

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 693 208 A5

51 Int. Cl.⁷: C 09 B 062/085
C 09 B 062/008
D 06 P 001/384

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

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02252/98

22 Anmeldungsdatum: 10.11.1998

30 Priorität: 06.03.1998 DE 198 09 671.2

24 Patent erteilt: 15.04.2003

45 Patentschrift veröffentlicht: 15.04.2003

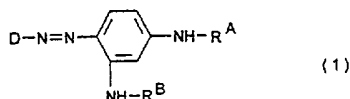
73 Inhaber:
DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG,
60318 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder:
Reiher, Uwe, Dr., Sachsenring 8,
65719 Hofheim (DE)

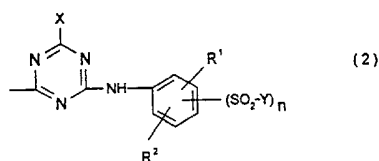
74 Vertreter:
Patentanwälte Schaad, Balass, Menzl & Partner AG,
Dufourstrasse 101, 8034 Zürich (CH)

54 Mischungen von faserreaktiven Azofarbstoffen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

57 Es werden Farbstoffmischungen beschrieben, die mindestens zwei Farbstoffe enthalten, die der allgemeinen Formel (1)



entsprechen, worin D Phenyl ist, das durch niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Sulfo, Carboxy, Carbamoyl, Sulfamoyl, Brom, Chlor und/oder einer faserreaktiven Gruppe der Vinylsulfonreihe oder durch β -Hydroxyethyl substituiert ist, oder Naphthyl ist, das durch Sulfo und/oder eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe oder durch β -Hydroxyethyl substituiert ist, R^{A} Aminocarbonyl ist oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (2)



in welcher X Fluor oder Hydroxy ist, R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor ist, R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy ist und Y Vinyl ist oder Ethyl ist, das in β -Stellung durch einen Substituenten substituiert ist, der unter Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels unter Bildung der Vinylgruppe eliminierbar ist, oder β -Hydroxyethyl bedeutet, n die Zahl Null oder 1 ist und R^{B} eine der Bedeutungen von R^{A} hat, wobei R^{A} und R^{B} nicht gleichzeitig Aminocarbonyl und nicht gleichzeitig der Rest der Formel (2) sind.

Die Mischungen dienen zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, wie insbesondere Fasermaterial, wie beispielsweise Cellulosefasern, wie Baumwolle, Wolle und synthetische Polyamidfasern.



Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.

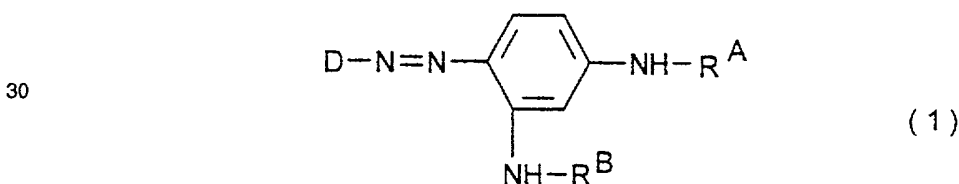
Es sind zahlreiche faserreaktive Farbstoffe bekannt, die sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Fasern, wie insbesondere Cellulosefasern, zur Erzeugung von gelbtönigen Färbungen eignen. Von diesen Farbstoffen sind insbesondere diejenigen von technischem Interesse, die aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 3 102 287, der U.S. Patentschrift Nr. 5 298 607 und aus der europäischen Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 0 021 105 bekannt sind. Diese herkömmlichen gelbfärbenden Farbstoffe genügen jedoch nicht in ausreichendem Umfange den neuesten Anforderungen, bspw. ihre Verwendung in speziellen Färbeverfahren, die Färbbarkeit der Fasern und die Echtheitseigenschaften der mit ihnen erhältlichen Färbungen betreffend.

Es stellte sich somit die Aufgabe, faserreaktive Farbstoffe zu finden, deren färberisches Verhalten, wie beispielsweise deren Aufbau- und Fixiervermögen, gegenüber den bekannten Farbstoffen verbessert ist und die zudem eine bessere Wasserlöslichkeit und Lagerstabilität besitzen und deren Färbungen verbesserte Echtheitseigenschaften aufweisen und gut reproduzierbar sind.

In der U.S. Patentschrift Nr. 5 308 362 sind bereits gelbfärbende faserreaktive Farbstoffe in Form einer Mischung beschrieben, die jedoch die angegebenen Kriterien nicht ausreichend erfüllen. Insbesondere ist deren Fixiervermögen auf Cellulosefasern noch nicht sehr zufrieden stellend.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr die bestehende Aufgabe gelöst. Es wurden Mischungen von faserreaktiven Farbstoffen der nachstehend definierten Art gefunden, die diese Nachteile im Wesentlichen beheben und deren Färbungen auf hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, wie vorzugsweise Cellulosefasermaterialien, denen der bekannten Farbstoffprodukte insbesondere in Bezug auf Farbechtheitseigenschaften, wie Lichtechtheit und Wetterechtheit, überlegen sind.

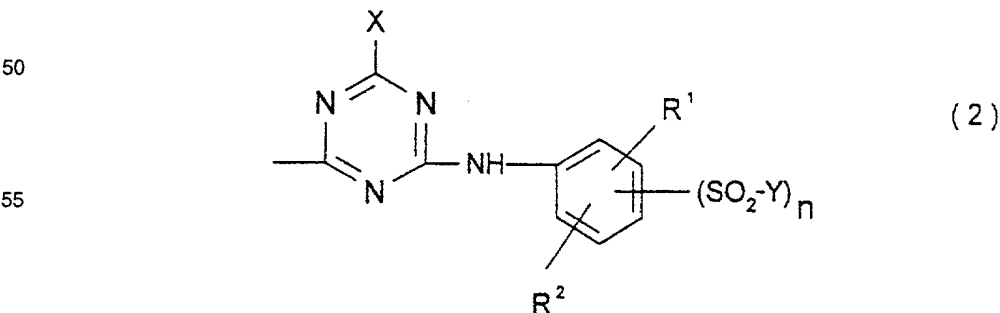
Die vorliegende Erfindung betrifft somit Mischungen aus zwei oder mehreren, wie drei, vier, fünf oder sechs, Farbstoffen, die der allgemeinen Formel (1)



entsprechen, in welcher bedeuten:

D ist Phenyl, das durch 1, 2 oder 3 Substituenten substituiert ist, die aus der folgenden Gruppe von Substituenten ausgewählt sind: 2 Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, 2 Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, 2 Sulfo, 1 Carboxy, 1 Carbamoyl, 1 Sulfamoyl, 1 Brom, 2 Chlor und 1 Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}^0$, worin Y^0 Vinyl oder β -Hydroxyethyl ist oder Ethyl ist, das in β -Stellung durch einen alkalisch eliminierbaren Substituenten substituiert ist, wie beispielsweise Sulfato, Thio-sulfato, Phosphate und Chlor, oder ist Naphthyl, bevorzugt Naphth-2-yl, das durch 1, 2 oder 3 Sulfo-gruppen oder durch 1 Gruppe der oben definierten Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}^0$ oder durch 1 Gruppe der oben definierten Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}^0$ und 1 oder 2 Sulfo-gruppen substituiert ist, hiervon bevorzugt 3,6,8-Trisulfo-naphth-2-yl;

R^A ist Aminocarbonyl der Formel $-\text{CO}-\text{NH}_2$ oder ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (2)



in welcher

X Fluor oder Hydroxy ist,

R^1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy und Chlor ist, bevorzugt Wasserstoff ist,

R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy ist, bevorzugt Wasserstoff ist,

