

(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
28. September 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/100200 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09B 67/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/060760

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. März 2006 (15.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 012 730.4 19. März 2005 (19.03.2005) 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): **RUCHSER, Thomas**

[DE/DE]; Marienstr. 15a, 64347 Griesheim (DE).
STEINAU, Oliver [DE/DE]; Im Grund 9a, 64342 See-
heim-jugenheim (DE). **GIEHL, Andreas** [DE/DE];
Oranienstr. 82, 65527 Niedernhausen (DE).

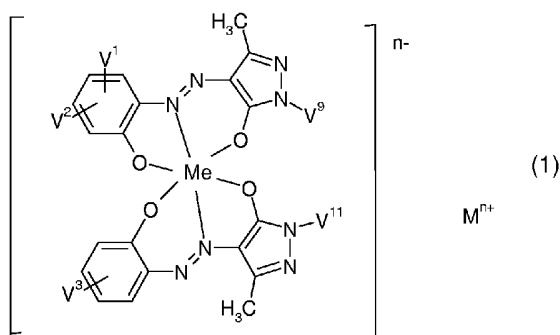
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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]

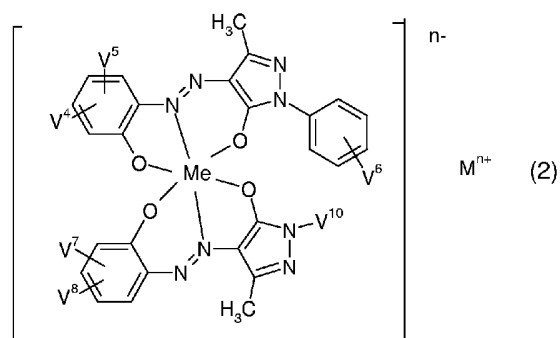
(54) Title: METAL COMPLEX DYE MIXTURES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXFARBSTOFFMISCHUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to dye mixtures that contain one or more, e.g. two or three, preferably one or two, dyes of general formula (1) and at least two dyes of general formula (2), wherein Me, M, n, V¹ to V¹¹ are defined as in claim 1. The invention also relates to the production and use thereof for dyeing and printing hydroxy group and carbonamide group-containing materials.

(57) Zusammenfassung: Farbstoffmischungen, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und mindestens 2, Farbstoffe der allgemeinen Formel (2) enthalten, worin Me, M, n, V¹ bis V¹¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, ihre Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Hydroxy- und Carbonamidgruppen haltigen Material.



WO 2006/100200 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*

Metallkomplexfarbstoffmischungen

5 Beschreibung

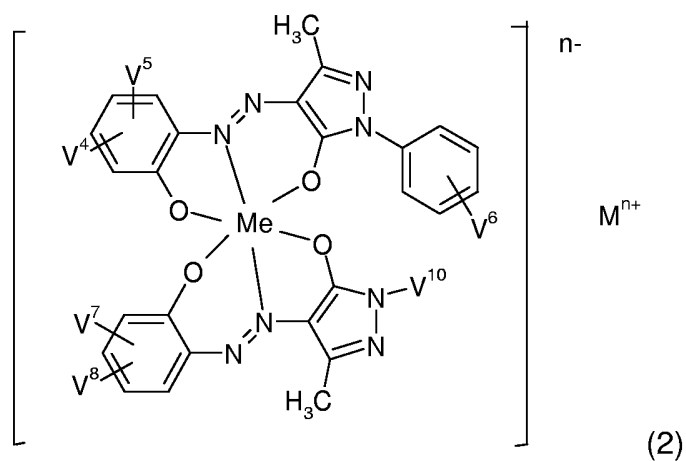
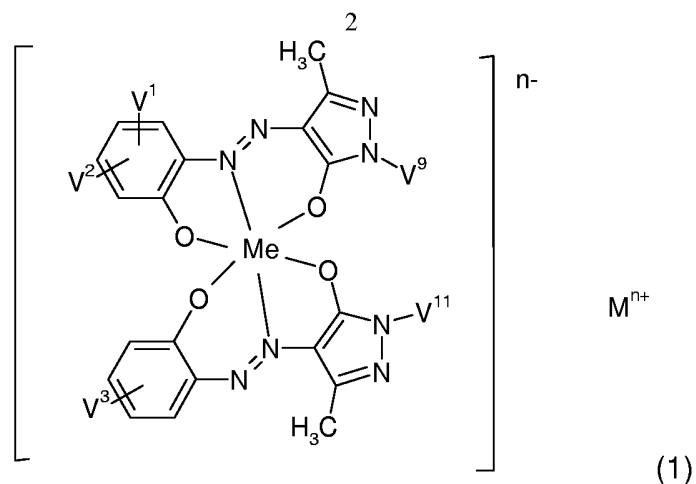
Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Säure- und Metallkomplexfarbstoffe.

10 Einzelfarbstoffe weisen häufig beim Ton-in-Ton Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen haltigem Material, sowie insbesondere beim Färben von Mischungen aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien ausgeprägte Schwächen auf, insbesondere beim gleichmäßigen Anfärben der verschiedenen Mischungsbestandteile und beim gleichmäßigen Auszug aus der Färbeflotte. Der Markt fordert jedoch gleichmäßig aufziehende Farbstoffsysteme, die
15 alle Faserbestandteile Ton-in-Ton anfärben.

Das Dokument EP 124679 beschreibt Mischungen von Metallkomplexfarbstoffen zum Färben und Bedrucken von Woll- und synthetischen Polyamid-Mischgeweben oder Garnen, die jedoch hinsichtlich des Ton-in-Ton Färbens dieser Mischgewebe
20 noch Mängel aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Farbstoffmischungen zum Ton-in-Ton Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen haltigem Material, sowie insbesondere von Mischungen aus natürlichen und synthetischen
25 Polyamidfasermaterialien bereit zu stellen, die diese Nachteile überwinden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Mischung, enthaltend mindestens einen der roten Farbstoffe der nachstehend definierten allgemeinen Formeln (1), sowie mindestens einen der roten Farbstoffe der allgemeinen Formel (2) diese
30 Anforderung erfüllt.



5

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Farbstoffmischungen, die einen oder
 10 mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und einen oder mehrere Farbstoffe
 der allgemeinen Formel (2) enthalten,

worin bedeuten

Me $\text{Cr}^{(3+)}$ oder $\text{Co}^{(2+)}$,

15 M ist Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, oder
 das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, bevorzugt
 Wasserstoff und insbesondere Natrium, Kalium oder Lithium;

n ist 1 oder 2

3

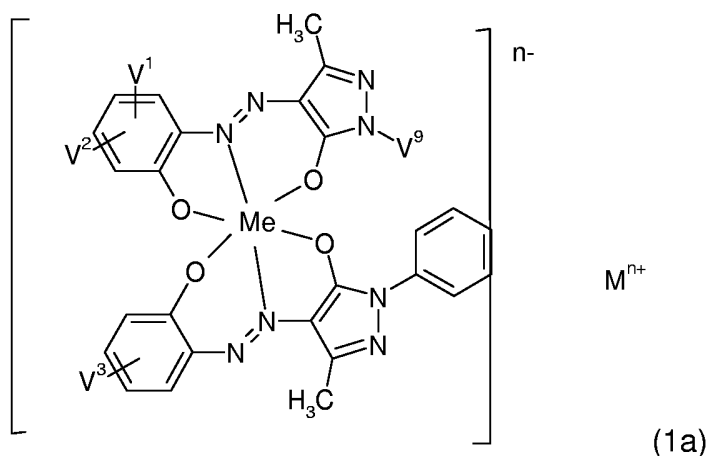
V^1 bis V^8 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Sulfo, Sulfamoyl, N - C_{1-4} -Alkylsulfamoyl, N - C_{1-4} -Dialkylsulfamoyl N - C_{1-2} -Alkoxy- C_{1-2} -alkylsulfamoyl, bevorzugt Nitro, Sulfo und Dimethylsulfamoyl

