

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2007 (02.08.2007)

PCT

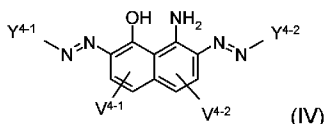
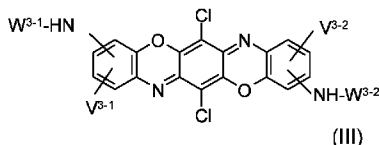
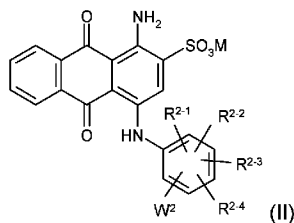
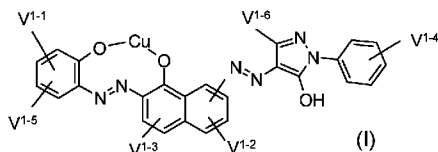
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/085572 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09B 67/00 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/050560
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2007 (19.01.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2006 003 621.2 26. Januar 2006 (26.01.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO DEUTSCHLAND KG** [DE/DE]; Industriepark Höchst, Geb. B 598, 65926 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GIEHL, Andreas** [DE/DE]; Oranienstr. 82, 65527 Niedernhausen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MIXTURES OF FIBRE REACTIVE DYES PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN FARBSTOFFEN, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a dye mixture, characterised in comprising at least one dye of general formula (I) and at least one further dye either of general formula (II), or general formula (III) or general formula (IV), wherein the variables are as given in claim 1, a method for production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Farbstoffmischung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I), und mindestens einen weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (III) oder der allgemeinen Formel (IV) enthält, wobei die Variablen wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2007/085572 A2



ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG 2006/D500 Dr.My

Mischungen von faserreaktiven Farbstoffen, ihre Herstellung und Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reaktivfarbstoffe und betrifft Farbstoffmischungen, die zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien, die Hydroxyl- oder Amidgruppen aufweisen, geeignet sind.

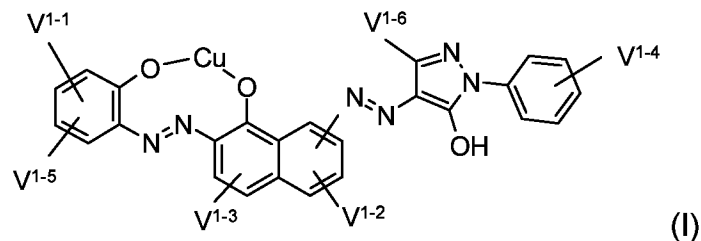
10 Aus der Literatur sind zahlreiche Reaktivfarbstoffe und Reaktivfarbstoffmischungen zum Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen aufweisenden Fasermaterialien beschrieben, wobei beispielsweise die EP 1 275 700 A2 und die DE 10 2004 028 919 A1 zu nennen sind. Diese herkömmlichen Farbstoffe genügen jedoch insbesondere in tiefen Schwarz- und Marinetönen nicht in ausreichendem Umfang den neuesten hohen Anforderungen in Bezug auf die

15 Echtheitseigenschaften der gefärbten bzw. bedruckten Produkte.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffmischungen gefunden, deren Färbungen im Vergleich zu den in der EP 1 275 700 A2 und der DE 10 2004 028 919 A1 beschriebenen Farbstoffmischungen überraschenderweise deutlich

20 bessere Echtheitseigenschaften besitzen, wobei die Chlorechtheit besonders hervorzuheben ist. Weiterhin wird ein verbessertes Aufbauverhalten der erfindungsgemäßen Mischungen gegenüber den einzelnen Farbstoffen der Mischung erzielt.

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffmischungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I),

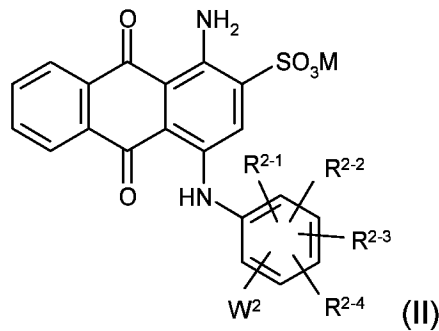


worin

- V^{1-1} für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung
- 30 von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

V^{1-2} und V^{1-3} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$;
 V^{1-4} für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch
 einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;
 V^{1-5} für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, $-SO_3M$, Brom oder Chlor;
 5 V^{1-6} für Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, $-COOM$, $-COO-(C_1-C_4)$ -Alkyl;
 M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkaliions
 stehen;

und mindestens einen weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (II)



10

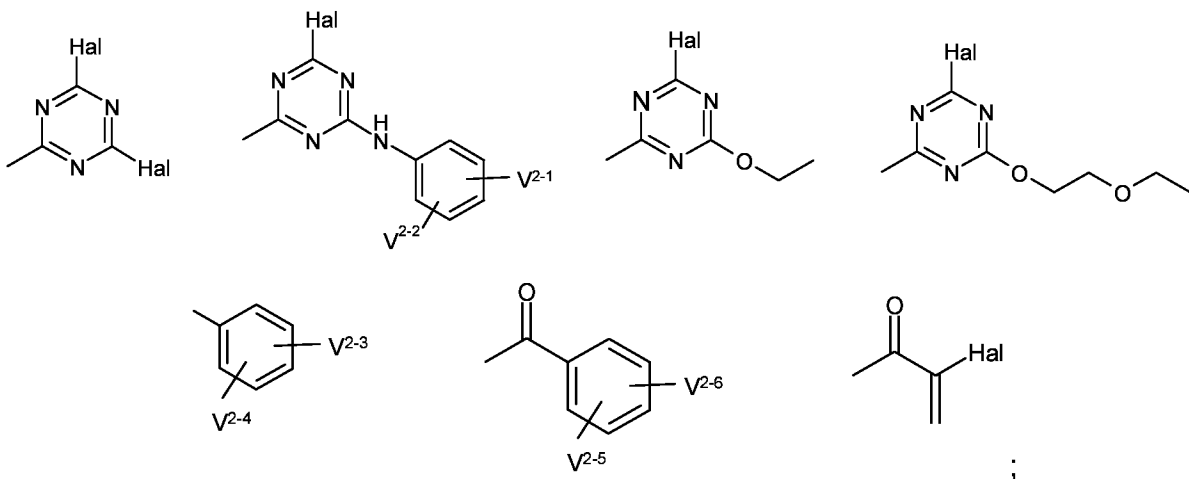
worin

R^{2-1} bis R^{2-4} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, (C_1-C_4) -Alkyl oder
 $-COOR^{2-5}$;

W^2 für $-NR^{2-6}D^2$;

15 R^{2-5} und R^{2-6} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

D^2 für eine der nachfolgenden Gruppen



20

V^{2-1} und V^{2-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon oder
 Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren

Substituenten substituiert ist;

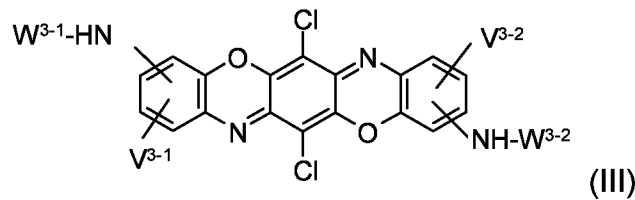
V²⁻³ und V²⁻⁵ für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β-Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

V²⁻⁴ und V²⁻⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder -SO₃M; und

5 Hal für Halogen;

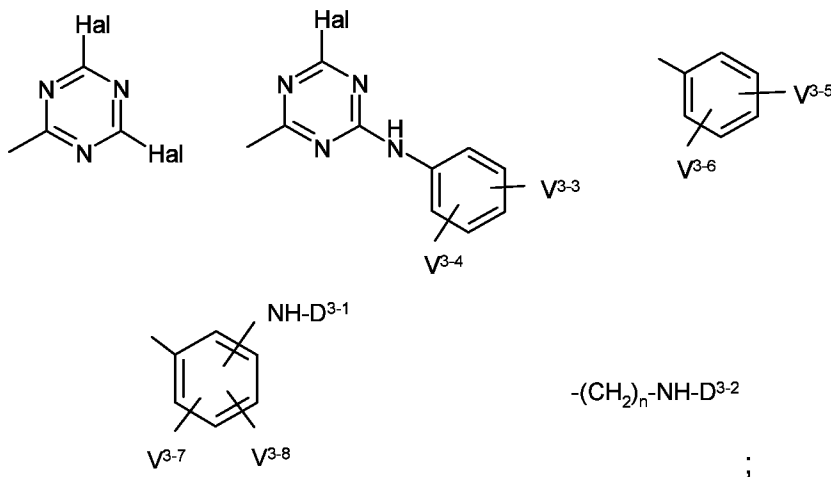
stehen und M wie oben angegeben definiert ist;

oder der allgemeinen Formel (III)



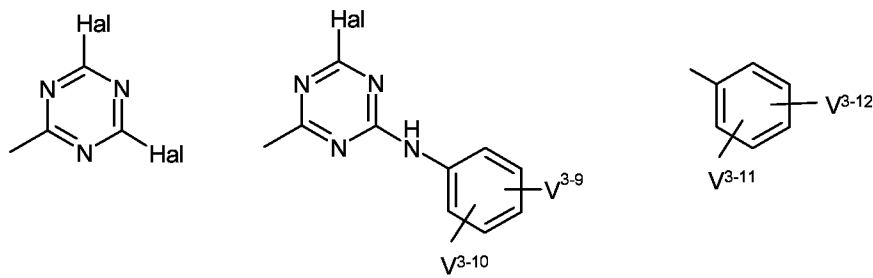
10 worin

W³⁻¹ und W³⁻² unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, das durch -OSO₃M substituiert ist oder für eine der nachfolgenden Gruppen