65 Y Vinyl ist oder Ethyl ist, das in β -Stellung durch einen Substituenten substituiert ist, der unter Einwir-

- kung eines alkalisch wirkenden Mittels unter Bildung der Vinylgruppe eliminierbar ist, wie beispielsweise Chlor, Brom, Acetyloxy, p-Toluylsulfonyloxy, Thiosulfato, Phosphato und insbesondere Sulfato, oder β -Hydroxyethyl bedeutet und
 n die Zahl Null oder 1 ist (wobei im Falle von n gleich Null diese Gruppe für Wasserstoff steht);
- 5 R^B hat die Bedeutung von R^A mit der Massgabe, dass R^A und R^B nicht gleichzeitig Aminocarbonyl oder nicht gleichzeitig der Rest der Formel (2) sind.
- In den obigen allgemeinen Formeln als auch in den nachfolgenden allgemeinen Formeln kann jedes Formelglied selbst im Rahmen seiner Bedeutung bei den Einzelfarbstoffen unterschiedliche Bedeutungen haben, oder die Formelglieder haben im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen.
- 10 Erfindungsgemässe Mischungen, die ausschliesslich Farbstoffe enthalten, in welchen n gleich 1 im Formelrest (2) ist, enthalten die folgenden Farbstoffe A und B, gegebenenfalls C und/oder D und gegebenenfalls E und/oder F, bevorzugt die Farbstoffe A, B, C und D und gegebenenfalls E und/oder F:
- Farbstoff A entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
- 15 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- X Fluor ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und
 Y für Ethyl steht, das in β -Stellung einen alkalisch eliminierbaren Substituenten enthält,
- 20 R^B ist Aminocarbonyl;
 Farbstoff B entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- 25 X Fluor ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y für Ethyl steht, das in β -Stellung einen alkalisch eliminierbaren Substituenten enthält;
 Farbstoff C entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- 30 X Fluor ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und
 Y Vinyl ist,
 R^B ist Aminocarbonyl;
- 35 Farbstoff D entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- X Fluor ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und
 Y Vinyl ist;
- 40 Farbstoff E entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- 45 X Hydroxy ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und
 Y die anfangs für Formel (1) angegebene Bedeutung hat,
 R^B ist Aminocarbonyl;
- 50 Farbstoff F entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- X Hydroxy ist,
 R^1 und R^2 die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und
 Y die anfangs für Formel (1) angegebene Bedeutung hat.
- 55 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist, dass in allen Farbstoffen A bis F der Rest D und ebenso im Rahmen ihrer Bedeutung die Substituenten R^1 und R^2 die gleiche Bedeutung haben und die Gruppe $-SO_2-Y$ sowie R^1 und R^2 jeweils dieselbe Position im Benzolkern einnehmen.
- Erfindungsgemässe Mischungen, die ausschliesslich Farbstoffe enthalten, in welchen n gleich Null im Formelrest (2) ist, enthalten die folgenden Farbstoffe S und T und gegebenenfalls U und/oder V, bevorzugt die Farbstoffe S, T, U und V:
- 60 Farbstoff S entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher
- 65 X Fluor ist und

R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben,
 R^B ist Aminocarbonyl;
 Farbstoff T entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 5 RA ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher

X Fluor ist,

R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben;
 Farbstoff U entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 10 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 RA ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher

X Hydroxy ist und

R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben,
 R^B ist Aminocarbonyl;
 15 Farbstoff V entsprechend der allgemeinen Formel (1), worin bedeuten:
 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 RA ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher

X Hydroxy ist und

20 R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist, dass in allen Farbstoffen S bis V der Rest D und ebenso im Rahmen ihrer Bedeutung die Substituenten R¹ und R² die gleiche Bedeutung haben und R¹ und R² jeweils dieselbe Position im Benzolkern einnehmen.

In der Gesamtmischung der Farbstoffe A bis F sind die Farbstoffe A bis D zu einem Anteil zwischen
 25 60 bis 99 Gew.-% enthalten und die Farbstoffe E und F zu einem Anteil von 1 bis 40 Gew.-%, wobei unter dem Farbstoff E entweder ein Einzelfarbstoff der genannten Definition oder mehrere, wie zwei oder drei, Farbstoffe gleicher Konstitution verstanden werden mit dem Unterschied, dass sie sich in dem Rest Y unterscheiden, und wobei ebenso unter dem Farbstoff F entweder ein Einzelfarbstoff der genannten Definition oder mehrere, wie zwei oder drei, Farbstoffe gleicher Konstitution verstanden werden mit dem Unterschied, dass sie sich in dem Rest Y unterscheiden.

Im Gesamtfarbstoffanteil der Farbstoffmischungen der Farbstoffe A und B bzw. A bis F sind der Farbstoff B bzw. die Farbstoffe B und D bzw. B, D und F in der Regel in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%
 30 enthalten, wobei wiederum der Anteil der Farbstoffe C und D, in welchen Y für die Vinylsulfonylgruppe steht, zu den Farbstoffen A und B in der Regel im molaren Verhältnis von 1 bis 40 : 99 bis 60 liegt.

Bevorzugt von diesen erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind Mischungen von Farbstoffen A bis F, in denen jeweils der Rest D gemäss Formel (1) den 3,6,8-Trisulfo-naphth-2-yl-Rest bedeutet, die Substituenten R¹ und R² beide Wasserstoff sind und die Gruppe -SO₂-Y in meta- oder para-Stellung, bevorzugt in para-Stellung zur Aminogruppe gebunden ist und in den Farbstoffen A und B die Gruppe Y
 35 β-Sulfatoethyl sind.

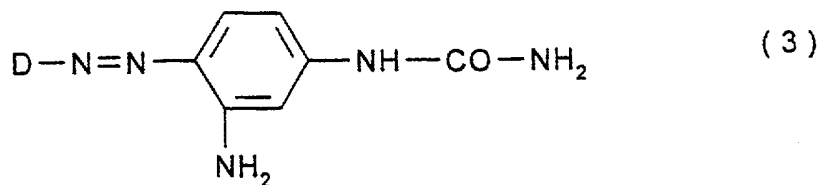
In der Gesamtmischung der Farbstoffe S bis V sind die Farbstoffe U und V zu einem Anteil von 1 bis
 40 40 Gew.-% enthalten. Im Gesamtfarbstoffanteil der Farbstoffmischungen der Farbstoffe S und T bzw. S bis V sind der Farbstoff T bzw. die Farbstoffe T und V in der Regel in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt von diesen erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind Mischungen von Farbstoffen S bis V, in denen jeweils der Rest D gemäss Formel (1) den 3,6,8-Trisulfo-naphth-2-yl-Rest bedeutet, R¹
 45 Wasserstoff ist und R² Methyl, Ethyl oder Methoxy bedeutet.

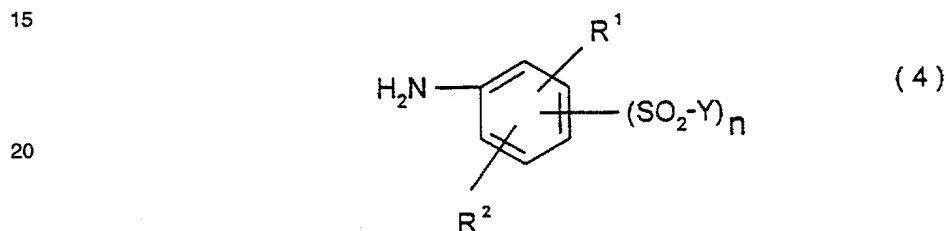
Die Gruppen «Sulfo», «Carboxy», «Thiosulfato», «Phosphato» und «Sulfato» schliessen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäss bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO₃M, Thiosulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -S-SO₃M, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM, Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO₃M₂ und Sulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OSO₃M, in welchen M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, bedeutet.