5 V^9 und V^{10} sind unabhängig voneinander Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N - C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Sulfamoylphenyl

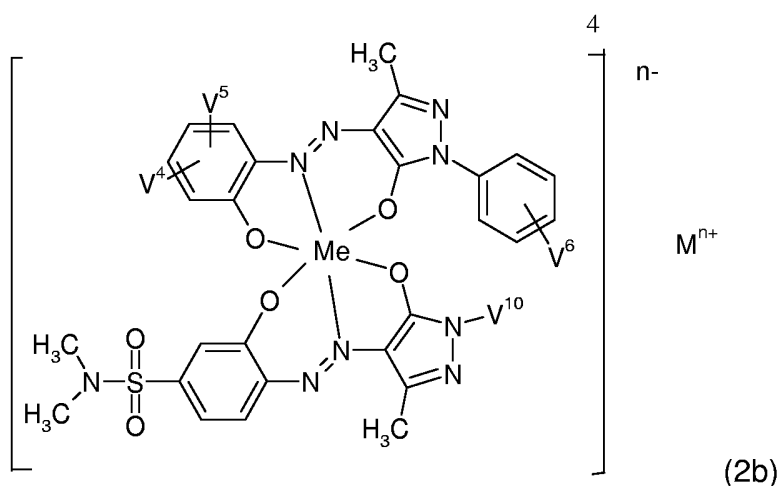
V^{11} ist Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N - C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 -
10 C_4 -Alkylphenyl

wobei für den Fall dass V^{11} nicht Wasserstoff bedeutet, mindestens einer der Reste V^7 oder V^8 für N - C_{1-4} -Dialkylsulfamoyl steht.

Bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten mindestens einen Farbstoff der
15 allgemeinen Formel (1a)



sowie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2b)



wobei

Me $\text{Cr}^{(3+)}$ oder $\text{Co}^{(2+)}$ ist

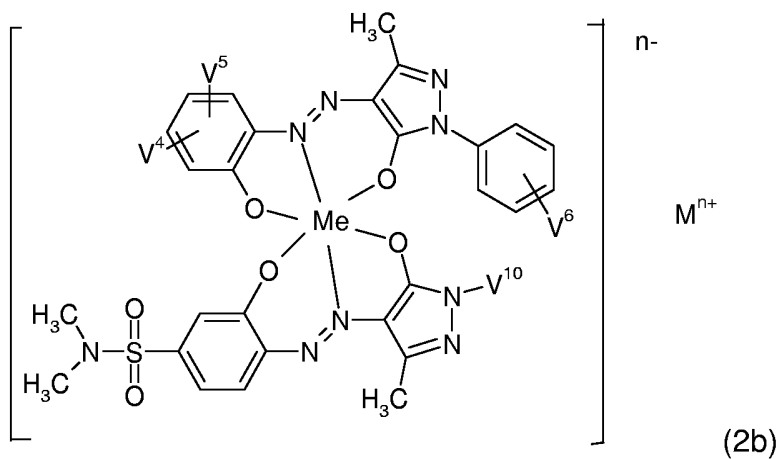
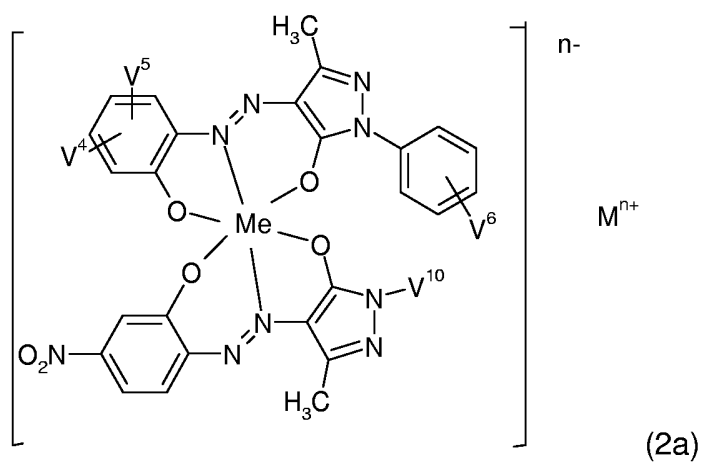
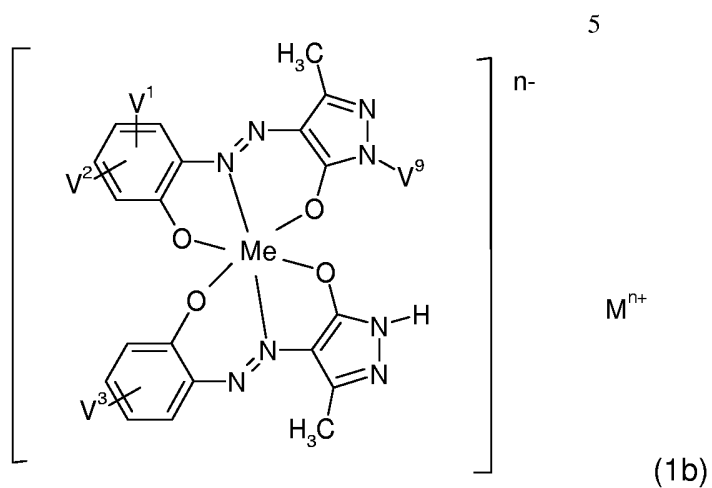
- 5 M t Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, bevorzugt Wasserstoff und insbesondere Natrium, Kalium oder Lithium ist;

n 1 oder 2 ist

- 10 V^1 bis V^6 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Sulfo, Sulfamoyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoyl, N- C_{1-4} -Dialkylsulfamoyl N- C_{1-2} -Alkoxy- C_{1-2} -alkylsulfamoyl, bevorzugt Nitro, Sulfo und Dimethylsulfamoyl sind,

- 15 V^9 und V^{10} unabhängig voneinander Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Sulfamoylphenyl bedeuten.