15

D³⁻¹ und D³⁻² unabhängig voneinander für eine der nachfolgenden Gruppen



V³⁻¹ bis V³⁻¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -SO₃M, Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β-Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren

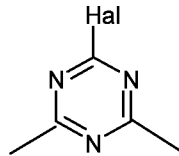
Substituenten substituiert ist; und

n für 1, 2, 3 oder 4;

stehen und M und Hal wie oben angegeben definiert sind;

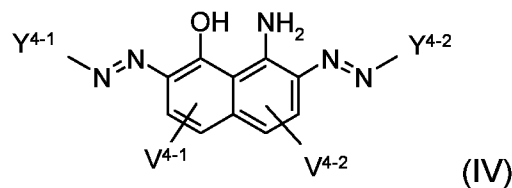
wobei der Farbstoff der allgemeinen Formel (III), falls V^{3-1} bis V^{3-12} unabhängig

5 voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$ stehen, mindestens ein Strukturelement der Formel



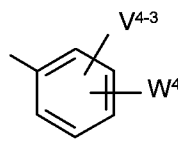
worin Hal wie oben angegeben definiert ist, aufweist;

10 oder der allgemeinen Formel (IV)



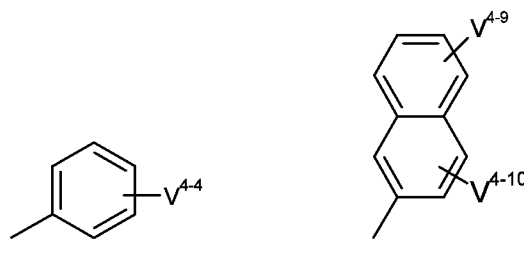
worin

Y^{4-1} für die Gruppe der Formel



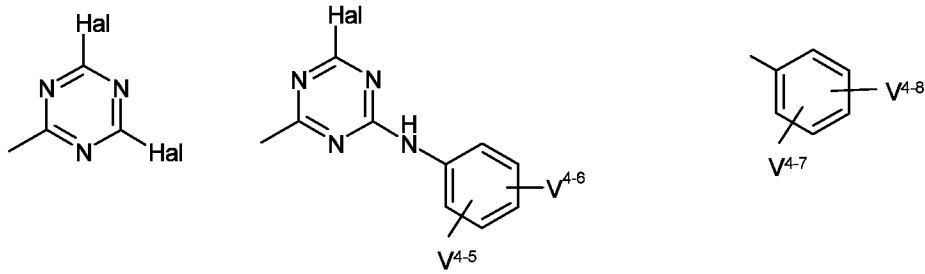
15

Y^{4-2} die gleiche Bedeutung wie Y^{4-1} hat oder für eine der nachfolgenden Gruppen



W^4 für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist oder $-NR^{4-1}D^4$;

20 D^4 für eine der nachfolgenden Gruppen



V^{4-1} bis V^{4-4} und V^{4-9} bis V^{4-10} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-\text{SO}_3\text{M}$;

R^{4-1} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

5 V^{4-5} bis V^{4-7} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-\text{SO}_3\text{M}$, Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist; und

V^{4-8} für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

10 stehen und

und M wie oben angegeben definiert ist;

enthalten.

(C_1 - C_4)-Alkyl- bzw. (C_1 - C_6)-Alkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigt sein
 15 und stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder sek.-Butyl. (C_1 - C_6)-Alkyl-Gruppen können darüber hinaus beispielsweise auch für Pentyl oder Hexyl stehen. Bevorzugte (C_1 - C_4)-Alkyl- bzw. (C_1 - C_6)-Alkyl-Gruppen sind Methyl und Ethyl.

Analoges gilt für (C_1 - C_6)-Alkoxy-Gruppen, die demgemäß beispielsweise für
 20 Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy stehen können und wobei Methoxy besonders bevorzugt ist.

Durch Einwirkung von Alkali eliminierbare Substituenten in β -Stellung von
 Ethylsulfon sind beispielsweise Chlor, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{S}-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OPO}_3\text{M}_2$, durch $-\text{SO}_3\text{M}$
 25 substituiertes Benzoyloxy und (C_2 - C_5)-Alkanoyloxy, wie zum Beispiel Acetyloxy, wobei M wie oben angegeben definiert ist. Bevorzugte durch Einwirkung von Alkali eliminierbare Substituenten in β -Stellung von Ethylsulfon sind Chlor und $-\text{OSO}_3\text{M}$, insbesondere $-\text{OSO}_3\text{M}$.

Für M stehende Alkalimetalle sind insbesondere Natrium, Kalium und Lithium. Erdalkalimetalle, deren Äquivalent für M stehen kann, sind insbesondere Calcium und Magnesium. M steht bevorzugt für Wasserstoff, Natrium und Kalium.

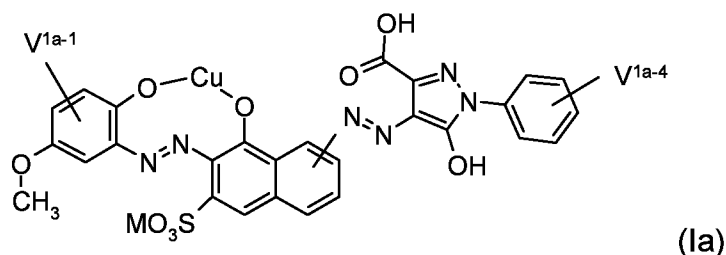
5 Halogen steht insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

In den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) bis (IV) können Substituenten, die für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist, stehen, beide Bedeutungen
 10 haben, auch wenn der jeweilige Farbstoff ansonsten identisch ist. Insbesondere können diese Substituenten die Bedeutungen Vinylsulfon und β -Sulfatoethylsulfon haben. In diesem Falle beträgt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge.

15

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können neben mindestens einem Farbstoff der allgemeinen Formel (I) auch Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II) und (III) oder (II) und (IV) oder (III) und (IV) enthalten. Außerdem können sie neben
 20 mindestens einem Farbstoff der allgemeinen Formel (I) auch Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen enthalten einen Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia)



25 worin

V^{1a-1} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

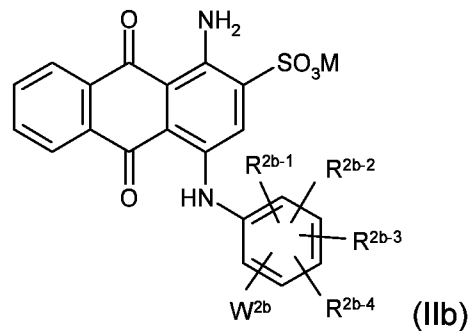
V^{1a-4} für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;
 und

M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium

30 stehen,

und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (II), (III) oder (IV).

Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind außerdem solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen
5 weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIb)



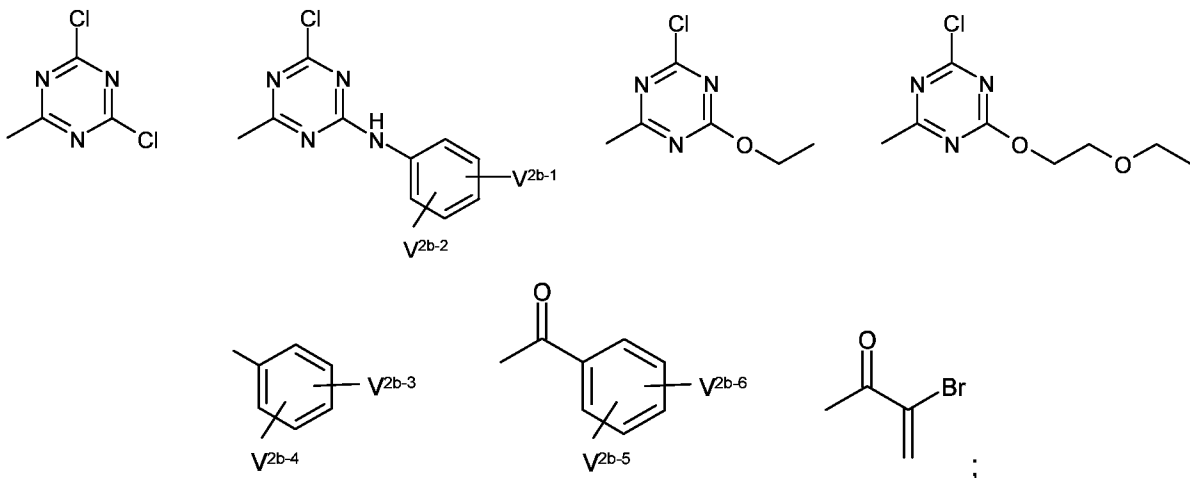
worin

R^{2b-1} bis R^{2b-4} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Methyl oder $-COOR^{2b-5}$,

10 W^{2b} für $NR^{2b-6}D^{2b}$,

R^{2b-5} und R^{2b-6} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

D^{2b} für eine der nachfolgenden Gruppen



15 V^{2b-1} und V^{2b-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

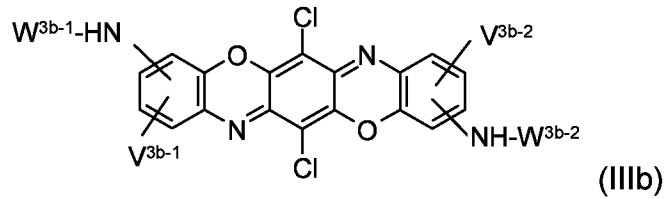
V^{2b-3} und V^{2b-5} unabhängig voneinander für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{2b-4} und V^{2b-6} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$; und