Die Farbstoffe A und C und ebenso die Farbstoffe S und T lassen sich analog den Angaben der U.S. Patentschrift 5 298 607 leicht herstellen, wobei der Farbstoff C mit der Vinylsulfonylgruppe auch in der Weise hergestellt werden kann, dass man von dem Farbstoff A mit der β-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppe ausgeht und diesen in wässrigem Medium der Einwirkung eines Alkalis, wie Natriumcarbonat und Natriumhydroxid, im pH-Bereich zwischen 8 und 9 während etwa 10 bis 20 Minuten unterwirft.

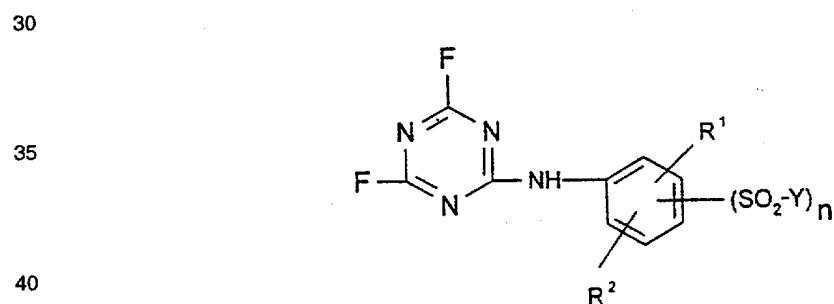
Die Farbstoffe B und D sowie U und V lassen sich in der Weise herstellen, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (3)
 60



10 in welcher D die oben genannte Bedeutung besitzt, in bekannter Verfahrensweise der Umsetzung von aminogruppenhaltigen Verbindungen mit Cyanurfluorid (2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin) und anschliessend mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



25 in welcher R¹, R², Y und n die oben genannten Bedeutungen haben, oder mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (5)

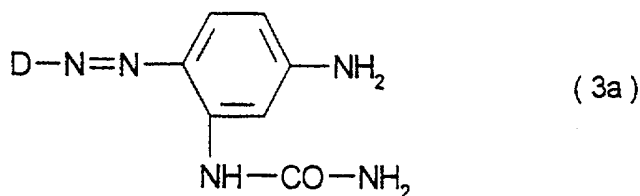


45 in welcher R¹, R², Y, und n die oben genannten Bedeutungen haben, umsetzt.
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (3) lassen sich in der Weise herstellen, dass man das Diazoniumsalz einer aromatischen Aminoverbindung der allgemeinen Formel D-NH₂ mit D der oben genannten Bedeutung in üblicher Weise mit 1,3-Diaminobenzol kuppelt und die gebildete Monoazoverbindung mit einem Cyanat, wie Natriumcyanat, umsetzt. Diese Verfahrensweise ist in der anfangs erwähnten U.S. Patentschrift 5 308 362 beschrieben.

50 Die Farbstoffe E und F und ebenso die Farbstoffe U und V lassen sich beispielsweise aus den Farbstoffen A bzw. B bzw. S bzw. T herstellen, indem man diese in wässrigem Medium bei einer Temperatur zwischen 40 bis 100°C, bevorzugt zwischen 60 und 80°C, und bei einem pH-Wert zwischen 1 und 4, vorzugsweise zwischen 2 und 3, der Einwirkung des Wassers unterwirft, wobei Hydrolysereaktionen beim Fluor des Triazins und gegebenenfalls in der Gruppe -SO₂-Y zur Gruppe β-Hydroxyethylsulfonyl auftreten.

55 Die erfindungsgemässen Mischungen lassen sich in einer dem Fachmann geläufigen Weise herstellen, so beispielsweise durch einfaches Mischen der Einzelfarbstoffe oder aber auch auf synthetischem Wege, indem man von entsprechenden Mischungen der Einzelkomponenten ausgeht und innerhalb der dem Fachmann geläufigen Verfahrensbedingungen und Verfahrenszeiten der Umsetzung diese Bedingungen so wählt, dass man zu einem Mischungsverhältnis gelangt, das im mehr oder weniger engen Bereich vorgegeben war. Dieses Mischungsverhältnis lässt sich leicht über die HPL-Chromatografie bestimmen und kontrollieren, sodass es nur einiger weniger Syntheserversuche bedarf, um die detaillierten Verfahrensbedingungen zu erfahren, die zu einem bestimmten Mischungsverhältnis der Farbstoffanteile in der Mischung führen sollen. Im Allgemeinen wird man dann in der Weise vorgehen, dass man Gemische von Azoverbindungen der allgemeinen Formel (3) und (3a)

65



10 mit Cyanurfluorid und anschliessend mit der Aminoverbindung der allgemeinen Formel (4) oder mit einer Difluor-triazin-Verbindung der allgemeinen Formel (5) umgesetzt und gegebenenfalls, sofern nicht bereits Farbstoffe E und F bzw. U und V in gewünschter Menge entstanden sind, Temperatur- und pH-Bereich in der Weise wählt, dass die Hydrolyse bei den hydrolysefähigen Gruppen verstärkt eintritt.

15 Die erfindungsgemässen Mischungen können in fester Form sowohl als Pulver als auch als Granulat vorliegen, wie auch als wässrige Lösungen. In fester Form enthalten sie den für wasserlösliche Farbstoffe üblichen Weise Stellmittel, wie beispielsweise Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder auch Natriumsulfat, mit denen die Farbstoffe teilweise bereits über den Syntheseweg behaftet sind. Die wässrigen Lösungen können durch Lösen der Mischungen in Wasser oder durch Lösen der Farbstoffanteile in Wasser erfolgen; sie können aber auch bereits der aus der Synthese und nach Filtration erhältliche Syntheseansatz sein, wobei dieser selbst oder nach Zusatz eines Puffers oder nach Aufkonzentrierung auch direkt einer färberischen Verwendung zugeführt werden kann. Erfindungsgemässe wässrige Mischungen sind somit auch Färbebäder und -flotten, die die Farbstoffe A und B bzw. A bis D, gegebenenfalls auch E und F, bzw. die Farbstoffe S und T und gegebenenfalls U und V gemäss vorliegender

20

25 Erfindung enthalten. Die wässrigen Lösungen können neben den bereits erwähnten Puffersubstanzen, wie beispielsweise Natriumborat, Natriumacetat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und Gemischen dieser Salze und gegebenenfalls deren Säuren, auch übliche Färbemittel enthalten, wie beispielsweise oberflächenaktive Mittel, Löslichkeitsverbesserer und Löslichkeitsvermittler.

30 Da sich die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sehr gut und mit grossem Vorteil zum Färben (einschliesslich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, eignen, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, sowie Verfahren zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, bei welchem man in üblicher und bekannter Verfahrensweise

35 Farbstoffe in wässriger Lösung auf das Material aufbringt und diese unter den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Bedingungen auf dem Material fixiert, so unter Anwendung eines basisch wirkenden Mittels bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C.

40 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

45 Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide, wie Leder, und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

50 Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können in übliche Färbe- und Druckverfahren eingesetzt werden, wie sie im Stand der Technik für faserreaktive Farbstoffe zahlreich beschrieben sind, so beispielsweise gemäss den Angaben der europäischen Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 0 694 589, Seiten 7 und 8. Um die Egalisierung der Färbung zu gewährleisten, was bei einem eventuellen unterschiedlichen Substantivitätsverhalten der Farbstoffe der Farbstoffmischung als erforderlich befunden werden kann, lassen sich die üblichen und im Handel befindlichen Färbegalierungsmittel einsetzen, wie sie bereits auch in der eben erwähnten europäischen Patentanmeldungsveröffentlichung erwähnt sind.