- Ebenso sind bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (1b), mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2a) und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2b) enthalten,
- 20



5 wobei

Me $\text{Cr}^{(3+)}$ oder $\text{Co}^{(2+)}$ ist

M Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, bevorzugt Wasserstoff und insbesondere Natrium, Kalium oder Lithium ist;

10 n 1 oder 2 ist

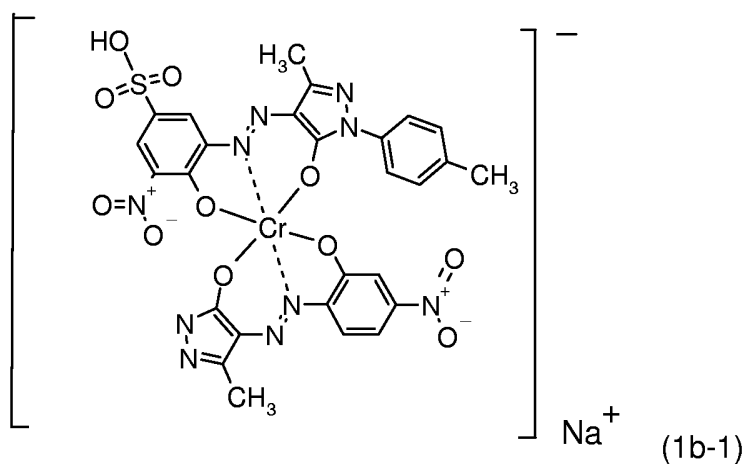
V¹ bis V⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Sulfo, Sulfamoyl, N-C₁₋₄-Alkylsulfamoyl, N-C₁₋₄-Dialkylsulfamoyl N-C₁₋₂-Alkoxy-C₁₋₂-alkylsulfamoyl,
 5 bevorzugt Nitro, Sulfo und Dimethylsulfamoyl sind

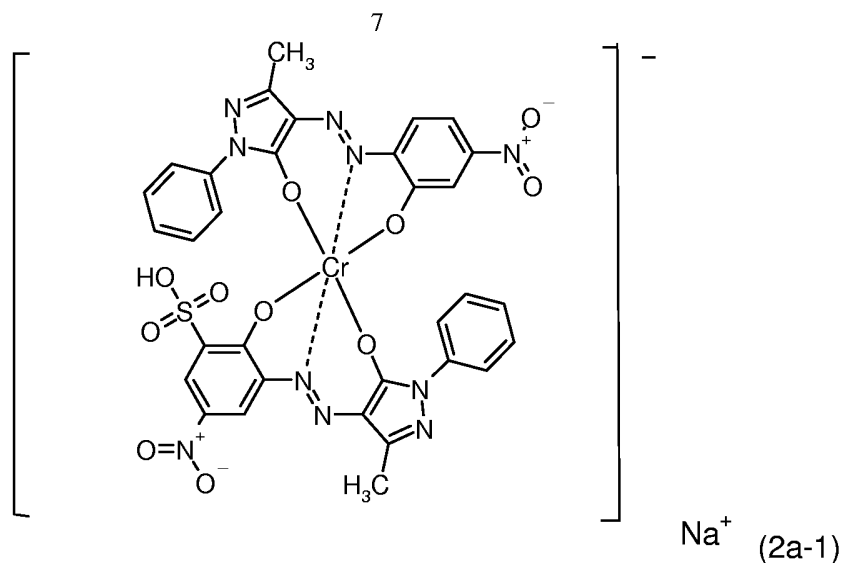
V⁹ und V¹⁰ unabhängig voneinander Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N-C₁₋₄-Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C₁-C₄-Alkylphenyl, Sulfamoylphenyl

bedeuten.

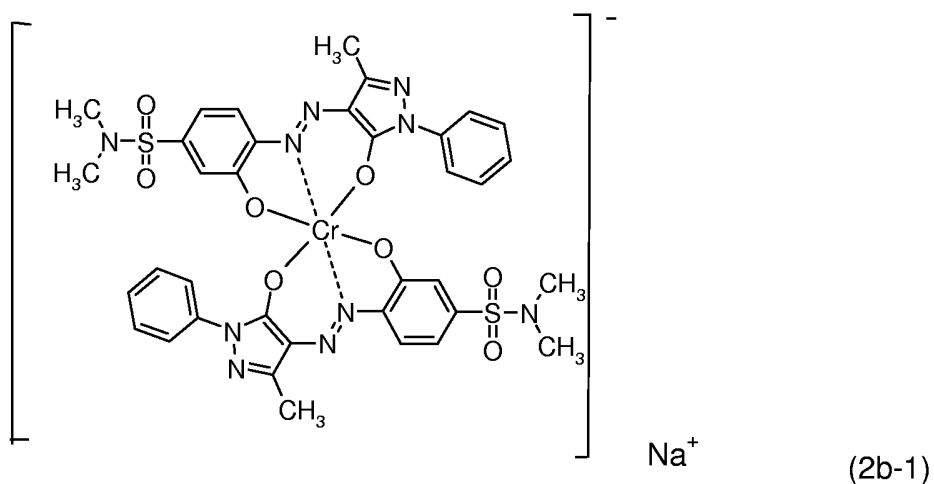
Insbesondere bedeutet Me Chrom⁽³⁺⁾ und Mⁿ⁺ steht für ein Alkalimetall.

Besonders bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten mindestens einen Farbstoff der Formel (1b-1), mindestens einen Farbstoff der Formel (2a-1) und mindestens
 15 einen Farbstoff der Formel (2b-1)





5



Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und Farbstoffe der allgemeinen Formel (2) in einem molaren Verhältnis des oder der Farbstoffe (1) und des oder der Farbstoffe (2) von 95 : 5 bis 5 : 95, vorzugsweise von 80 : 20 bis 40 : 60. Im Fall der bevorzugten erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend einen Farbstoff der Formel (2a) und einen Farbstoff der Formel (2b) neben einem Farbstoff der Formel (1), beträgt das Verhältnis der Farbstoffe (2b) zu (2a) von 5:95 zu 95:5.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und der allgemeinen Formel (2) sind als Einzelstoffe hinlänglich bekannt und im Markt verfügbar sowie vielfältig in der Literatur beschrieben und können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich in an und für sich üblicher Verfahrensweise herstellen, wie durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe, sei es in Form von deren Farbstoffpulvern oder -granulaten oder deren Syntheselösung oder von wässrigen Lösungen der Einzelfarbstoffe generell, welche noch übliche Hilfsmittel enthalten können.

10

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können

15

des weiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtricitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wässriger Lösung

20

(einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

Im Allgemeinen liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als

25

Farbstoffpulver mit einem Gehalt von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. die Präparation, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Diese Farbstoffpulver können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wässriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wässrigen Lösungen bevorzugt

30

unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung, beträgt; die wässrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum gleichmäßigen Färben und Bedrucken von Hydroxy- und Carbonamidgruppen haltigem Material, insbesondere zum gleichmäßigen Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien sowie insbesondere zum einbadigen Ton-in-Ton Färben von Mischungen aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet.

10

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4. Die genannten Polyamidfasermaterialien können in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, beispielsweise als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke, oder aber in Form von Teppichen.

20

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, 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 sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in EP-A-0 538 785 und EP-A-0 692 559 beschrieben sind.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man eine erfindungsgemäße

30

Farbstoffmischung als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

- 5 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. Dazu können die üblichen, in der Literatur beschriebenen und dem Fachmann bekannten Färbe- und Druckverfahren
10 herangezogen werden (siehe zum Beispiel H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredelung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main).