20 M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium stehen, enthalten.

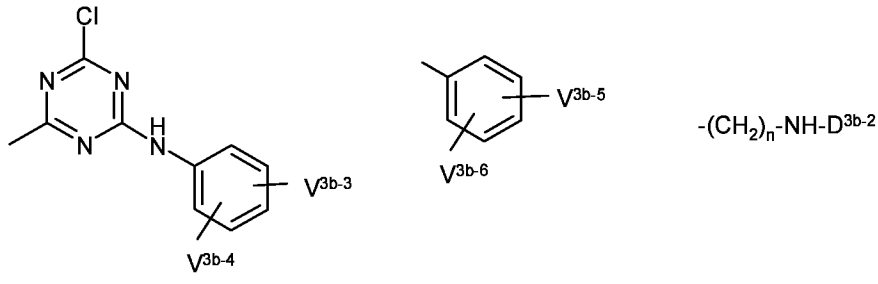
Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind weiterhin solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIIb)

5

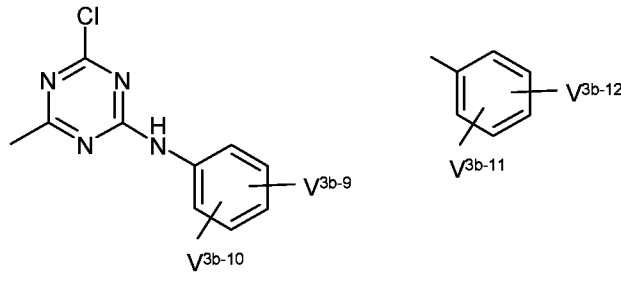


worin

W^{3b-1} und W^{3b-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl, das durch $-OSO_3M$ substituiert ist oder für eine der nachfolgenden Gruppen



10 D^{3b-2} unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln



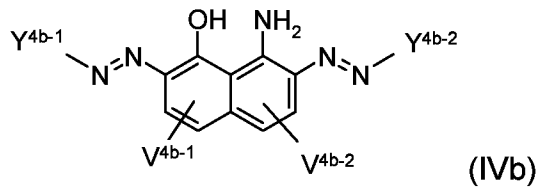
V^{3b-1} bis V^{3b-5} und V^{3b-9} bis V^{3b-11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, SO_3M , Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{3b-6} und V^{3b-12} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

15 n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4; und

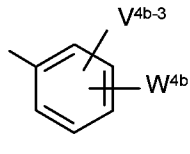
M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium stehen, enthalten.

20 Schließlich sind bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IVb)

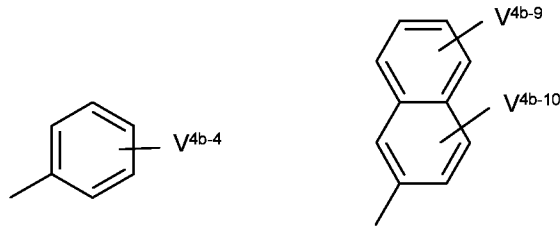


worin

Y^{4b-1} für die Gruppe der Formel

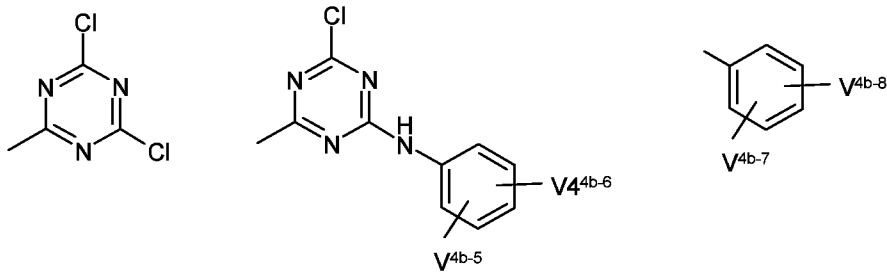


5 Y^{4b-2} die gleiche Bedeutung wie Y^{4b-1} hat oder für eine der nachfolgenden Gruppen



W^{4b} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon, Chlorsulfon oder $NR^{4b-4}D^{4b}$;

D^{4b} für eine Gruppe der Formeln



10 steht, worin

V^{4b-1} bis V^{4b-3} und V^{4b-9} bis V^{4b-10} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder SO_3M ;

V^{4b-5} bis V^{4b-7} unabhängig voneinander Wasserstoff, SO_3M , Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

15 V^{4b-8} Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

R^{4b-4} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; und

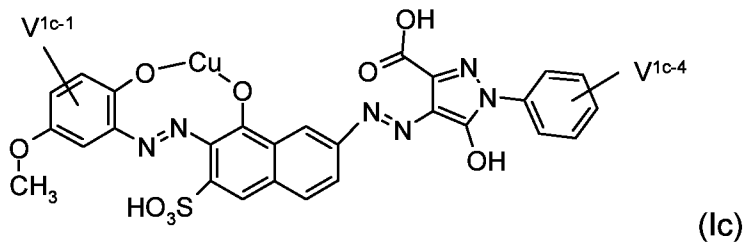
M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium;

stehen, enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia) und mindestens einen weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (IIb) oder der allgemeinen Formel (IIIb) oder der allgemeinen Formel (IVb) enthalten.

5

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Farbstoffmischungen, die einen Farbstoff der allgemeinen Formeln (Ic)



worin

10 V^{1c-1} für Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

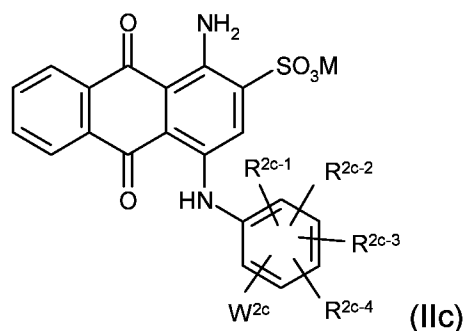
V^{1c-4} für $-SO_3M$ und

M für Wasserstoff oder Natrium stehen

und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (II), (III) oder (IV) enthalten.

15

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind außerdem solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIc)



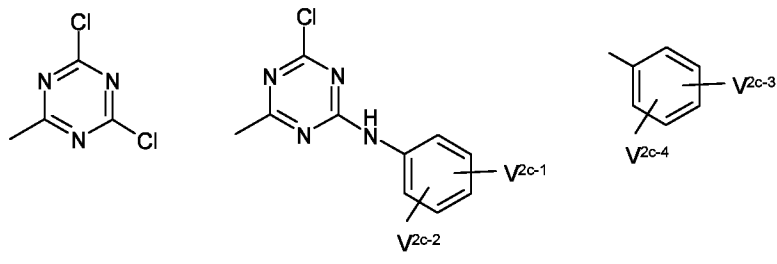
20 worin

R^{2c-1} bis R^{2c-3} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl;

R^{2c-4} für Wasserstoff oder SO_3M ;

W^{2c} für $-NHD^{2c}$

D^{2c} für eine der nachfolgenden Gruppen



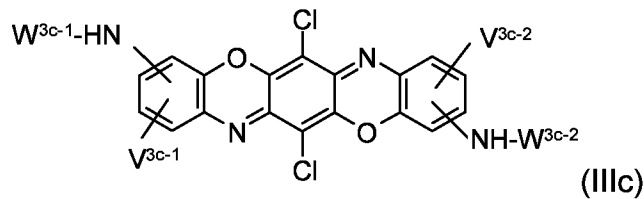
V^{2c-1} und V^{2c-3} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder SO_3M ;

V^{2c-2} für Wasserstoff, Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

V^{2c-4} für Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon; und

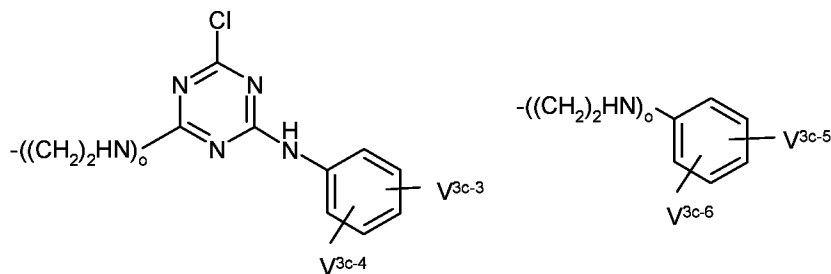
- 5 M für für Wasserstoff oder Natrium, stehen, enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind weiterhin solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens
 10 einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIIc)



worin

W^{3c-1} und W^{3c-2} unabhängig voneinander unabhängig für $(CH_2)_2-OSO_3M$ oder für eine der nachfolgenden Gruppen



15

V^{3c-1} bis V^{3c-4} unabhängig voneinander für Wasserstoff, SO_3M , Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

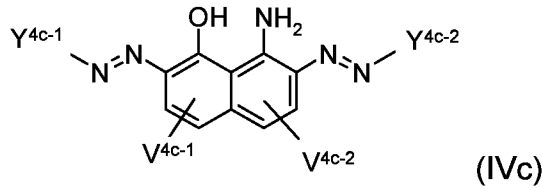
V^{3c-5} für Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

V^{3c-6} für Wasserstoff oder SO_3M ;

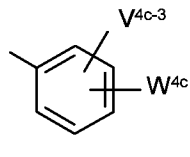
20 o für 0 oder 1; und

M für Wasserstoff oder Natrium, stehen, enthalten.