55 Die mit diesen Farbstoffmischungen erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen sehr gute Echtheitseigenschaften, von denen insbesondere die Lichtechtheit, die Schweiss-Lichtechtheit, die Wasserechtheit, die verschiedenen Waschechtheiten, auch in Gegenwart von Peroxid, die Schweissechtheit, die Chlorbadwasserechtheit sowie die Säure- und Alkaliechtheiten hervorgehoben werden können; des Weiteren besitzen sie eine sehr gute Reibechtheit und Bügelechtheit. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen selbst besitzen die bereits zu Anfang erwähnten vorteilhaften Eigenschaften gegenüber Farbstoffmischungen und der mit ihnen erhältlichen Färbungen des Standes der Technik.

60 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

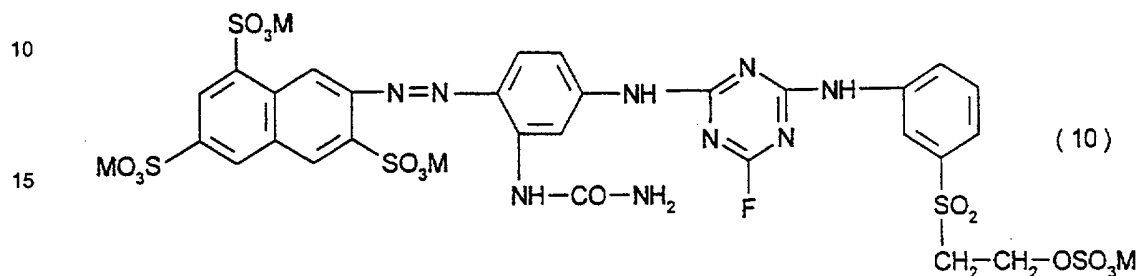
65 Bei den in den Beispielen formelmässig beschriebenen Farbstoffen steht das Formelglied M in der Regel für ein Alkalimetall, wie Lithium, Natrium oder Kalium. Sie werden, sofern deren Synthese be-

schrieben wird, aus Ausgangsverbindungen hergestellt, die in Form ihrer freien Säure angegeben sein können, jedoch in der Regel als deren Alkalimetallsalz in die Synthese eingesetzt werden.

Beispiel 1

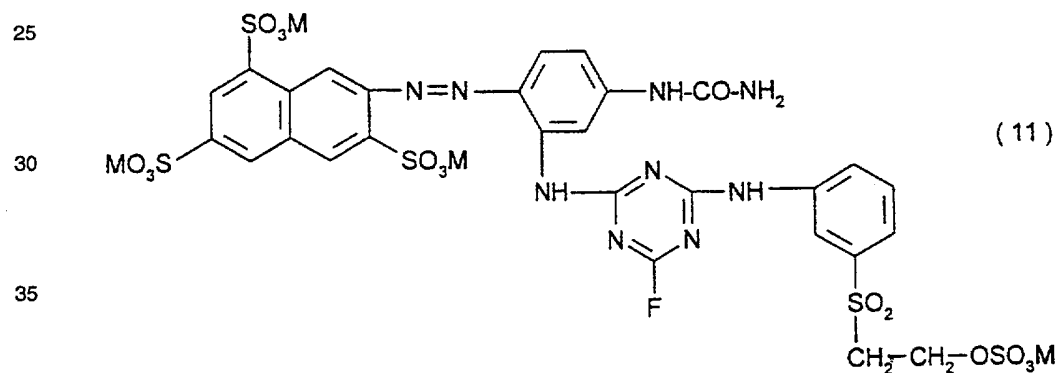
5

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10)



20

und 10 Teile eines Farbstoffes der Formel (11)



40

werden miteinander vermischt. 0,3 Teile dieser Mischung werden in 200 Teilen Wasser gelöst. 10 Teile Natriumsulfat und 10 Teile Baumwolle werden zugesetzt. Das Bad wird auf 60°C erwärmt und anschliessend mit 4 Teilen Natriumcarbonat versetzt. Der Färbvorgang wird eine Stunde fortgesetzt. Die Baumwolle wird herausgenommen, mit Wasser gewaschen, geseift und erneut mit Wasser gewaschen. Man erhält eine gelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

45

Beispiel 2

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (11) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Mischung wird das Färbverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

50

55

60

65

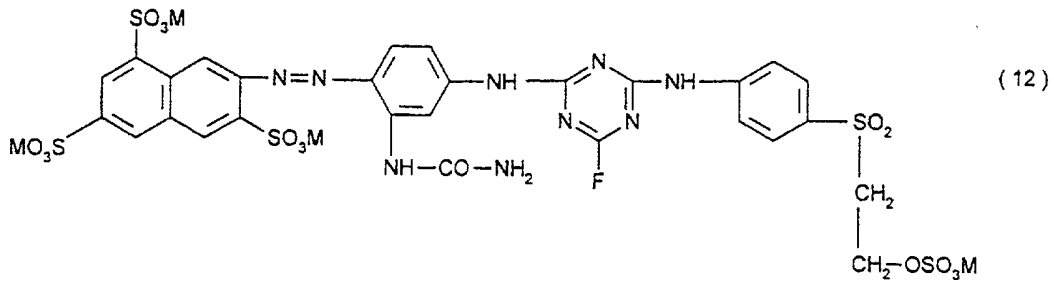
Beispiel 3

100 Teile des Farbstoffes der Formel (12)

5

10

15



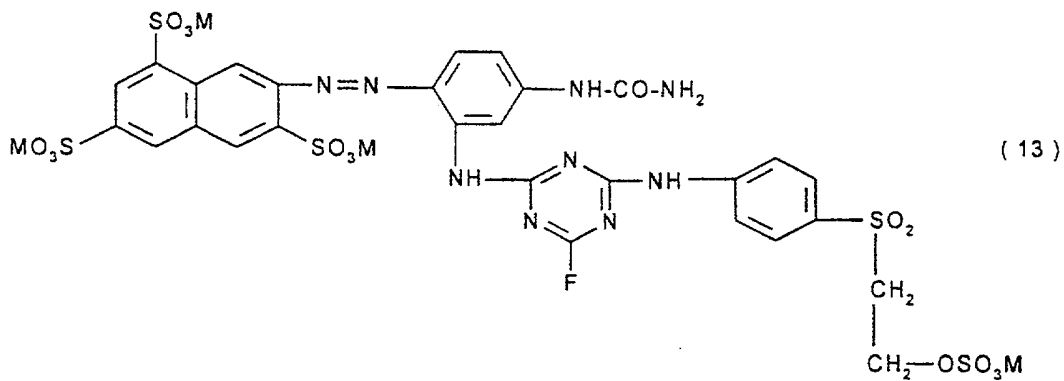
und 10 Teile des Farbstoffes der Formel (13)

20

25

30

35



werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Mischung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen hoher Qualität mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

40

Beispiel 4

0,3 Teile einer Mischung aus 100 Teilen des Farbstoffes der Formel (14)