- Die Färbeflotten und Druckpasten können außer den Farbstoffen der allgemeinen Formeln (1) und (2) und Wasser weitere Zusätze enthalten. Zusätze sind
15 beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel und die Eigenschaften des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie Weichmachungsmittel, Zusätze zur Flammfestausrüstung und schmutz-, wasser- und ölabweisende oder wasserenthärtende Mittel. Insbesondere Druckpasten können auch natürliche oder synthetische Verdicker, wie beispielsweise Alginat und Celluloseether, enthalten.
20 In den Färbebädern und Druckpasten können die Farbstoffmengen je nach gewünschter Farbtiefe in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen liegen die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (1) und (2) in Mengen von je 0,01 bis 15 Gew.%, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste vor.

- 25 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen nach dem Ausziehverfahren gefärbt. Dabei färbt man vorzugsweise bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere bei 4 bis 6. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden und liegt beispielsweise zwischen 1:5 und 1:50, vorzugsweise zwischen 1:5 und 1:30. Man färbt vorzugsweise bei Temperaturen von
30 70 bis 110°C, insbesondere von 80 bis 105°C.

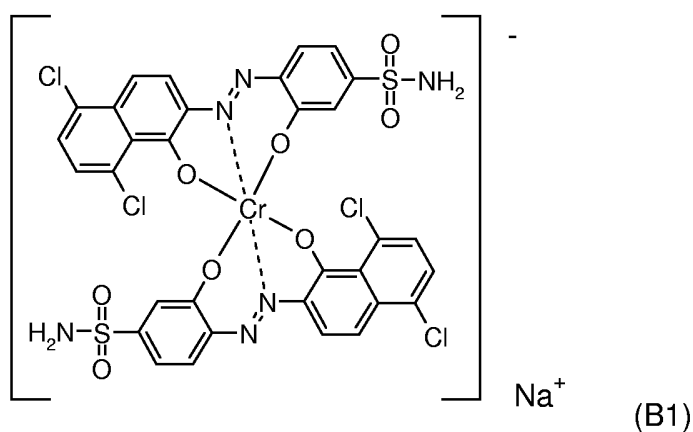
Zur Erhöhung der Nassechtheiten des gefärbten Materials kann in einer

Nachbehandlung nichtfixierter Farbstoff entfernt werden.

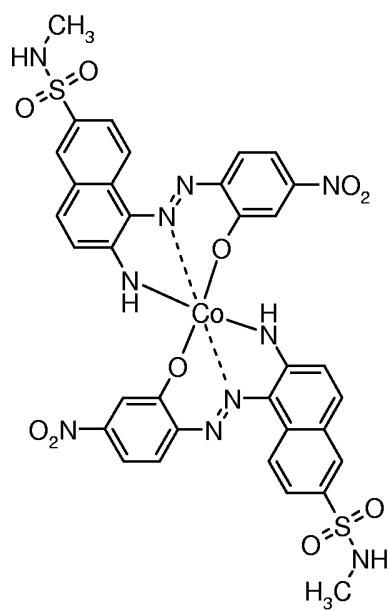
Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich auf den genannten Substraten durch gleichmäßigen Farbaufbau, gutes Aufzieh- und Fixierverhalten und gute Nuancenkonstanz und außerdem durch gute Echtheiten aus, insbesondere guten Reib-, Nass-, Nassreib- und Lichtechtheiten aus. Besonders vorteilhaft ist die sehr gute Kombinierbarkeit der genannten Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen rot färbende Farbstoffmischungen eignen sich darüber hinaus für Kombinationsfärbungen mit blau oder schwarz färbenden und/oder gelb bis orange färbenden Säurefarbstoffen oder Mischungen von Säurefarbstoffen. zum gleichmäßigen Ton-in-Ton Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien.

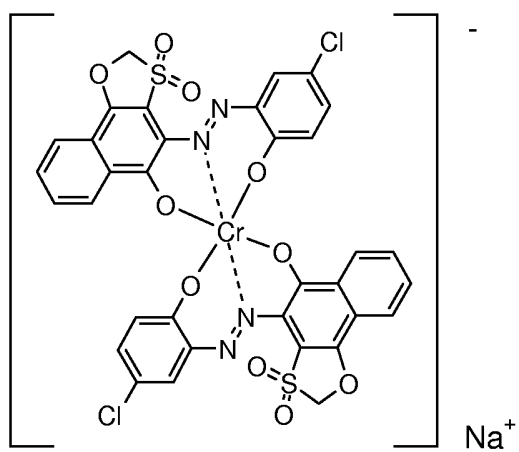
Bevorzugte werden in den Kombinationsfärbungen als blau oder schwarz färbende Farbstoffe beispielsweise die folgenden C.I. Farbstoffe Acid Blue 170, 171, 199, 200, 229, 317, 284, 296, 334, 335, Acid Black 058, 060, 061, 063, 099, 107, 131, 132, 140, 207, 218, 220, 222, 244 entsprechend den Formeln (B1) bis (B31) oder Mischungen dieser Farbstoffe eingesetzt:



12

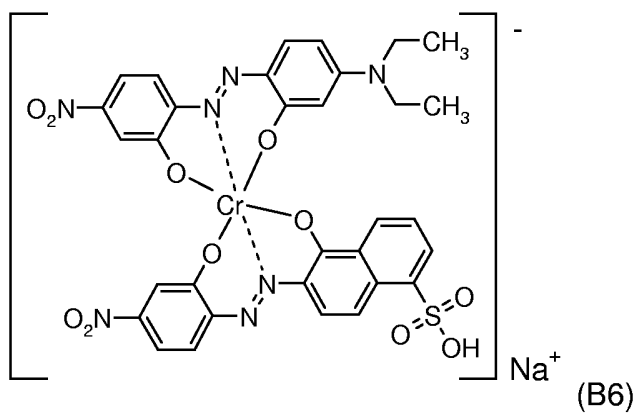
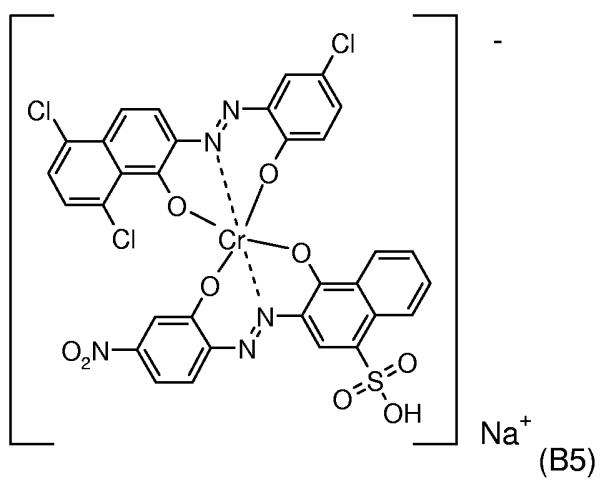
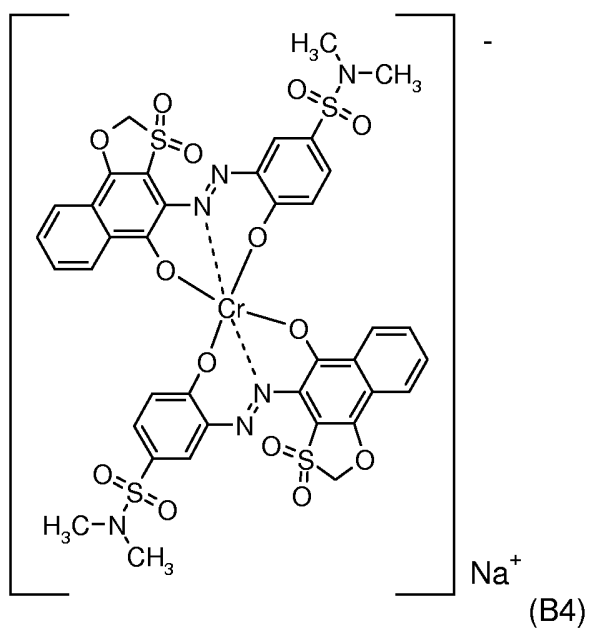