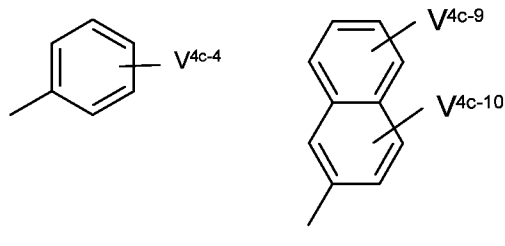
Schließlich sind besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IVc)



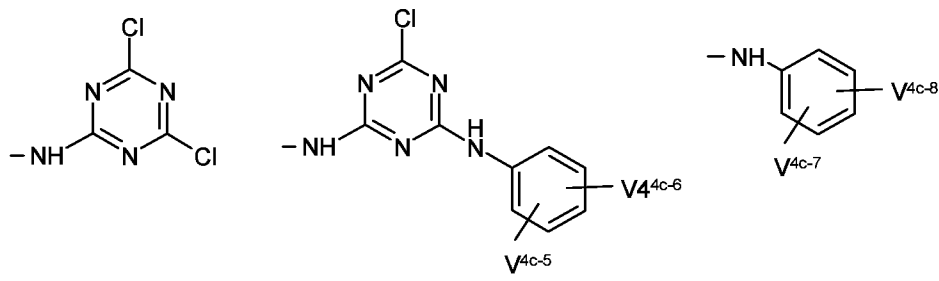
Y^{4c-1} für die Gruppe der Formel



Y^{4c-2} die gleiche Bedeutung wie Y^{4c-1} hat oder für eine der nachfolgenden Gruppen



10 W^{4c} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder für eine der nachfolgenden Gruppen



V^{4c-1} bis V^{4c-3} für $-SO_3M$;

V^{4c-5} bis V^{4c-7} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

15 V^{4c-8} für Vinylsulfon oder Sulfatoethylsulfon;

V^{4c-4} , V^{4c-9} und V^{4c-10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-SO_3M$; und

M für Wasserstoff oder Natrium, stehen, enthalten.

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen sind solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (Ic) und mindestens einen

20

weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (IIc) oder der allgemeinen Formel (IIIc) oder der allgemeinen Formel (IVc) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) und/oder (III) und/oder (IV) in

- 5 Gewichtsverhältnissen, die in weiten Grenzen variieren können. Üblicherweise sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 90 bis 10 Gew.-% enthalten und die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II) und/oder (III) und/oder (IV) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%. Bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 80 bis 20 Gew.-% enthalten und die Farbstoffe der allgemeinen
- 10 Formeln (II) und/oder (III) und/oder (IV) in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 65 bis 35 Gew.-% enthalten und die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II) und/oder (III) und/oder (IV) in Mengen von 35 bis 65 Gew.-%.

- Analoges gilt für erfindungsgemäße Farbstoffmischungen, die Farbstoffe der
- 15 allgemeinen Formeln (Ia), (IIb), (IIc), (IIIb), (IIIc), (IVb) oder (IVc) enthalten.

- Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich nach an und für sich bekannten und üblichen Verfahren herstellen, beispielsweise durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II), (III) oder (IV),
- 20 sei es in Form von Farbstoffpulvern oder -granulaten oder von Syntheselösungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II), (III) oder (IV) oder von wässrigen Lösungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II), (III) oder (IV) generell. Die genannten Farbstofflösungen können noch übliche Hilfsmittel enthalten.

- Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I), (II), (III) und (IV) sind als
- 25 Einzelsubstanzen bekannt und ihre Herstellung ist in der Literatur beschrieben, sowie dem Fachmann bekannt. Sie sind im Markt als Einzelsubstanzen erhältlich oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen.

- 30 In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in

Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, außerdem

5 Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen. Falls sie in flüssiger, wässriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

10

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können weitere faserreaktive Farbstoffe in beliebigen Mengen enthalten. Beispielsweise können sie Farbstoffe, die zum Nuancieren der Farbstoffmischung dienen, in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% enthalten. Diese weiteren Farbstoffe können durch übliches Vermischen hinzugefügt

15 oder auch auf chemischem Wege im selben Reaktionsansatz zusammen mit der Synthese einer erfindungsgemäßen Farbstoffmischung hergestellt und in die Farbstoffmischung eingebracht werden, wenn eine oder mehrere Vorstufen des weiteren Farbstoffes mit einer oder mehreren Vorstufen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) identisch sind.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien bzw. ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken eines hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materials, das das

25 Aufbringen einer Farbstoffmischung auf das Material und die Fixierung der Farbstoffmischung mittels Wärme und/oder mittels eines alkalisch wirkenden Mittel auf dem Material umfasst und das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung eingesetzt wird. Dabei werden marineblaue bis schwarze Färbungen bzw. Drucke erhalten.

30

Hydroxygruppenhaltige Materialien können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Cellulosefasermaterialien, wie vorzugsweise Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern, Regeneratprodukte, wie vorzugsweise Zellwolle und Viskosekunstseide, chemisch modifizierte

Cellulosefasern, wie beispielsweise aminierte Cellulosefasern, sowie Polyvinylalkohole.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die genannten hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien können in verschiedenen Formen vorliegen. So beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder, in Form von Folien, wie Polyamidfolien, oder in Form einer Masse, beispielsweise aus Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber in Form von Fasern, wie beispielsweise Cellulosefasern. Die Fasern sind bevorzugt Textilfasern, beispielsweise in Form von Geweben oder Garnen oder in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich auf den genannten Materialien, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1 : 5 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 6 bis 1 : 30, unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und soweit erforderlich neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesondere 45 bis 65°C, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln.

Man kann dabei so vorgehen, dass man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade falls gewünscht auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in
5 kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

Mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhält man nach den üblichen
10 Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes
15 elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, auch farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur
20 wenig abhängig.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis
25 zu 160°C eingesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von
30 anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisilicate. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind

beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus
5 Natronlauge und Wasserglas.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färbe- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke aus, die teilweise auch in Gegenwart keiner oder nur
10 sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen erreicht werden kann. In diesen speziellen Fällen benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz.

15 Eine geringe Farbtiefe bezeichnet hierbei den Einsatz von 2 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 2 bis 4 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und eine große Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 4 bis 10 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

20

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen klare Nuancen und weisen auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechtheit und insbesondere gute Nassechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und saure sowie alkalische Schweißechtheiten auf.
25 Außerdem weisen sie eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit auf. Insbesondere ist aber die sehr gute Chlorechtheit hervorzuheben.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Dies schließt auch filzfrei oder
30 filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) ein. Das Färben auf Wolle erfolgt in üblicher und bekannter Weise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure

und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid.

So wird beispielsweise die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozess unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen und der Faser herbeizuführen.

Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen oder synthetischen Polyamiden und deren Mischungen mit Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsäuren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C ausgeführt werden.

Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können auch in digitalen Druckverfahren, insbesondere im digitalen Textildruck verwendet werden. Dazu ist es notwendig, die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in Tinten zu formulieren. Wässrige Tinten für den digitalen Druck, die durch einen Gehalt einer erfindungsgemäßen Farbstoffmischung gekennzeichnet sind, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Tinten enthalten die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Die Tinten können neben der erfindungsgemäßen Farbstoffmischung sofern gewünscht weitere Reaktivfarbstoffe enthalten, die im digitalen Druck Verwendung finden.

Für den Einsatz der erfindungsgemäßen Tinten im Continuous flow Verfahren kann durch Elektrolytzusatz eine Leitfähigkeit von 0,5 bis 25 mS/m eingestellt werden. Als Elektrolyt eignen sich beispielsweise Lithiumnitrat und Kaliumnitrat.

Die erfindungsgemäßen Tinten können organische Lösungsmittel mit einem Gesamtgehalt von 1-50%, bevorzugt von 5-30 Gew.-% enthalten. Geeignete

organische Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, tert. Butanol und Pentylalkohol; mehrwertige Alkohole, wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,2,3-Propantriol, Butandiol, 1,3- Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 2,3-Propandiol, Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Hexandiol, D,L-1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol und 1,2-

Octandiol; Polyalkylenglykole, wie z. B. Polyethylenglykol und Polypropylenglykol; Alkylenglykole mit 1 bis 8 Alkylengruppen, wie z. B. Monoethylenglykol,

Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Thioglykol, Thiodiglykol,

Butyltriglykol, Hexylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol; niedrige Alkylether mehrwertiger Alkohole, wie z. B. Ethylenglykolmonomethylether,

Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether,

Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether,

Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonohexylether,

Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonobutylether,

Tripropylenglykolmonomethylether, Tetraethylenglykolmonomethylether,

Tetraethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykoldimethylether,

Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether,

Propylenglykolmonobutylether und Tripropylenglykolisopropylether;

Polyalkylenglykolether, wie z. B. Polyethylenglykolmonomethylether,

Polypropylenglykolyglyceroether, Polyethylenglykoltridecylether,
Polyethylenglykolnonylphenylether;
Amine, wie z. B. Methylamin, Ethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Dimethylamin,
Trimethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Acetylethanolamin, N-
5 Formylethanolamin, Ethylendiamin; Harnstoffderivate, wie z. B. Harnstoff,
Thioharnstoff, N-Methylharnstoff, N,N'- epsilon- Dimethylharnstoff, Ethylenharnstoff,
1,1,3,3-Tetramethylharnstoff; Amide, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid
und Acetamid; Ketone oder Ketoalkohole, wie z. B. Aceton und Diacetonalkohol;
cyclische Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 2-
10 Butoxyethanol, Benzylalkohol, 2-Butoxyethanol, Gamma-butyrolacton, epsilon-
Caprolactam;
ferner Sulfolan, Dimethylsulfolan, Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan,
Dimethylsulfon, Butadiensulfon, Dimethylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, N-Cyclohexyl-
Pyrrolidon, N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-Pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 1-(2-
15 Hydroxyethyl)-2- Pyrrolidon, 1-(3-Hydroxypropyl)-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-
imidazolidinon, 1,3- Dimethyl-2-imidazolinon, 1,3-Bismethoxymethylimidazolidin, 2-
(2- Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol,
2- (2-Propoxyethoxy)ethanol, Pyridin, Piperidin, Butyrolacton, Trimethylpropan, 1,2-
Dimethoxypropan, Dioxan, Ethylacetat, Ethylendiamintetraacetat, Ethylpentylether,
20 1,2-Dimethoxypropan und Trimethylpropan.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Tinten die üblichen Zusatzstoffe
enthalten, wie beispielsweise Viskositätsmoderatoren um Viskositäten im Bereich
von 1,5 bis 40,0 mPa.s in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C einzustellen.
25 Bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 20 mPas und besonders
bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 15 mPas.