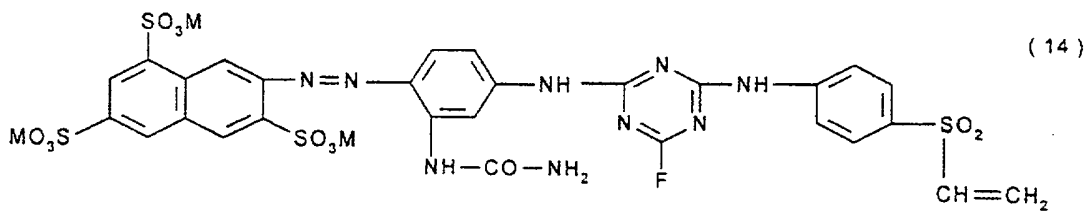
45

50

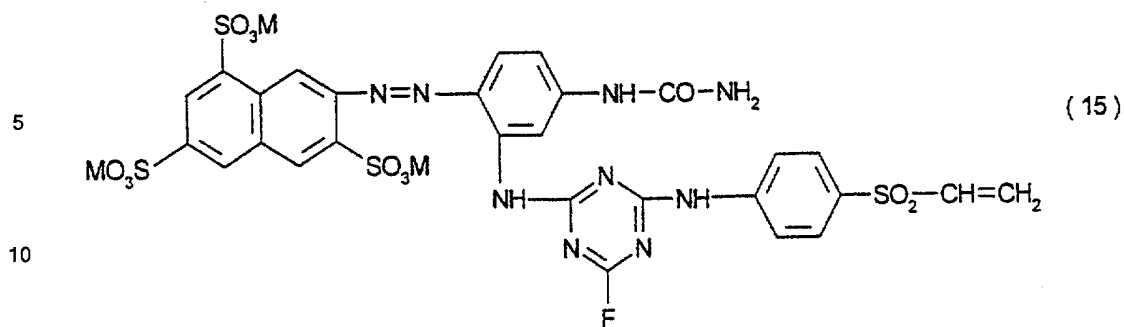
55

60

65



und 5 Teilen des Farbstoffes der Formel (15)



werden gemäss den Angaben des Beispiels 1 in eine Färbung eingesetzt. Man erhält eine gelbe Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

20 Beispiel 5

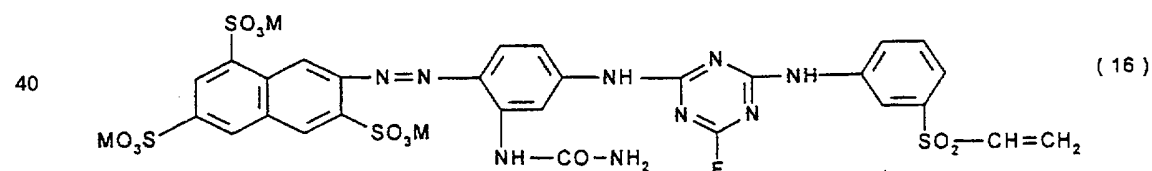
Unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen erfindungsgemässen Mischungen werden Farbpasten der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 5 Teile der erfindungsgemässen Mischung, 5 Teile Harnstoff, 50 Teile 5 gew.-%ige Natriumalginat-Grundpaste und 2 Teile Natriumhydrogencarbonat in Wasser, aufgefüllt auf 1000 Teile.

25 Ein breites Tuch aus mercerisierter Baumwolle wird mit der Farbpaste bedruckt, sodann getrocknet, 5 Minuten bei 100°C mit Dampf behandelt, mit heissem Wasser gewaschen, geseift, erneut mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen farbstarken gelben Druck mit hervorragenden Echtheitseigenschaften.

30 Beispiel 6

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10) und 10 Teile des Farbstoffes der Formel (16) in Form der freien Säure

35



werden miteinander vermischt.

Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit hervorragenden Echtheitseigenschaften. Die Aufbaueigenschaften der Farbstoffzusammensetzung erweisen sich als besonders günstig. Der Farbstoff der Formel (16) wird hergestellt, indem man den Farbstoff der Formel (10) in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 30 bis 50°C und einem pH-Wert von 8 bis 9 behandelt.

55 Beispiel 7

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10) und 20 Teile des Farbstoffes der Formel (16) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften. Die Aufbaueigenschaften der Farbstoffzusammensetzung erweisen sich als besonders günstig.

60 Beispiel 8

Beispiel 6 wird mit der Abänderung wiederholt, dass der Farbstoff der Formel (16) in einer Menge von 5 Teilen verwendet wird. Man erhält ähnliche Färbeergebnisse.

65

Beispiel 9

100 Teile des Farbstoffes der Formel (12) und 10 Teile des Farbstoffes der Formel (14) werden miteinander vermischt. 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teile der Mischung werden in das Färbeverfahren von Beispiel 1 eingesetzt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften bei sehr gutem Farbaufbau.

Beispiel 10

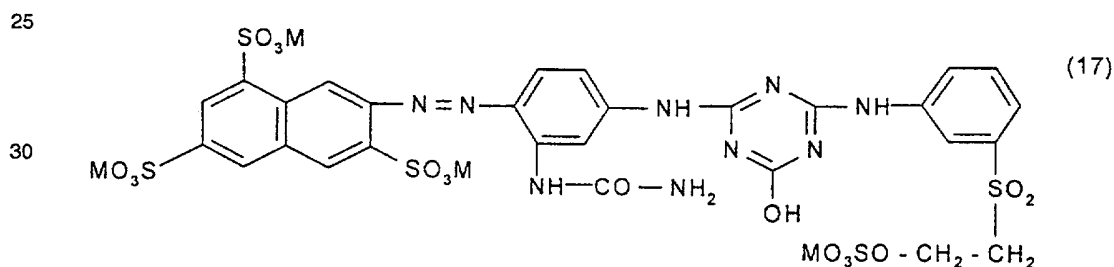
Beispiel 9 wird mit der Abänderung wiederholt, dass der Farbstoff der Formel (14) in einer Menge von 20 Teilen verwendet wird. Man erhält ähnliche Färbeergebnisse.

Beispiel 11

Gemäss Beispiel 5 wird eine Farbpaste hergestellt und damit ein Druckvorgang durchgeführt, doch mit der Abänderung, dass die in Beispiel 6 erhaltene erfindungsgemässe Mischung verwendet wird. Man erhält einen gelben Baumwolldruck mit sehr guten Echtheitseigenschaften; die Aufbaueigenschaften der Mischung sind ebenfalls sehr gut.

Beispiel 12

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (17)



werden miteinander vermischt.

Unter Verwendung von 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält eine gelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

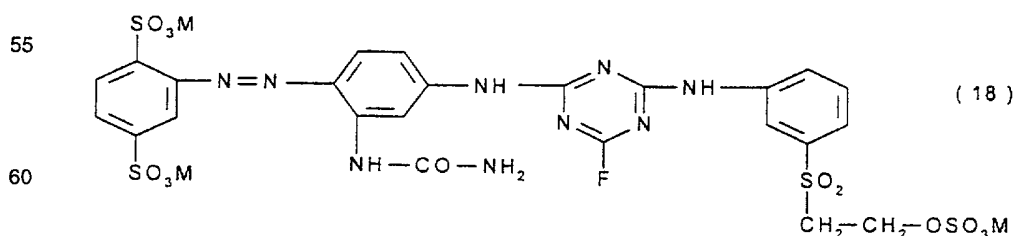
Der Farbstoff der Formel (17) wird hergestellt, indem man den Farbstoff der Formel (10) in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 60 bis 80°C und einem pH-Wert von 1 bis 3 behandelt.

Beispiel 13

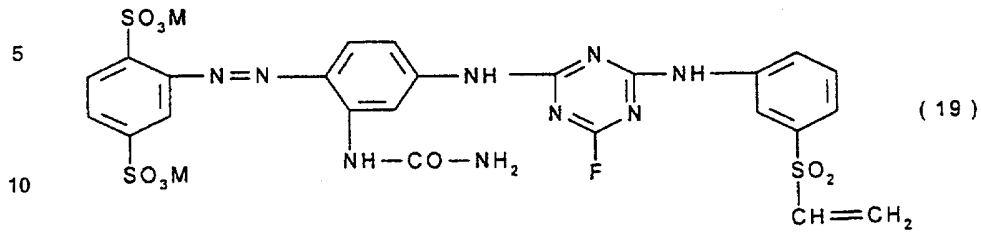
Beispiel 12 wird wiederholt mit der Abänderung, dass der Farbstoff der Formel (17) in einer Menge von 15 Teilen an Stelle von 5 Teilen der Farbstoffmischung verwendet wird. Es wird eine gelbe Färbung mit ansonsten gleich guter Qualität erhalten.