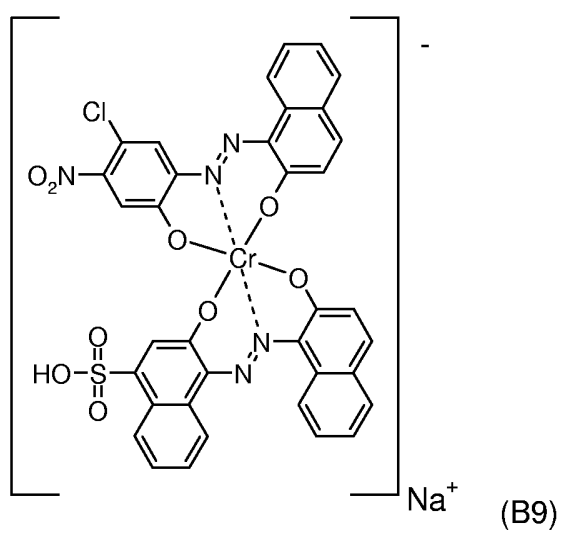
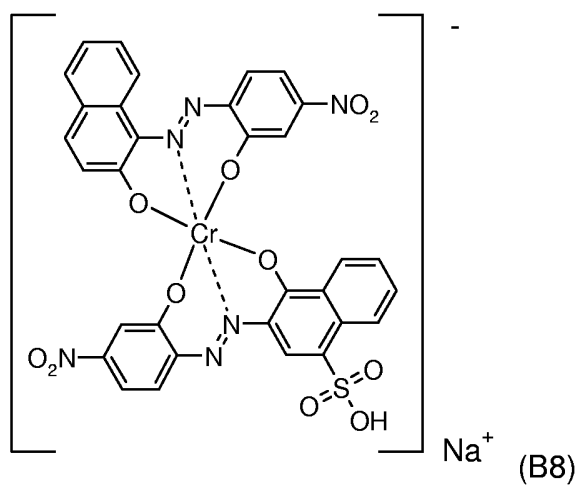
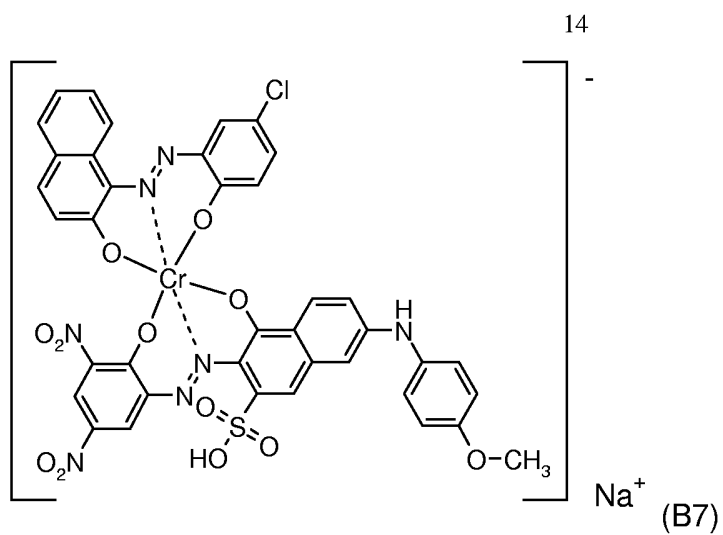
(B2)



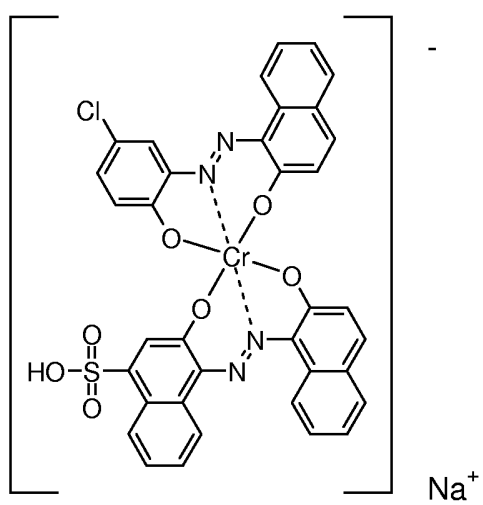
(B3)

13

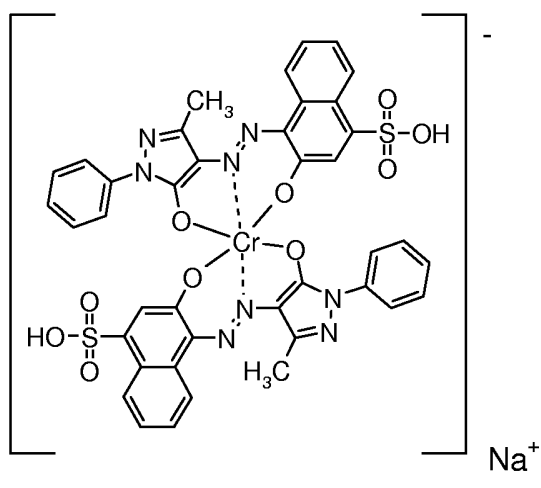




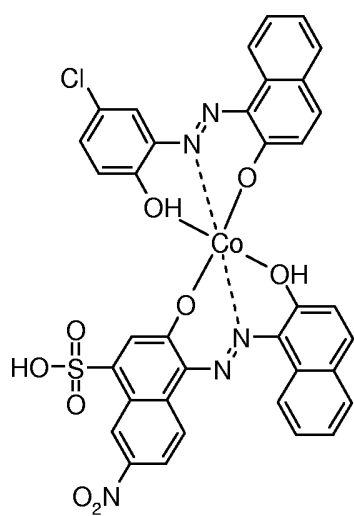
15



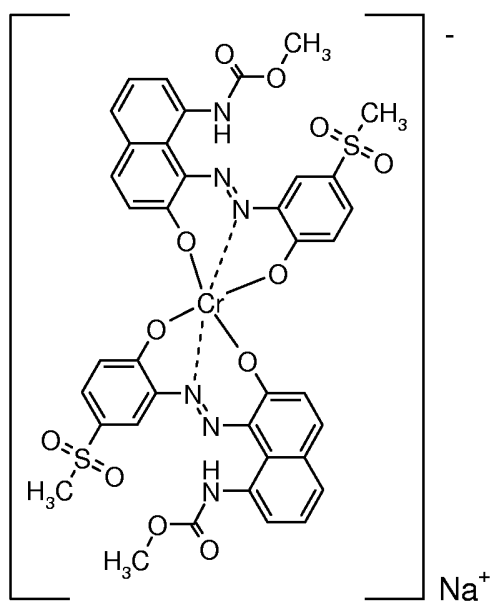
(B10)



