wie in Beispiel 13 beschrieben folgt ein Bedrucken des tiefschwarzen Fasermaterials mit einer Druckpaste, die sich aus einem Verdicker, einem Alkalispender, einem Netzmittel sowie einer reduktiv wirkenden Komponente zusammensetzt. Wie in einem typischen Verfahren im Ätzdruck üblich, wird das so bedruckte Fasermaterial bei 105°C während 5 Minuten getrocknet und danach während 10 Minuten bei 102°C im Sattdampf behandelt. Nach dem Auswaschen und einem Seifprozess wird erkennbar, dass die bedruckten Stellen vollständig entfärbt werden konnten.

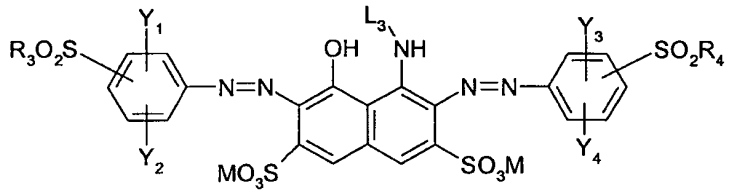
Patentansprüche

1. Mischungen von schwermetallfreien faserreaktiven Farbstoffen, auf der Basis von
a) einer oder mehreren Triazo-Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



(1)

mit b) einer oder mehreren Farbstoff-Komponenten der allgemeinen Formel (2)



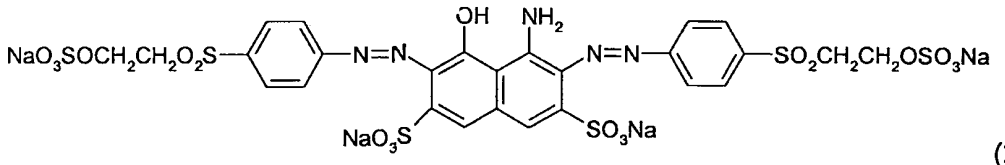
(2)

und c) wahlweise mindestens einem weiteren faserreaktiven Farbstoff als Misch- oder Nuancierkomponenten sowie
d) wahlweise weiteren farblosen Additiven.
Dabei bedeuten in diesen Formeln:
i) R_1 ist -O-M und R_2 ist $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z,
oder
ii) R_2 ist -O-M und R_1, ist $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z,
R_3 und R_4 sind unabhängig von R_1 und R_2 $-CH=CH_2$ oder CH_2CH_2-Z, wobei Z für Hydroxy, Chlorid, Bromid oder insbesondere bevorzugt für Sulfat steht.
L_1, L_2 und L_3 bedeuten unabhängig voneinander:
-H, $-CH_2COO$-M, $-CH_2CH_2COO$-M, $-CH_2CH_2OH$, oder-CH_2SO_3-M,
X_1, X_2 und X_3 sind unabhängig voneinander:
-H, $-NH_2$, -NH-acetyl, $-NH-CH_2COO$-M, -(C_1-C_3)-alkyl, -(C_1-C_3-alkoxy,
$-NO_2$ oder $-SO_3$-M,
Y_1, Y_2, Y_3 und Y_4 sind unabhängig voneinander:
-H, $-NH_2$, -NH-acetyl, $-NH-CH_2COO$-M, -(C_1-C_3)-alkyl, -(C_1-C_3)-alkoxy,
$-NO_2$ oder $-SO_3$-M,
M steht hier, in Formel (1) und in Formel (2) für:

Wasserstoff, Ammonium, Trialkyl-ammonium, Tetraalkyl-ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls.

2. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer oder zwei Komponenten a) und einer Komponente b) sowie wahlweise einer Komponente c) bestehen.

3. Mischungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als faserreaktive Farbstoffkomponente b) die Verbindung (2a) enthalten.