Beispiel 14

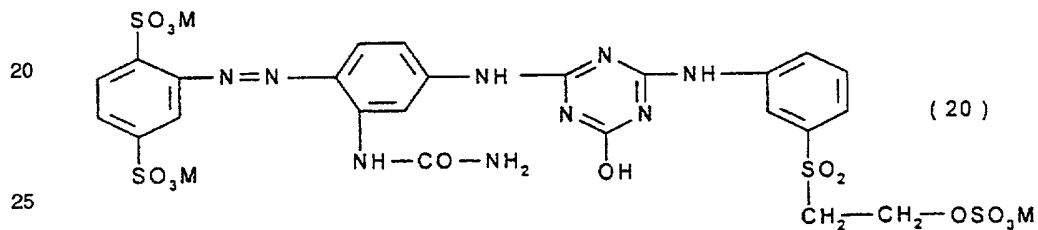
100 Teile des Farbstoffes der Formel (18)



10 Teile des Farbstoffes der Formel (19)



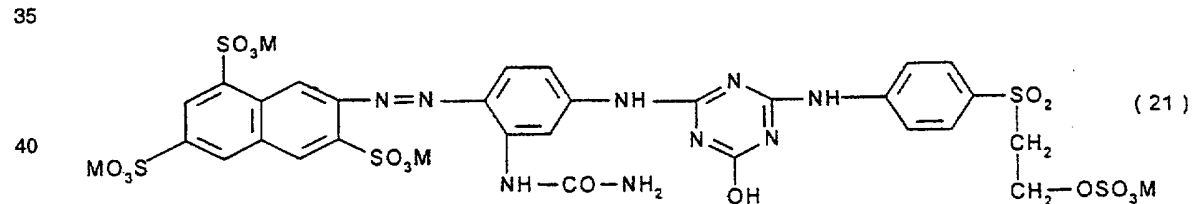
15 und 3 Teile des Farbstoffes der Formel (20)



30 werden miteinander vermischt. Man erhält mit dieser Mischung auf Baumwolle in mit für faserreaktive Farbstoffe üblichen Farbweise farbstärke gelbe Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 15

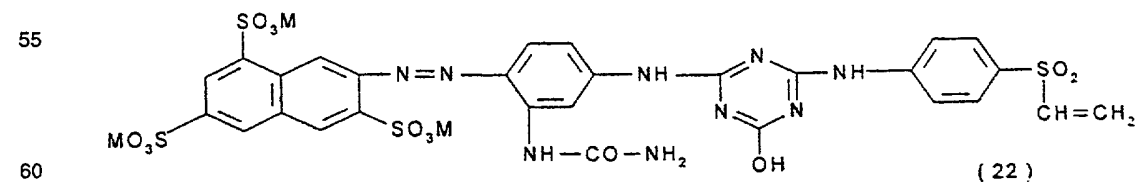
100 Teile des Farbstoffes der Formel (12) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (21)



45 werden miteinander vermischt.
 Unter Verwendung von 0,3 oder 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

50 Beispiel 16

100 Teile des Farbstoffes der Formel (12) und 10 Teile des Farbstoffes der Formel (22)



65 werden miteinander vermischt.
 Unter Verwendung von 0,3 oder 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 17

5 Gemäss Beispiel 5 wird eine Farbpaste hergestellt und damit ein Baumwollgewebe bedruckt mit der Abänderung, dass die in Beispiel 12 beschriebene erfindungsgemässe Mischung verwendet wird. Man erhält einen gelben Baumwolldruck mit sehr guten Echtheitseigenschaften und besonders günstigem Farbaufbau.

Beispiel 18

10 100 Teile des Farbstoffes der Formel (10), 10 Teile des Farbstoffes der Formel (16) und 5 Teile des Reaktivfarbstoffes der Formel (17) werden miteinander vermischt.

Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften. Die Aufbaueigenschaften der erfindungsgemässen Mischung sind sehr gut.

15 Beispiel 19

20 Beispiel 18 wird wiederholt, mit der Abänderung, dass die Farbstoffe der Formeln (16) und (17) im Mengenverhältnis von 20 zu 3 Teilen verwendet werden. Die mit dieser Farbstoffzusammensetzung erzielten Färbeergebnisse sind ähnlich denen von Beispiel 18.

Beispiel 20

25 100 Teile des Farbstoffes der Formel (10), 10 Teile des Farbstoffes der Formel (17) und 4 Teile des Farbstoffes der Formel (11) werden miteinander vermischt. Die erfindungsgemässe Mischung liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren auf Baumwolle farbkraftige gelbe Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten.

30 Beispiel 21

100 Teile des Farbstoffes der Formel (10), 15 Teile des Farbstoffes der Formel (16) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (11) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält kräftige gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften und sehr gutem Farbaufbau.

35 Beispiel 22

40 100 Teile des Farbstoffes der Formel (12), 1 Teil des Farbstoffes der Formel (21) und 5 Teile des Reaktivfarbstoffes der Formel (14) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften bei sehr gutem Farbaufbau.

Beispiel 23

45 100 Teile des Farbstoffes der Formel (12), 15 Teile des Farbstoffes der Formel (14) und 3 Teile des Farbstoffes der Formel (13) werden miteinander vermischt. Die erfindungsgemässe Mischung liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren auf Baumwolle farbkraftige gelbe Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten.

50 Beispiel 24

100 Teile des Farbstoffes der Formel (14), 5 Teile des Farbstoffes der Formel (22) und 3 Teile des Farbstoffes der Formel (15) werden miteinander vermischt. Die erfindungsgemässe Mischung liefert nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färbeverfahren auf Baumwolle farbkraftige gelbe Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 25

60 Zur Herstellung einer Baumwollfärbung wird eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (10), (17), (16) und (11) im Mengenverhältnis von 100:5:10:4 Teilen in wässriger, ein Alkali enthaltender Lösung nach den üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe auf das Baumwollmaterial aufgebracht und den üblichen Fixierbedingungen unterworfen. Man erhält mit den auf dem Substrat fixierten Farbstoffen eine gleichförmige kräftige gelbe Färbung mit guten Echtheiten.

65

Beispiel 26

Zur Herstellung einer Baumwollfärbung wird eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (12), (21), (14) und (13) im Mengenverhältnis von 100:4:15:4 Teilen in wässriger, ein Alkali enthaltender Lösung nach den üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe auf das Baumwollmaterial aufgebracht und den üblichen Fixierbedingungen unterworfen. Man erhält mit den auf dem Substrat fixierten Farbstoffen eine gleichförmige kräftige gelbe Färbung mit guten Echtheiten.

Beispiel 27

38,3 Teile 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure werden in üblicher Weise diazotiert und mit 15,1 Teilen 3-Aminophenylharnstoff gekuppelt. Eine etwa 10%ige wässrige Lösung des so hergestellten Monoazofarbstoffes wird auf 5 bis 10°C abgekühlt und auf einen pH-Wert von 6,0 bis 6,5 gestellt. Danach wird die Farbstofflösung in eine Suspension von 51,5 Teilen 2,4-Difluor-6-(4'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenyl)-amino-1,3,5-triazin in 350 Teilen Wasser eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird der pH-Wert mit 15%iger Natriumcarbonatlösung auf 6,0 bis 6,5 gestellt und lässt das Reaktionsgemisch sich innerhalb von 1 bis 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und setzt die Umsetzung fort, bis chromatografisch kein Monoazofarbstoff mehr nachweisbar ist. Man erhält nach Sprühtrocknung der Reaktionslösung ein Gemisch aus den Reaktivfarbstoffen der Formel (12), (13) und (21) in einem Verhältnis von 100:9:10.