Als Viskositätsmoderatoren eignen sich rheologische Additive beispielsweise:
Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon sowie deren Co-Polymere Polyetherpolyol,
30 Assoziativverdicker, Polyharnstoff, Polyurethan, Natriumalginat, modifizierte
Galaktomannane, Polyetherharnstoff, Polyurethan, nichtionogene Celluloseether.

Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Tinten oberflächenaktive
Substanzen zur Einstellung von Oberflächenspannungen von 20 bis 65 mN/m, die in

Abhängigkeit von dem verwendeten Verfahren (Thermo- oder Piezotechnologie) gegebenenfalls angepasst werden. Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich beispielsweise Tenside aller Art, bevorzugt nichtionogene Tenside, Butyldiglykol und 1,2 Hexandiol.

5

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Tinten noch übliche Zusätze, wie beispielsweise Stoffe zur Hemmung des Pilz- und Bakterienwachstums in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte enthalten.

- 10 Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der Komponenten in Wasser hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Tinten eignen sich insbesondere für den Einsatz in Tintenstrahldruckverfahren zum Bedrucken der verschiedensten vorpräparierten
15 Materialien, wie Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethanen, und insbesondere cellulosehaltiger Fasermaterialien aller Art. Ebenso können Mischgewebe bedruckt werden, beispielsweise Gemische aus Baumwolle, Seide oder Wolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

- 20 Im Gegensatz zum konventionellen Textildruck, bei dem die Druckfarbe bereits sämtliche Fixierchemikalien und Verdickungsmittel für einen Reaktivfarbstoff enthält, müssen beim digitalen oder Ink-Jet Druck die Hilfsmittel in einem separaten Vorbehandlungsschritt auf das textile Substrat aufgebracht werden.

- 25 Die Vorbehandlung des textilen Substrates, wie zum Beispiel Cellulose- und Celluloseregeneratfasern sowie Seide und Wolle - erfolgt vor dem Bedrucken mit einer wässrigen alkalischen Flotte. Zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen benötigt man Alkali, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Trinatriumphosphat, Natriumsilikat, Natriumhydroxid, Alkalispender wie zum Beispiel
30 Natriumchloracetat, Natriumformiat, hydrotrope Substanzen wie zum Beispiel Harnstoff, Reduktionsinhibitoren, wie zum Beispiel Natriumnitrobenzolsulfonate, sowie Verdickungsmittel, die das Fliessen der Motive beim Aufbringen der Druckfarbe verhindern. Letztere sind beispielsweise Natriumalginat, modifizierte Polyacrylate oder hochveretherte Galaktomannane.

Diese Reagenzien zur Vorpräparierung werden mit geeigneten Auftragsgeräten, beispielsweise mit einem 2- oder 3-Walzenfoulard, mit berührungslosen Sprühtechnologien, mittels Schaumauftrag oder mit entsprechend angepassten Ink-Jet Technologien in definierter Menge gleichmäßig auf das textile Substrat
5 aufgebracht und anschließend getrocknet.

Nach dem Bedrucken wird das textile Fasermaterial bei 120 bis 150 °C getrocknet und anschließend fixiert.

10

Die Fixierung der mit Reaktivfarbstoffen hergestellten Ink-Jet Drucke kann erfolgen bei Raumtemperatur, oder mit Sattedampf, mit überhitztem Dampf, mit Heißluft, mit Mikrowellen, mit Infrarotstrahlung, mit Laser- oder Elektronenstrahlen oder mit anderen geeigneten Energieübertragungsarten.

15

Man unterscheidet ein- und zweiphasige Fixierungsprozesse. Bei der einphasigen Fixierung befinden sich die zur Fixierung notwendigen Chemikalien bereits auf dem textilen Substrat. Bei der zweiphasigen Fixierung kann diese Vorbehandlung unterbleiben. Zur Fixierung wird nur Alkali benötigt, das nach dem Ink-Jet Druck und
20 vor dem Fixierprozess ohne Zwischentrocknung aufgebracht wird. Auf weitere Zusätze wie Harnstoff oder Verdickungsmittel kann verzichtet werden.

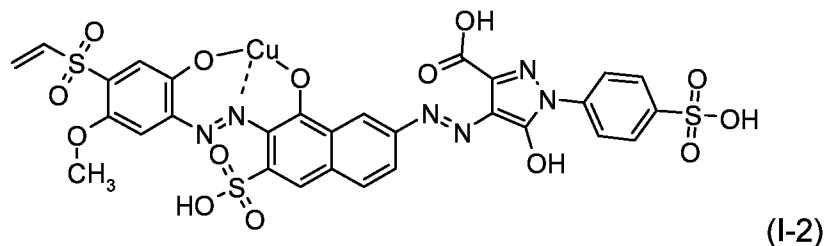
Im Anschluss an die Fixierung wird die Drucknachbehandlung durchgeführt, die die Voraussetzung für gute Echtheiten, hohe Brillanz und einen einwandfreien Weißfond
25 ist.

Die mit den erfindungsgemäßen Tinten hergestellten Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine
30 gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibecktheit.

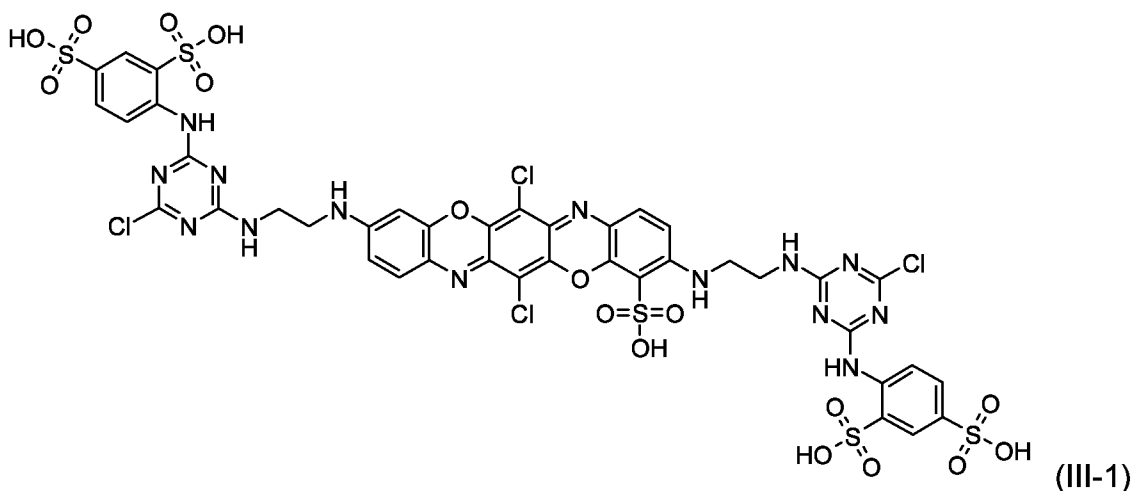
Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprocente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der Natriumsalze geschrieben, da sie im allgemeinen in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden, d.h. M ist wie oben angegeben definiert.

Beispiel 1

800 Teile einer direkt aus der Farbstoffsynthese stammenden wässrigen Lösung, die 100 Teile des Farbstoffes der Formel (I-2)



enthält und 1000 Teile einer direkt aus der Farbstoffsynthese stammenden wässrigen Lösung, die 98,4 Teile des Farbstoffes der Formel (III-1)

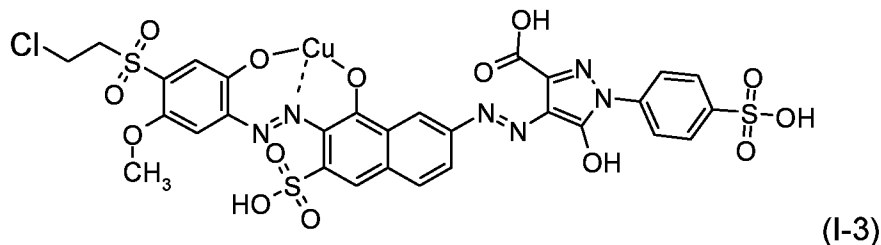


enthält, werden miteinander vermischt. Aus der vereinigten Lösung wird in üblicher Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung, eine Farbstoffmischung isoliert, die ein molares Mischungsverhältnis des Farbstoffes (I-2) zu Farbstoff (III-1) von 60 : 40

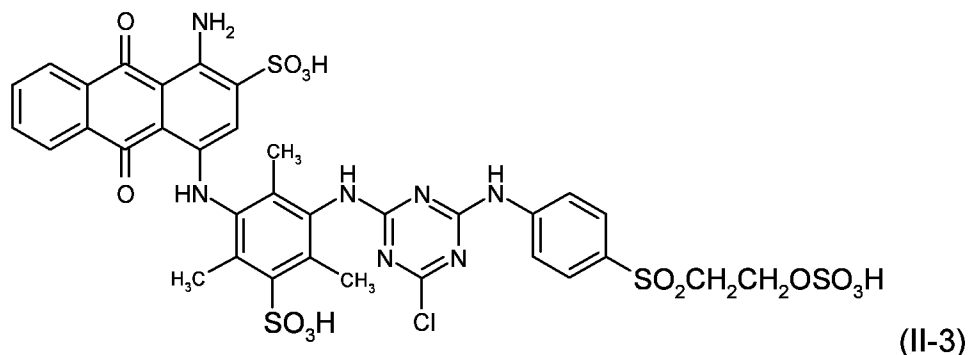
aufweist. Die Mischung enthält Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, die aus der jeweiligen Farbstoffsynthese stammen und zeigt sehr gute färberische Eigenschaften. 95 Teile dieser Mischung und 5 Teile einer rotfärbenden faserreaktiven Nuancierkomponente liefern beispielsweise auf natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, wie Wolle oder Nylon 6-6, in einem für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren farbstarke und egale marineblaue Färbungen, die eine gute Lichtechtheit aufweisen.