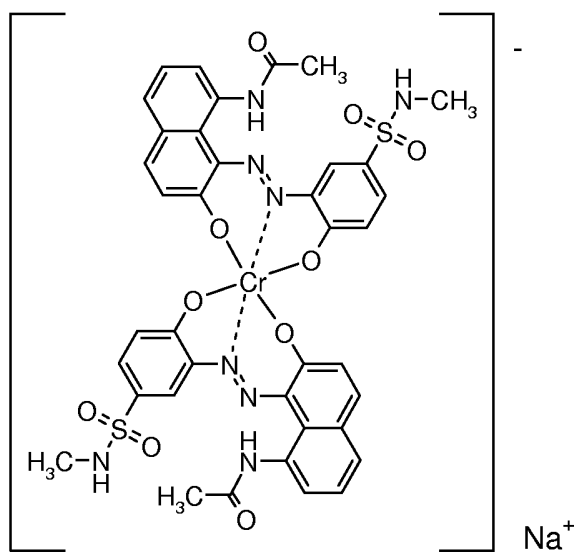
(B11)



(B12)

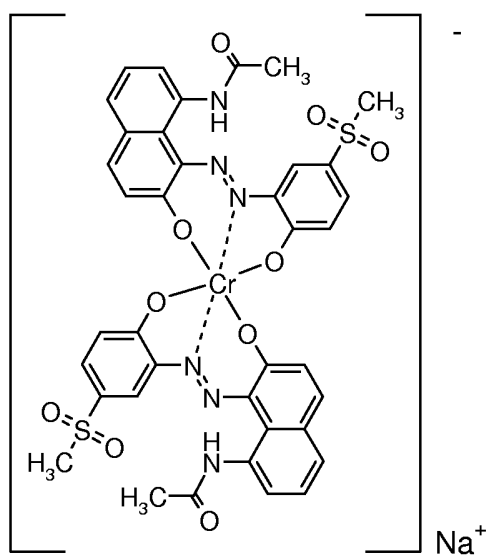


(B13)

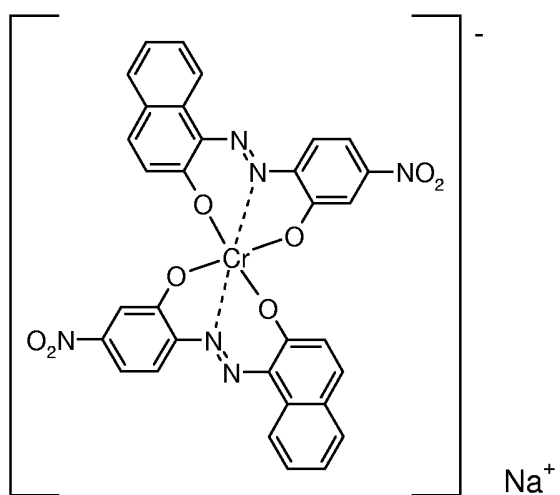


(B14)

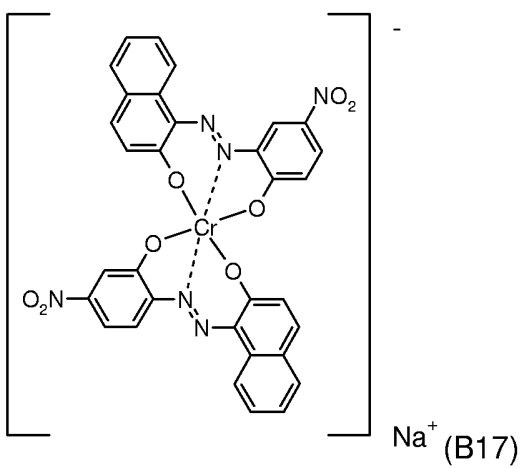
17



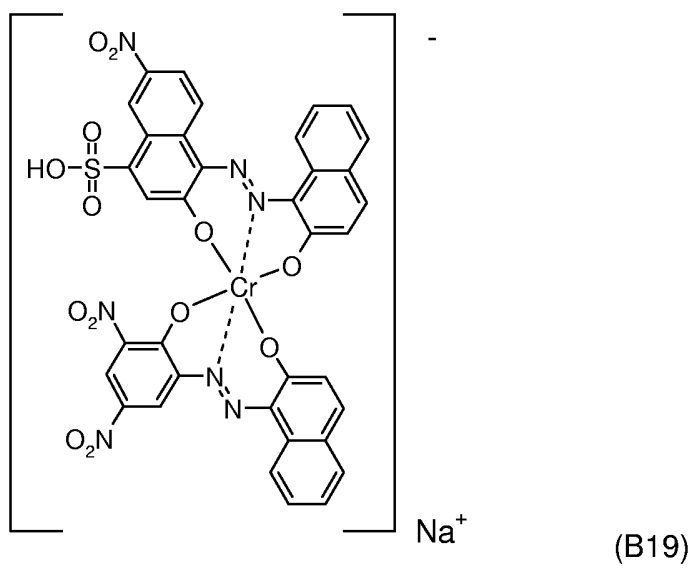
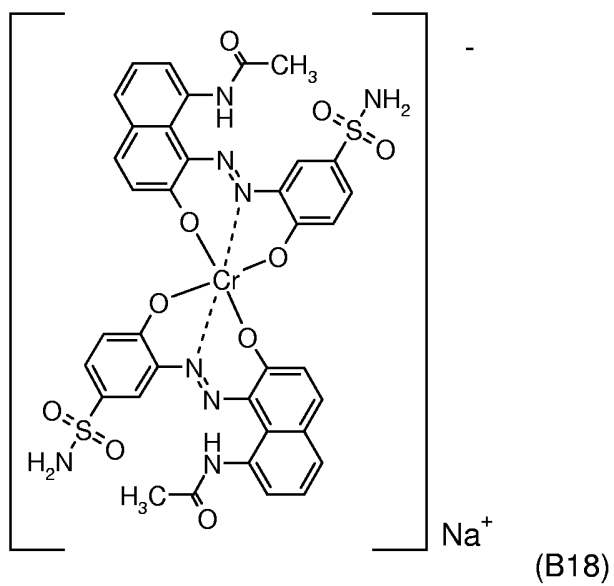
(B15)



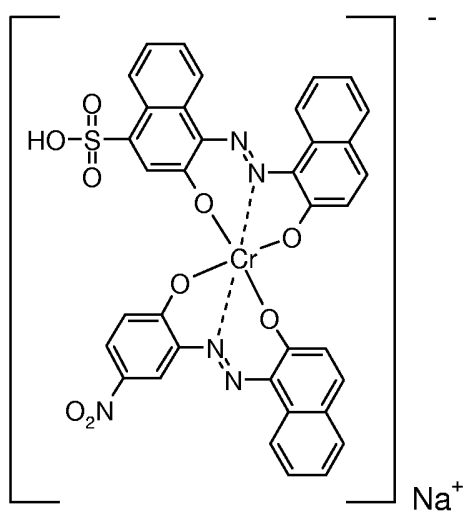
(B16)