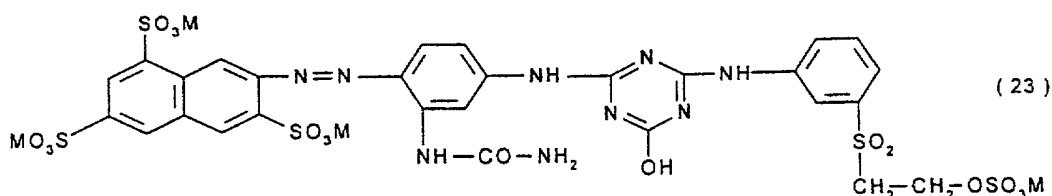
Färbungen mit dieser Farbstoffmischung besitzen sehr gute Echtheitseigenschaften und weisen einen guten Farbstoffaufbau aus.

Beispiel 28

Wird die in Beispiel 27 beschriebene Suspension der Difluorverbindung nach Zugabe der Lösung des Monoazofarbstoffes auf einen pH-Wert von 7,0 bis 7,5 gestellt, so erhält man ein Gemisch aus den Farbstoffen der Formeln (12), (13), (14) und (15) im Verhältnis 100:9:12:1,0. Die Aufbaueigenschaften dieser Farbstoffmischung erweisen sich als besonders günstig.

Beispiel 29

Wird in Beispiel 27 die anfangs gebildete Amino-Azoverbindung mit einer Suspension aus 51,5 Teilen 2,4-Difluor-6-(3'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenyl)-amino-1,3,5-triazin umgesetzt, so erhält man ein Gemisch aus den Farbstoffen der Formeln (10) und (11) sowie der nachstehenden Formel (23)

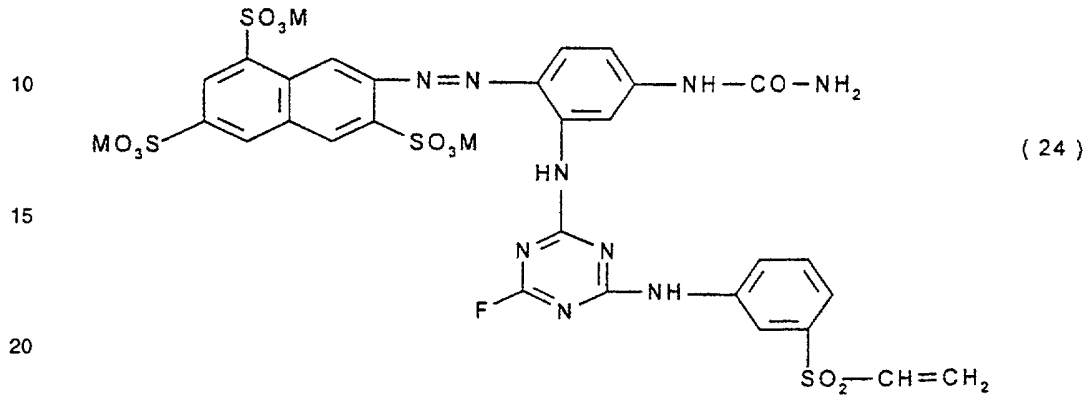


im Verhältnis 100:9:10.

Färbungen mit diesem Farbstoffgemisch besitzen hervorragende Echtheitseigenschaften und einen besonders günstigen Aufbau.

Beispiel 30

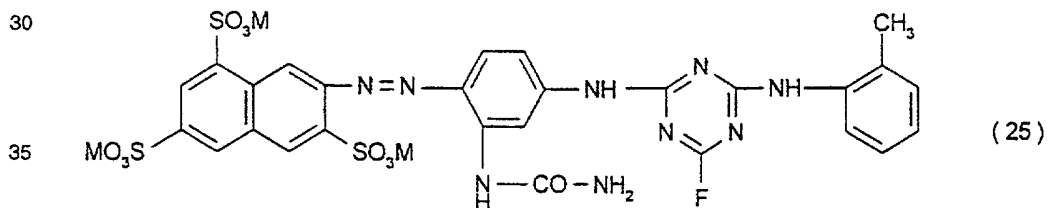
Wird die Suspension der in Beispiel 29 angegebenen Difluorverbindung nach Zugabe der Farbstofflösung auf einen pH-Wert von 7,0 bis 7,5 gestellt, so erhält man ein Gemisch aus den Reaktivfarbstoffen der Formeln (10), (11), (16) und (24) im Verhältnis 100:9:12:1,0.



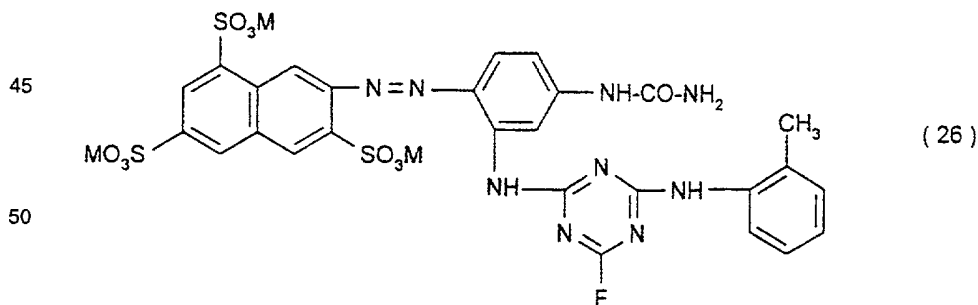
Die Aufbaueigenschaften dieser Farbstoffmischung erweisen sich als besonders günstig.

25 Beispiel 31

100 Teile des Farbstoffes der Formel (25)



40 und 10 Teile eines Farbstoffes der Formel (26)



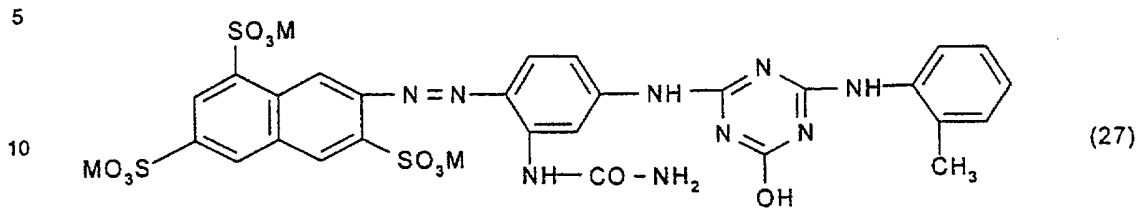
55 werden miteinander vermischt. 0,3 Teile dieser Mischung werden in 200 Teilen Wasser gelöst. 10 Teile Natriumsulfat und 10 Teile Baumwolle werden zugesetzt. Das Bad wird auf 60°C erwärmt und anschliessend mit 4 Teilen Natriumcarbonat versetzt. Der Färbevorgang wird eine Stunde fortgesetzt. Die Baumwolle wird herausgenommen, mit Wasser gewaschen, geseift und erneut mit Wasser gewaschen. Man erhält eine gelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

60 Beispiel 32

100 Teile des Farbstoffes der Formel (25) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (26) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teilen der Mischung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 33

100 Teile des Farbstoffes der Formel (25) und 5 Teile des Farbstoffes der Formel (27)



15 werden miteinander vermischt.

Unter Verwendung von 0,6 Teilen der Farbstoffzusammensetzung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält eine gelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Der Farbstoff der Formel (27) wird hergestellt, indem man den Farbstoff der Formel (25) in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 60 bis 80°C und einem pH-Wert von 1 bis 3 behandelt.