Beispiel 2

500 Teile einer wässrigen Lösung mit 70 Teilen des nachstehend angegebenen Farbstoffes der Formel (I-3)



und 500 Teile einer wässrigen Lösung mit 70 Teilen des Farbstoffes der Formel (II-3)



werden miteinander vermischt. Aus der vereinigten Lösung wird in üblicher Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung, eine Farbstoffmischung isoliert, die ein molares Mischungsverhältnis des Farbstoffes (I-3) zu Farbstoff (II-3) von 52 : 48 aufweist. Die Mischung enthält Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, die aus der jeweiligen Farbstoffsynthese stammen und zeigt sehr gute färberische Eigenschaften. Sie liefert beispielsweise auf cellulosischen Fasermaterialien, wie Baumwolle, oder Celluloseregeneratfasern in einem für faserreaktive Farbstoffe üblichen Auszieh-Färbeverfahren farbstarke und egale grau-blaue Färbungen.

Beispiele 3 bis 17

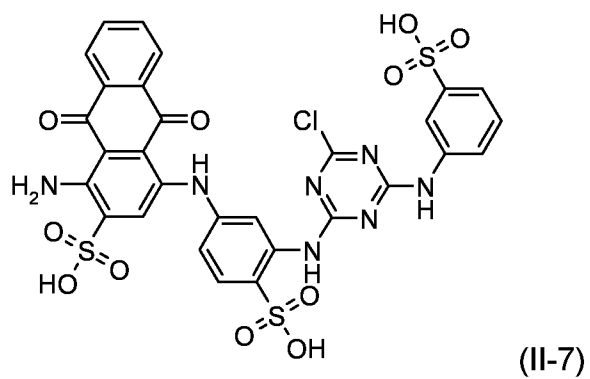
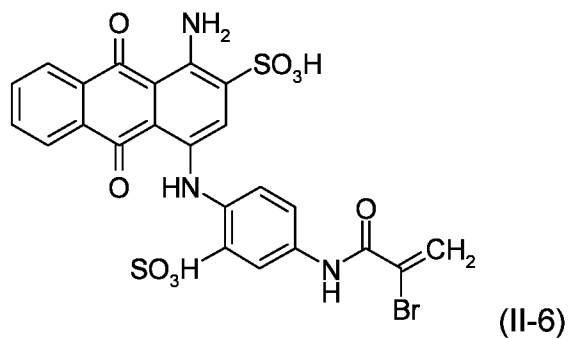
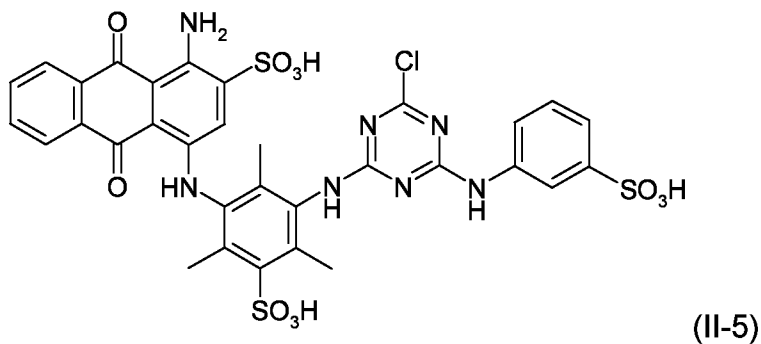
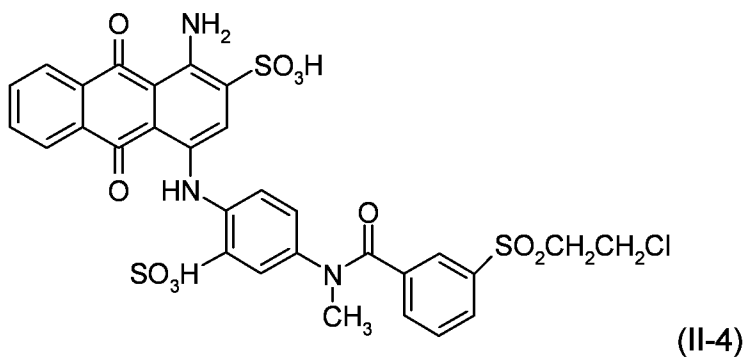
Die nachfolgenden Beispiele betreffen weitere erfindungsgemäße Farbstoffmischungen, die sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen und auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie

- 5 insbesondere Cellulosefasermaterialien, nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden in der Färberei und Druckerei, vorzugsweise nach den in der Technik üblichen Applikations- und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe, farbstarke blau-graue Färbungen und Drucke mit guten Echtheitseigenschaften und einem guten Farbaufbau liefern.
- 10 Weiterhin liefern diese Mischungen in Kombination mit einer rotfärbenden faserreaktiven Komponente auf natürlichen und synthetischen Polyamidmaterialien, beispielsweise auf Wolle oder Nylon 6-6, in einem für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren farbstarke und egale marineblaue Färbungen, die eine gute Lichtechtheit aufweisen.

15

| Beispiel | Farbstoff der Formel (I) | Farbstoff der Formel (II), (III) bzw. (IV) | Molverhältnis Farbstoff (I) : Farbstoff (II), (III) bzw. (IV) |
|----------|--------------------------|--|---|
| 3 | Formel (I-1) | Formel (II-4) | 52 : 48 |
| 4 | Formel (I-2) | Formel (II-5) | 50 : 50 |
| 5 | Formel (I-3) | Formel (II-6) | 49 : 51 |
| 6 | Formel (I-1) | Formel (II-7) | 50 : 50 |
| 7 | Formel (I-1) | Formel (II-8) | 47 : 53 |
| 8 | Formel (I-2) | Formel (II-9) | 52 : 48 |
| 9 | Formel (I-3) | Formel (III-2) | 50 : 50 |
| 10 | Formel (I-1) | Formel (III-2) | 62 : 38 |
| 11 | Formel (I-2) | Formel (III-2) | 70 : 30 |
| 12 | Formel (I-3) | Formel (VI-1) | 40 : 60 |
| 13 | Formel (I-1) | Formel (VI-1) | 52 : 48 |
| 14 | Formel (I-2) | Formel (VI-1) | 65 : 35 |
| 15 | Formel (I-3) | Formel (VI-2) | 47 : 53 |
| 16 | Formel (I-1) | Formel (VI-2) | 36 : 64 |

| Beispiel | Farbstoff der Formel (I) | Farbstoff der Formel (II), (III) bzw. (IV) | Molverhältnis Farbstoff (I) : Farbstoff (II), (III) bzw. (IV) |
|----------|--------------------------|--|---|
| 17 | Formel (I-2) | Formel (VI-2) | 54 : 46 |



Beispiel 18

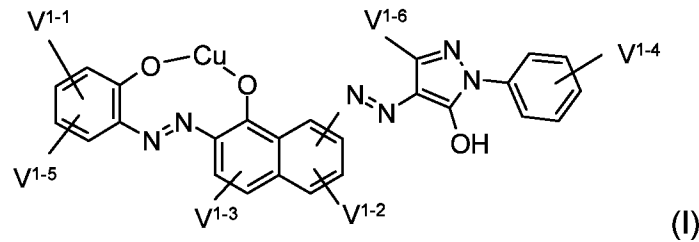
Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus mercerisierter Baumwolle wird mit einer Flotte, enthaltend 35 g/l Natriumcarbonat kalz, 50g/l Harnstoff und 150 g/l einer niedrigviskosen Natrium-Alginatlösung (6%) foulardiert und dann getrocknet. Die
5 Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf da so vorbehandelte Textil wird mittels einer wässrigen Tinte enthaltend 8% einer Farbstoffmischung gemäß Beispiel 1, 20% 1,2-Propandiol, 0,01 % Mergal K9N und 71,99 % Wasser, mit einem Drop-on-Demand (Bubble-Jet) Ink-Jet Druckkopf ein Muster aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels Sattedampf bei 102°C während 8 Minuten.
10 Anschließend wird der Druck warm gespült, mit heißem Wasser bei 95°C einer Echtheitswäsche unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen grau-blauen Druck mit hervorragenden Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 19