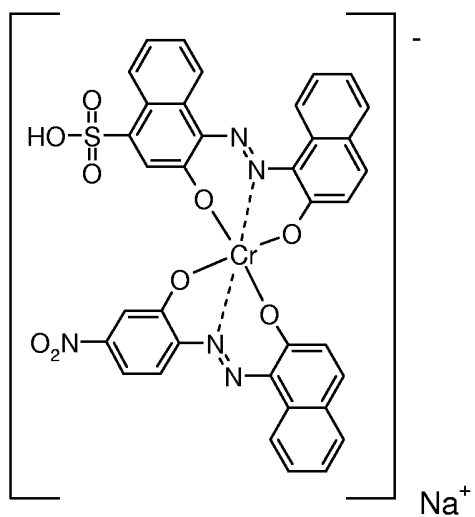
18



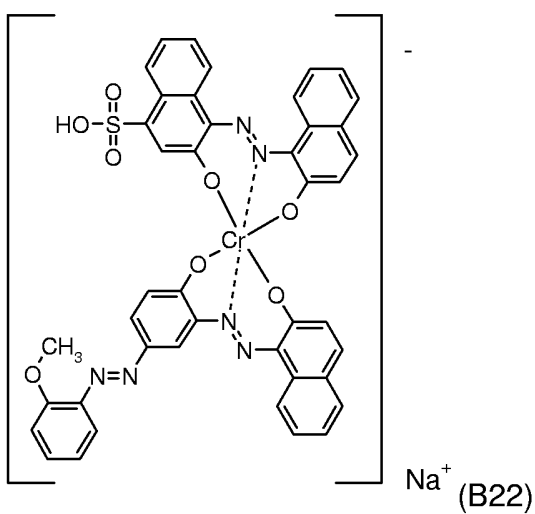
19



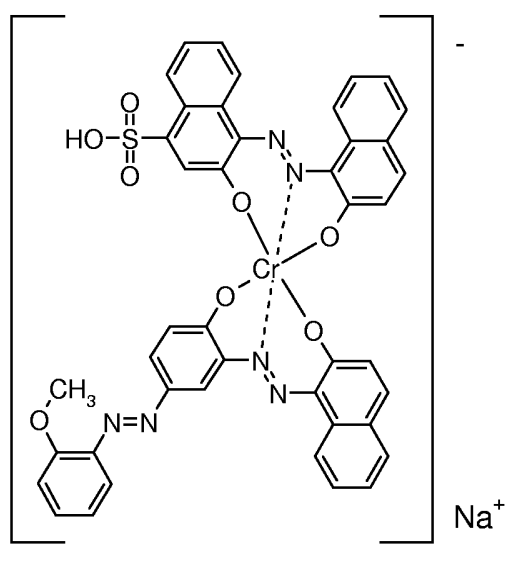
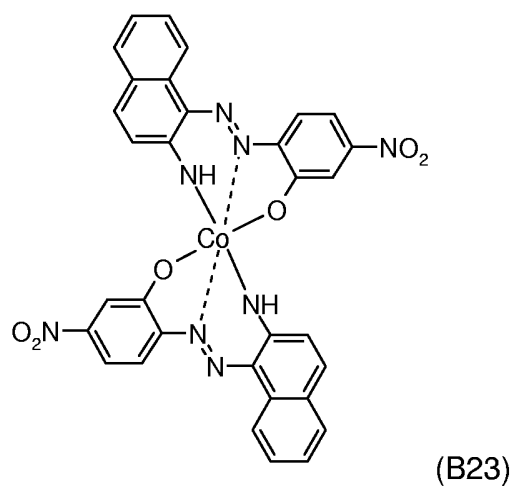
(B20)

Na⁺

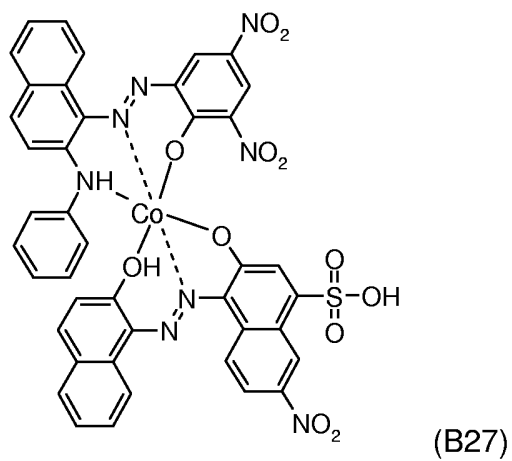
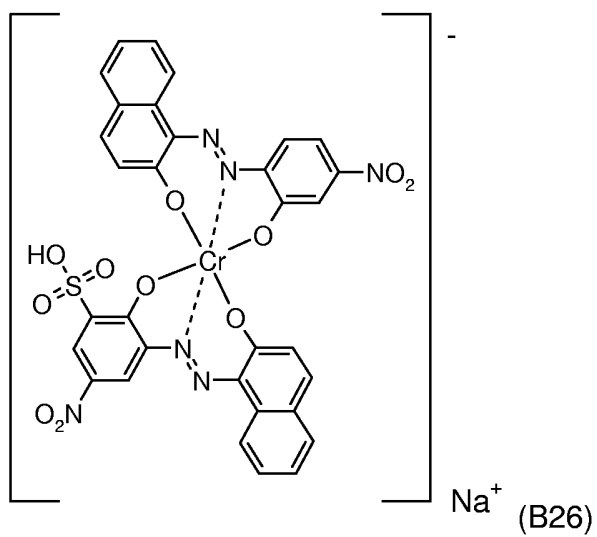
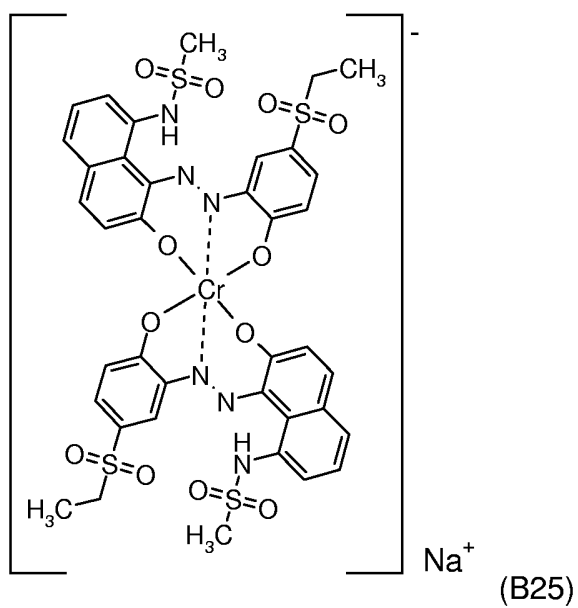
(B21)