20

Beispiel 34

Beispiel 33 wird wiederholt mit der Abänderung, dass der Farbstoff der Formel (27) in einer Menge von 15 Teilen an Stelle von 5 Teilen der Farbstoffmischung verwendet wird. Es wird eine gelbe Färbung mit ansonsten gleich guter Qualität erhalten.

25

Beispiel 35

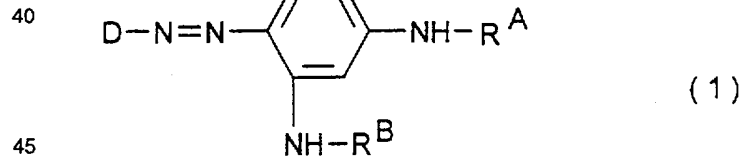
100 Teile des Farbstoffes der Formel (25), 9 Teile des Farbstoffes der Formel (26) und 10 Teile des Farbstoffes der Formel (27) werden miteinander vermischt. Unter Verwendung von 0,1, 0,3 und 0,6 Teilen der Mischung wird das Färbeverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Man erhält gelbe Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

30

Patentansprüche

35

1. Farbstoffmischung aus mindestens zwei Farbstoffen, die der allgemeinen Formel (1)



entsprechen, in welcher bedeuten:

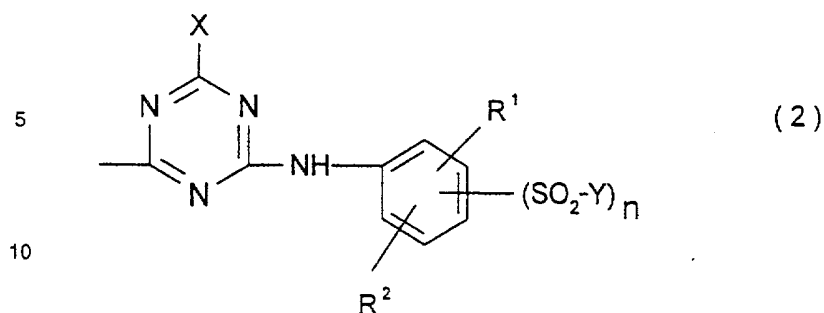
50 D ist Phenyl, das durch 1, 2 oder 3 Substituenten substituiert ist, die aus der folgenden Gruppe von Substituenten ausgewählt sind: 2 Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Sulfo, 1 Carboxy, 1 Carbamoyl, 1 Sulfamoyl, 1 Brom, 2 Chlor und 1 Gruppe der Formel -SO₂-Y⁰, worin Y⁰ Vinyl oder β-Hydroxyethyl ist oder Ethyl ist, das in β-Stellung durch einen alkalisch eliminierbaren Substituenten substituiert ist, oder ist Naphthyl, das durch 1, 2 oder 3 Sulfogruppen oder durch 1 Gruppe der oben definierten Formel -SO₂-Y⁰ oder durch 1 Gruppe der oben definierten Formel -SO₂-Y⁰ und 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert ist;

55

RA ist Aminocarbonyl der Formel -CO-NH₂ oder ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (2)

60

65



15 in welcher
 X Fluor oder Hydroxy ist,
 R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy und Chlor ist,
 R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy ist,
 Y Vinyl ist oder Ethyl ist, das in β -Stellung durch einen Substituenten substituiert ist, der unter Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels unter Bildung der Vinylgruppe eliminierbar ist, oder β -Hydroxyethyl bedeutet und n die Zahl Null oder 1 ist (wobei im Falle von n gleich Null diese Gruppe für Wasserstoff steht);

20 R^B hat die Bedeutung von R^A mit der Massgabe, dass R^A und R^B nicht gleichzeitig Aminocarbonyl oder nicht gleichzeitig der Rest der Formel (2) sind.

25 2. Farbstoffmischung nach Anspruch 1 mit den nachfolgend definierten Farbstoffen A und B mit gegebenenfalls C und/oder D und gegebenenfalls E und/oder F:

Farbstoff A:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

30 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y für Ethyl steht, das in β -Stellung einen alkalisch eliminierbaren Substituenten enthält,

R^B ist Aminocarbonyl;

Farbstoff B:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

35 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y für Ethyl steht, das in β -Stellung einen alkalisch eliminierbaren Substituenten enthält;

Farbstoff C:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

40 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y Vinyl ist,

R^B ist Aminocarbonyl;

Farbstoff D:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

45 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y Vinyl ist;

Farbstoff E:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

50 R^A ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Hydroxy ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y die anfangs für Formel (1) angegebene Bedeutung hat, R^B ist Aminocarbonyl;

Farbstoff F:

D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

55 R^A ist Aminocarbonyl,
 R^B ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Hydroxy ist, R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und Y die anfangs für Formel (1) angegebene Bedeutung hat.

3. Farbstoffmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in allen Farbstoffen A bis F der Rest D und ebenso die Substituenten R¹ und R² die jeweils gleiche Bedeutung haben und die Gruppe -SO₂-Y sowie R¹ und R² jeweils dieselbe Position im Benzolkern einnehmen.

4. Farbstoffmischung nach Anspruch 1 mit den nachfolgend definierten Farbstoffen S und T und gegebenenfalls U und/oder V:

Farbstoff S:

65 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,

- RA ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist und R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben,
 RB ist Aminocarbonyl;
 Farbstoff T:
 5 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 RA ist Aminocarbonyl,
 RB ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Fluor ist und R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben;
 Farbstoff U:
 10 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 RA ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Hydroxy ist und R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben,
 RB ist Aminocarbonyl;
 Farbstoff V:
 15 D hat die für Formel (1) angegebene Bedeutung,
 RA ist Aminocarbonyl,
 RB ist ein Rest der allgemeinen Formel (2), in welcher X Hydroxy ist und R¹ und R² die für Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben.
5. Farbstoffmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in allen Farbstoffen S bis V der Rest D und ebenso die Substituenten R¹ und R² die jeweils gleiche Bedeutung haben und R¹ und R² jeweils dieselbe Position im Benzolkern einnehmen.
6. Farbstoffmischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gesamtmischung der Farbstoffe A bis F die Farbstoffe A bis D zu einem Anteil von 60 bis 99 Gew.-% und die Farbstoffe E und F zu einem Anteil von 1 bis 40 Gew.-% enthalten sind.
7. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 2, 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gesamtmischung der Farbstoffe A bis F der Farbstoff B bzw. die Farbstoffe B und D bzw. B, D und E in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% enthalten sind.
8. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 2, 3, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Farbstoffe C und D zu den Farbstoffen A und B sich im molaren Verhältnis von 1 bis 40:99 bis 60 befindet.
9. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 2, 3 und 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass D 3,6,8-Trisulfonaphth-2-yl ist.
10. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 2, 3 und 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² beide Wasserstoff sind.
11. Farbstoffmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gesamtmischung der Farbstoffe S bis V die Farbstoffe S und T zu einem Anteil von 60 bis 99 Gew.-% und die Farbstoffe U und V zu einem Anteil von 1 bis 40 Gew.-% enthalten sind.
12. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 4, 5 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gesamtmischung der Farbstoffe S bis V der Farbstoff T bzw. die Farbstoffe T und V in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% enthalten sind.
13. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 4, 5, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass D 3,6,8-Trisulfonaphth-2-yl ist.
14. Farbstoffmischung nach einem der Ansprüche 4, 5 und 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Wasserstoff und R² Methyl, Ethyl oder Methoxy ist.
15. Verwendung einer Farbstoffmischung von Anspruch 1 zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.
16. Verfahren zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial, bei welchem man Farbstoffe auf das Material aufbringt und diese auf dem Material mittels Wärme oder mithilfe eines alkalisch wirkenden Mittels oder mittels beider Massnahmen fixiert, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoffe eine Farbstoffmischung von Anspruch 1 einsetzt.

55

60

65