15 Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus mercerisierter Baumwolle wird mit einer Flotte, enthaltend 35 g/l Natriumcarbonat kalz, 100g/l Harnstoff und 150 g/l einer niedrigviskosen Natrium-Alginatlösung (6%) foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf da so vorbehandelte Textil wird mittels einer wässrigen Tinte enthaltend 8% einer Farbstoffmischung gemäß Beispiel 2, 15% N-
20 Methylpyrrolidon, 0,01 % Mergal K9N und 76,99 % Wasser, mit einem Drop-on-Demand (Bubble-Jet) Ink-Jet Druckkopf ein Muster aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels Sattedampf bei 102°C während 8 Minuten. Anschließend wird der Druck warm gespült, mit heißem Wasser bei 95°C einer Echtheitswäsche unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält
25 einen grau-blauen Druck mit hervorragenden Gebrauchsechtheiten.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischung, dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I),



5

worin

V^{1-1} für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

V^{1-2} und V^{1-3} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$;

10 V^{1-4} für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

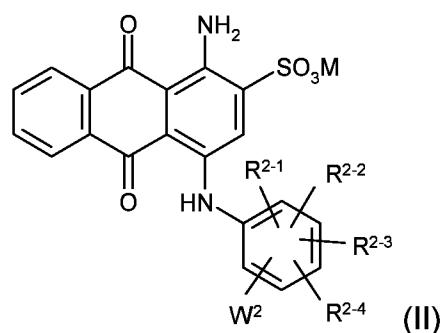
V^{1-5} für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, $-SO_3M$, Brom oder Chlor;

V^{1-6} für Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, $-COOM$, $-COO-(C_1-C_4)$ -Alkyl;

M für Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder für das Äquivalent eines Erdalkaliions

15 stehen;

und mindestens einen weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (II)



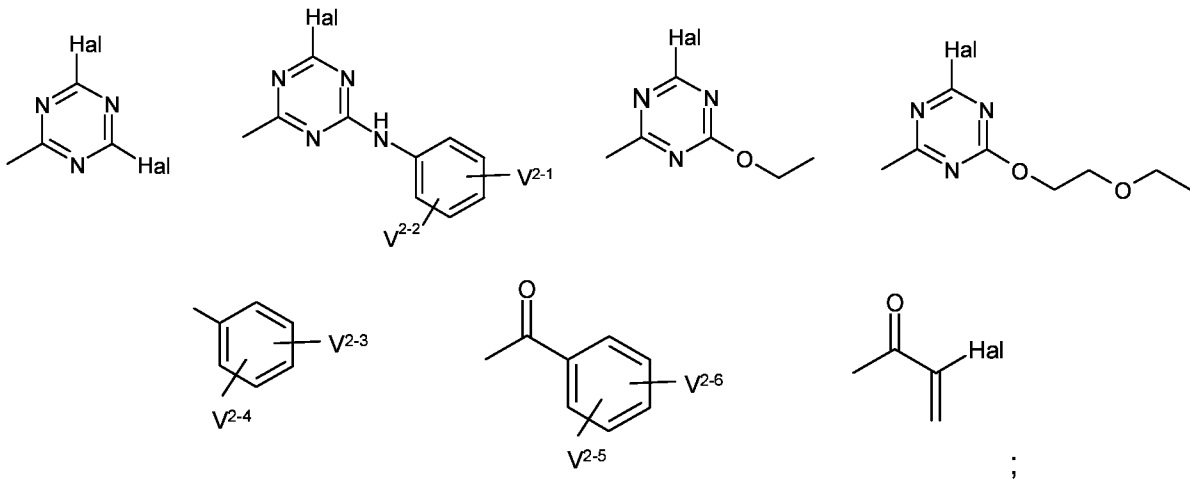
worin

20 R^{2-1} bis R^{2-4} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, (C_1-C_4) -Alkyl oder $-COOR^{2-5}$;

W^2 für $-NR^{2-6}D^2$;

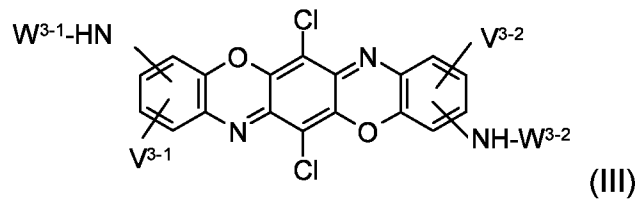
R^{2-5} und R^{2-6} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

D^2 für eine der nachfolgenden Gruppen

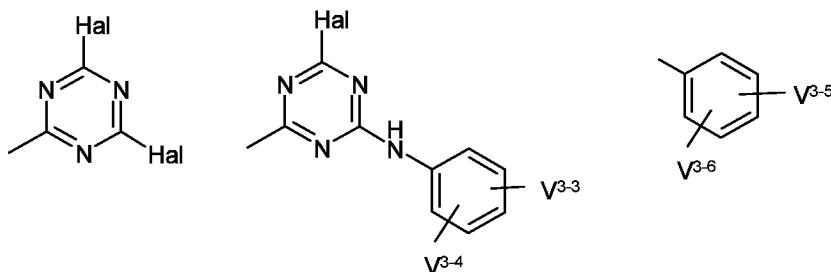


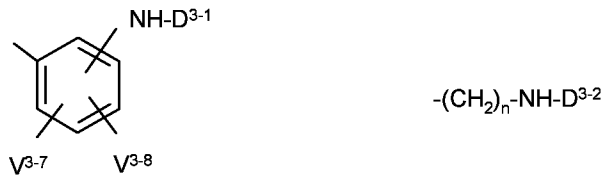
- V^{2-1} und V^{2-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon oder
 5 Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren
 Substituenten substituiert ist;
 V^{2-3} und V^{2-5} für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch
 Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;
 V^{2-4} und V^{2-6} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$; und
 10 Hal für Halogen;
 stehen und M wie oben angegeben definiert ist;

oder der allgemeinen Formel (III)

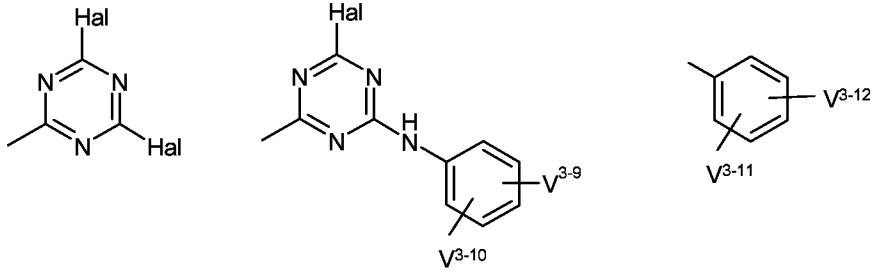


- 15 worin
 W^{3-1} und W^{3-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl,
 das durch $-OSO_3M$ substituiert ist oder für eine der nachfolgenden Gruppen





D^{3-1} und D^{3-2} unabhängig voneinander für eine der nachfolgenden Gruppen



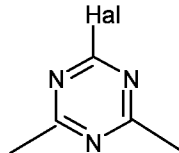
V^{3-1} bis V^{3-12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-\text{SO}_3\text{M}$, Vinylsulfon oder

- 5 Ethylsulfon, das in β -Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist; und
 n für 1, 2, 3 oder 4;

stehen und M und Hal wie oben angegeben definiert sind;

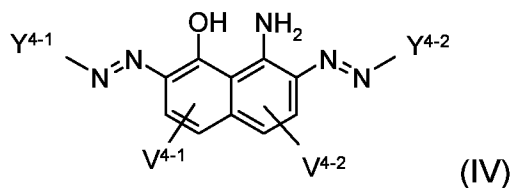
wobei der Farbstoff der allgemeinen Formel (III), falls V^{3-1} bis V^{3-12} unabhängig

- 10 voneinander für Wasserstoff oder $-\text{SO}_3\text{M}$ stehen, mindestens ein Strukturelement der Formel



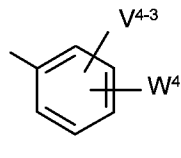
worin Hal wie oben angegeben definiert ist, aufweist;

- 15 oder der allgemeinen Formel (IV)

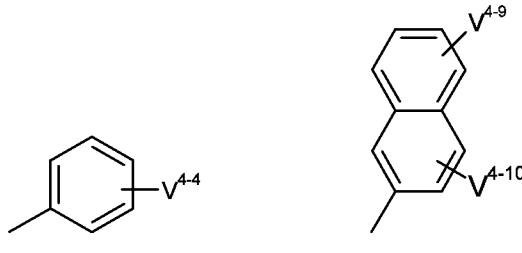


worin

Y^{4-1} für die Gruppe der Formel

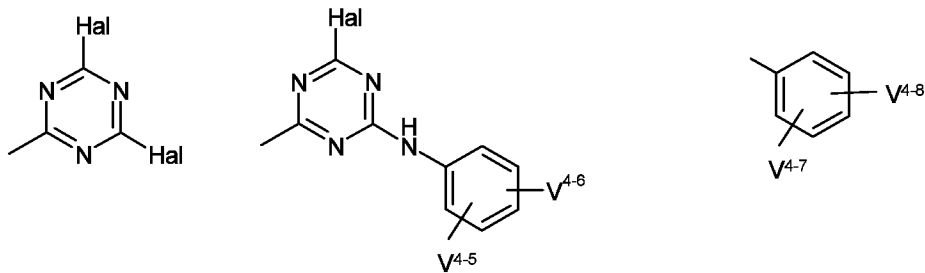


Y⁴⁻² die gleiche Bedeutung wie Y⁴⁻¹ hat oder für eine der nachfolgenden Gruppen



W⁴ für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β-Stellung durch einen durch Einwirkung
5 von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist oder -NR⁴⁻¹D⁴;

D⁴ für eine der nachfolgenden Gruppen



V⁴⁻¹ bis V⁴⁻⁴ und V⁴⁻⁹ bis V⁴⁻¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder
-SO₃M;

10 R⁴⁻¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

V⁴⁻⁵ bis V⁴⁻⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, -SO₃M, Vinylsulfon oder
Ethylsulfon, das in β-Stellung durch einen durch Einwirkung von Alkali eliminierbaren
Substituenten substituiert ist; und

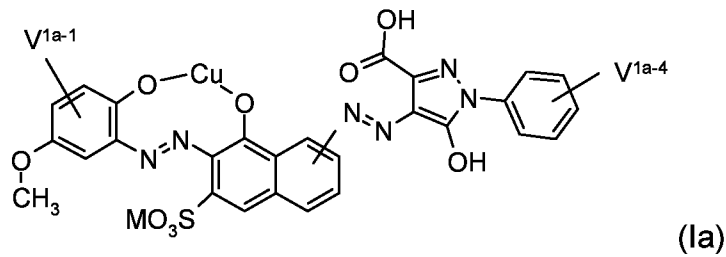
15 V⁴⁻⁸ für Vinylsulfon oder Ethylsulfon, das in β-Stellung durch einen durch Einwirkung
von Alkali eliminierbaren Substituenten substituiert ist;

stehen und

und M wie oben angegeben definiert ist;

enthält.