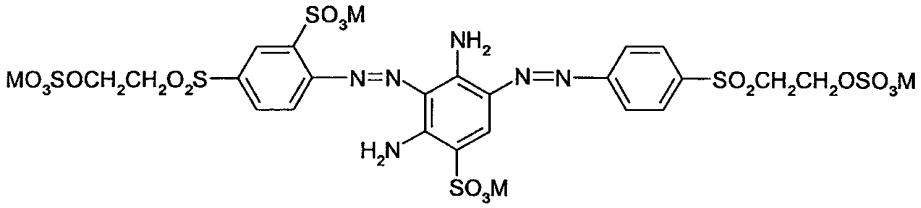


(2a)

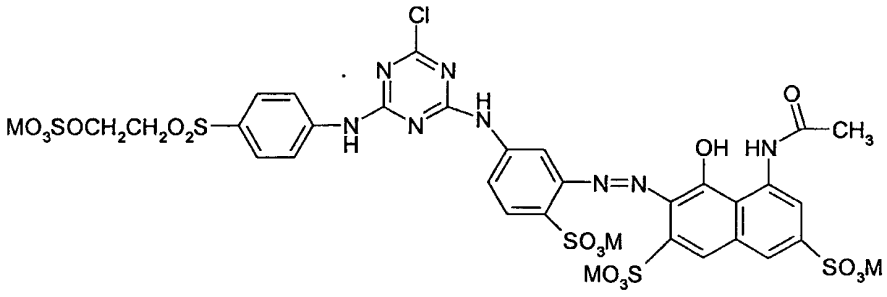
4. Mischungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) zu 3–55 Gew.-%, die Komponenten b) zu 45–97 Gew.-% und die Komponenten c) zusätzlich zu 1–20 Gew.-% enthalten sind.

5. Mischungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) zu 20–40 Gew.-%, als Komponente b) die Verbindung (2a) zu 60–80 Gew.-% und weiteren faserreaktiven Farbstoffen c) zusätzlich zu 3–10 Gew.-% enthalten sind.

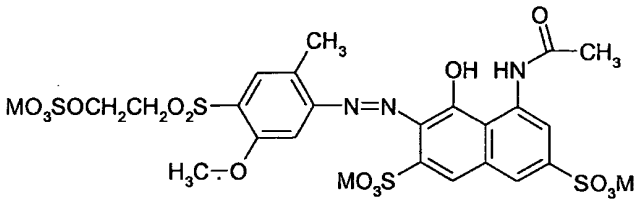
6. Mischungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere faserreaktive Farbstoffe c) solche der allgemeinen Formel (3) bis (6) als Misch- oder Nuancierkomponenten enthalten.



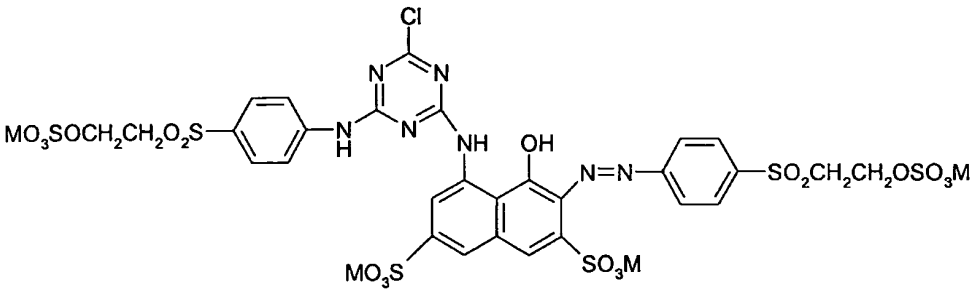
(3)



(4)



(5)

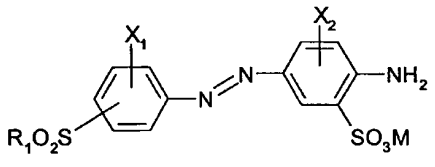


(6)

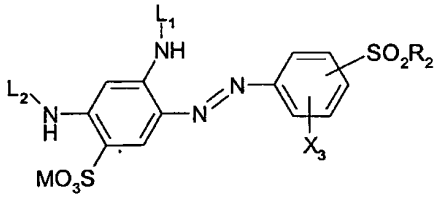
7. Die Verwendung von Farbstoffmischungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 für die Färbung oder das Bedrucken von cellulosischen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

8. Verwendung der Mischungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 6 mit einem Farbstoffanteil von 3 bis 40 Gew.-% in wässrigen Flüssigpräparationen, zum Färben oder Bedrucken von cellulosischen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

9. Die Herstellung der Triazo-Verbindung der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1, durch Diazotierung einer aminofunktionellen Monoazo-Verbindung der allgemeinen Formel (A) und nachfolgender Kupplung mit einer Monoazo-Verbindung (B).



(A)



(B)