20 2. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen
Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia)



worin

V^{1a-1} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{1a-4} für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

5 und

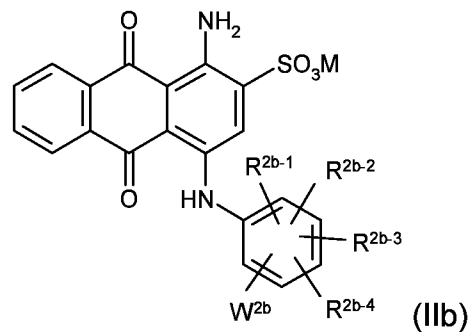
M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium

stehen,

und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (II), (III) oder (IV) enthält.

10

3. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIb)



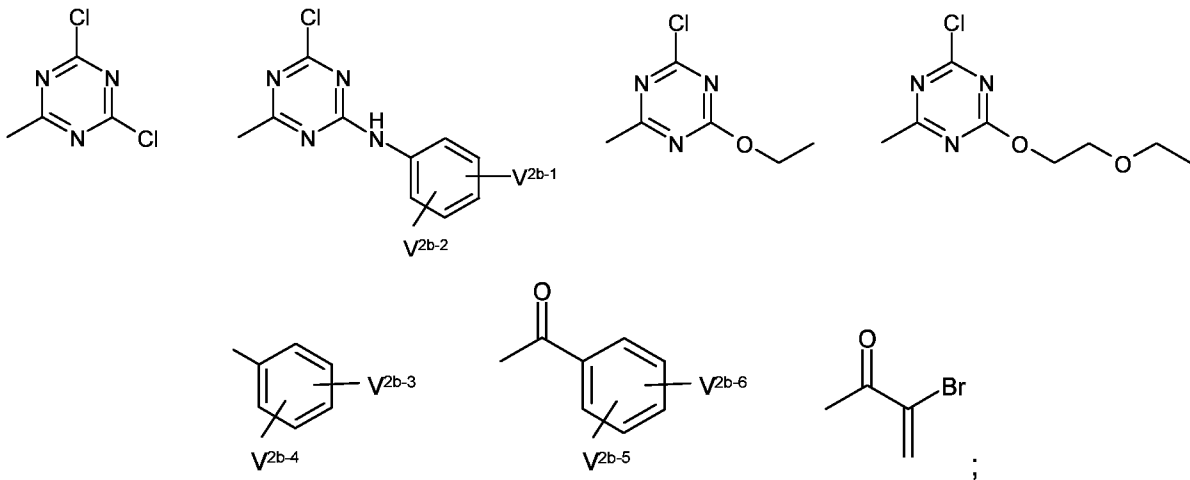
15 worin

R^{2b-1} bis R^{2b-4} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Methyl oder $-COOR^{2b-5}$;

W^{2b} für $NR^{2b-6}D^{2b}$;

R^{2b-5} und R^{2b-6} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

20 D^{2b} für eine der nachfolgenden Gruppen



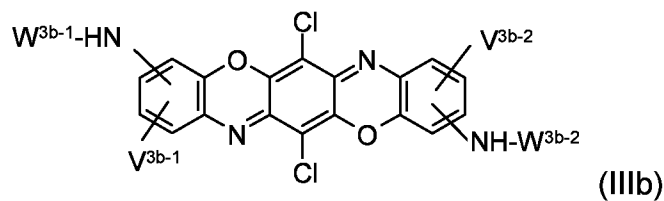
V^{2b-1} und V^{2b-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $-SO_3M$, Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

5 V^{2b-3} und V^{2b-5} unabhängig voneinander für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{2b-4} und V^{2b-6} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $-SO_3M$; und M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium stehen, enthält.

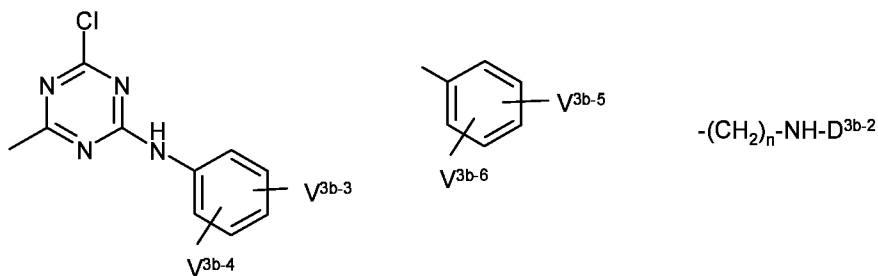
10

4. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IIIb)

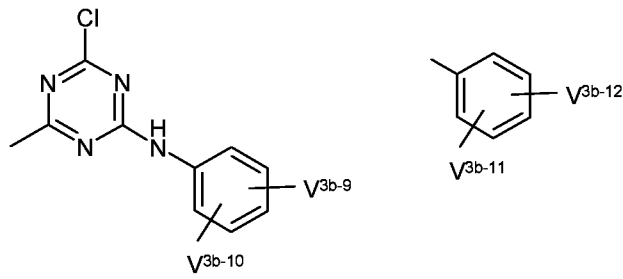


15 worin

W^{3b-1} und W^{3b-2} unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl, das durch $-OSO_3M$ substituiert ist oder für eine der nachfolgenden Gruppen



D^{3b-2} unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln



V^{3b-1} bis V^{3b-5} und V^{3b-9} bis V^{3b-11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, SO₃M, Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{3b-6} und V^{3b-12} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

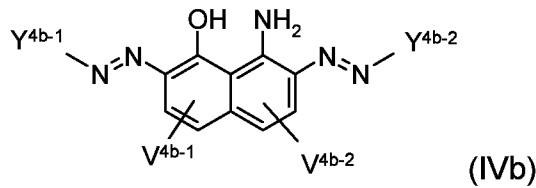
5 n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4; und

M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium

stehen, enthält.

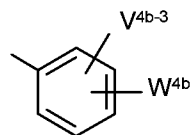
5. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie

10 mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen weiteren Farbstoff der allgemeinen Formeln (IVb)



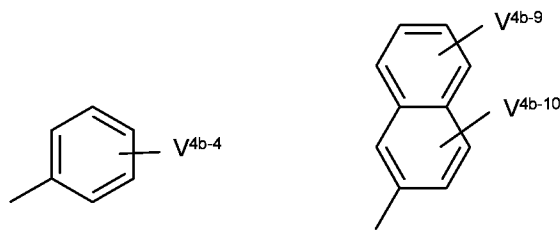
worin

Y^{4b-1} für die Gruppe der Formel



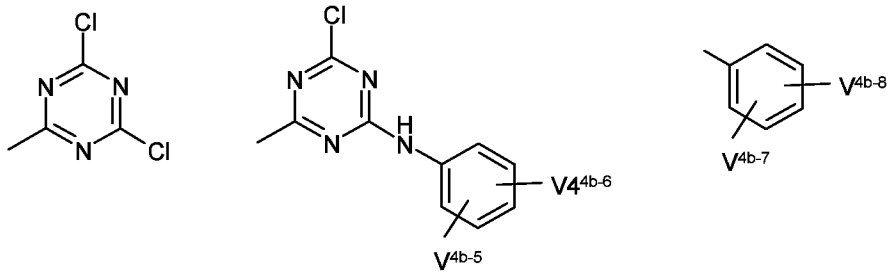
15

Y^{4b-2} die gleiche Bedeutung wie Y^{4b-1} hat oder für eine der nachfolgenden Gruppen



W^{4b} für Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon, Chlorsulfon oder NR^{4b-4}D^{4b};

D^{4b} für eine Gruppe der Formeln



steht, worin

V^{4b-1} bis V^{4b-3} und V^{4b-9} bis V^{4b-10} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder SO_3M ;

5 V^{4b-5} bis V^{4b-7} unabhängig voneinander Wasserstoff, SO_3M , Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

V^{4b-8} Vinylsulfon, Sulfatoethylsulfon oder Chlorethylsulfon;

R^{4b-4} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; und

M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium;

10 stehen, enthält.

6. Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia) und mindestens einen weiteren Farbstoff entweder der allgemeinen Formel (IIb) oder der allgemeinen Formel (IIIb) oder der allgemeinen Formel (IVb) enthält.

15

7. Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 90 bis 10 Gew.-% und die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II) oder (III) oder (IV) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-% enthält.

20

8. Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II), (III) oder (IV).

25

9. Verwendung einer Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien

10. Wässrige Tinte für den digitalen Druck, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 enthält.