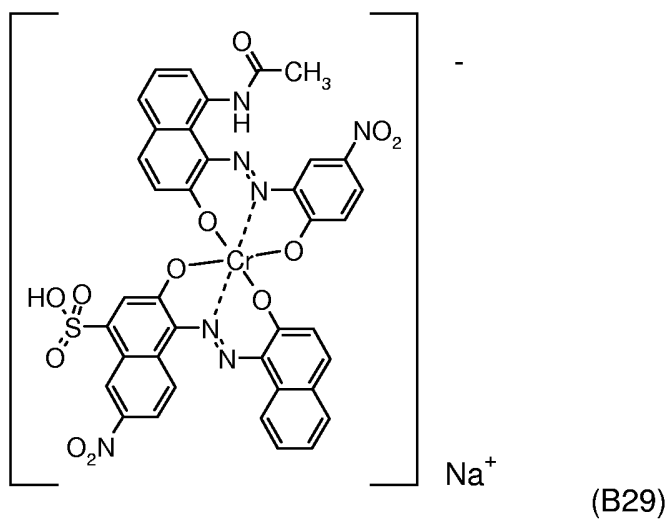
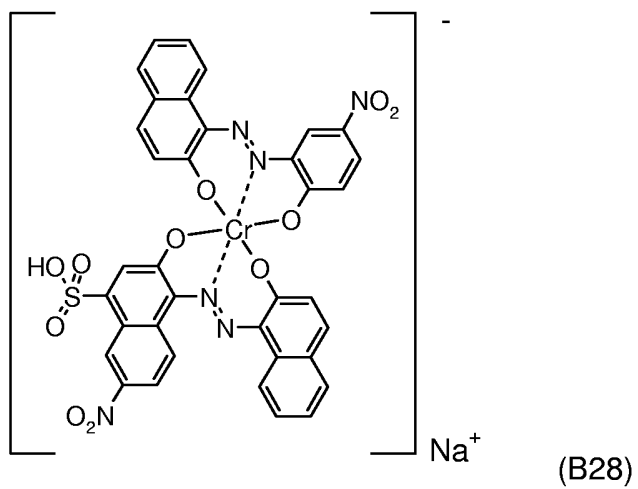
Na⁺

(B22)

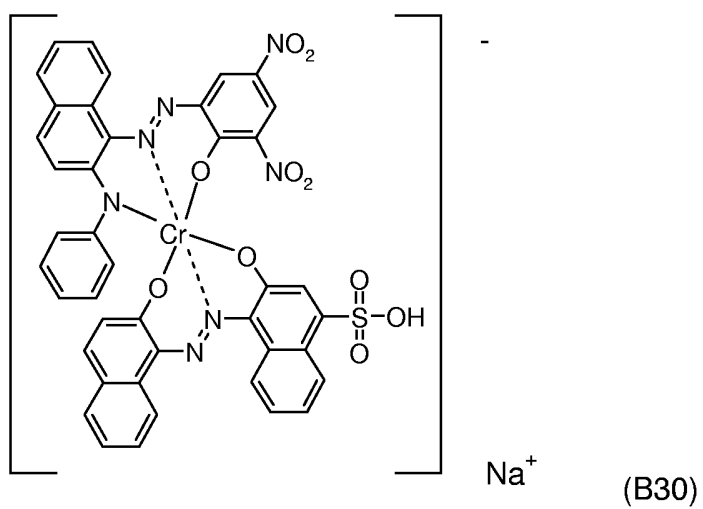


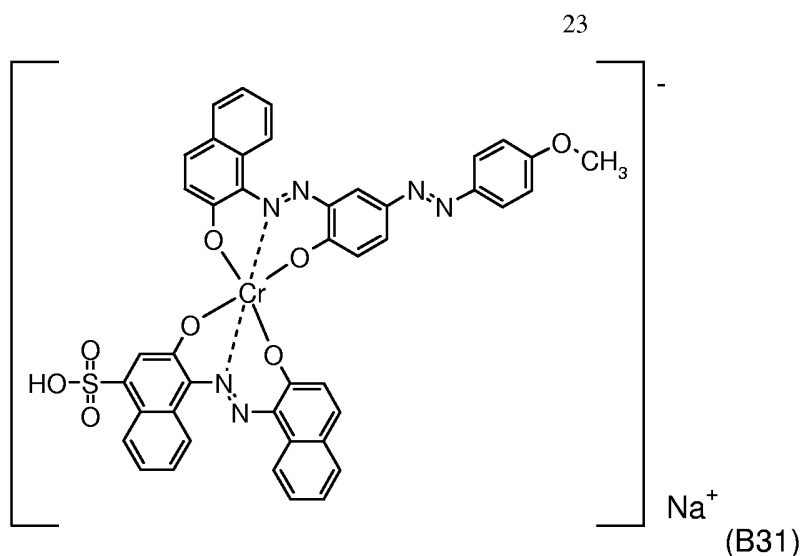
21



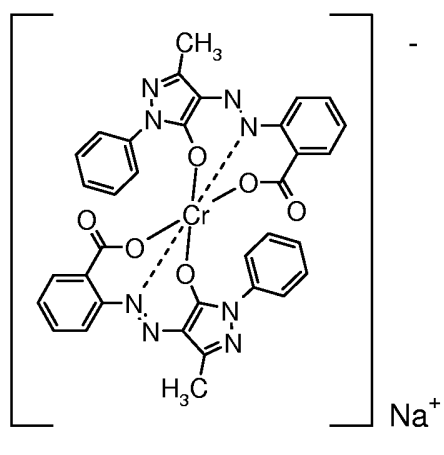


5



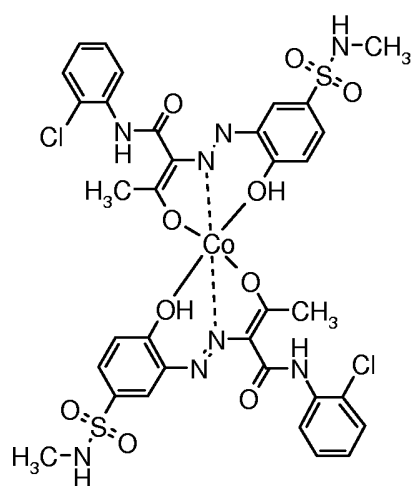


Bevorzugte gelb oder orange färbende Säurefarbstoffe in den
 Kombinationsfärbungen mit den erfindungsgemäßen roten Farbstoffmischungen
 sind beispielsweise Farbstoffe der C.I. Bezeichnungen Acid Yellow 059, 116, 119,
 137, 151, 155, 177, 182, 220, 232, 235, Acid Orange 060, 080, 086, 088, 107, 108,
 117, 130, 144, 154, 162, 166, 168 entsprechend den Formeln (G1) bis (G25) oder
 Mischungen dieser Farbstoffe:

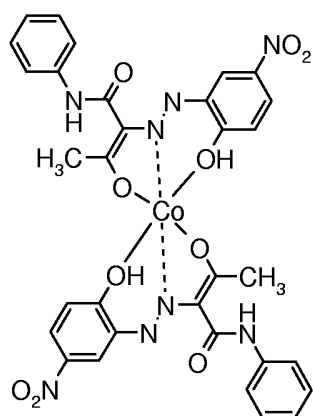


(G1)

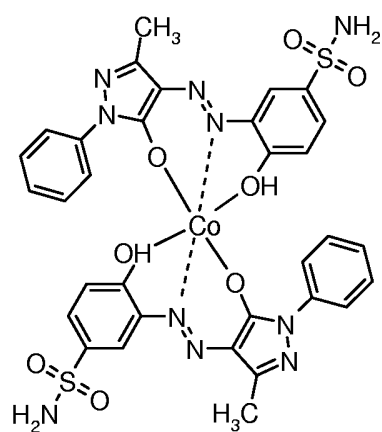
24



(G2)

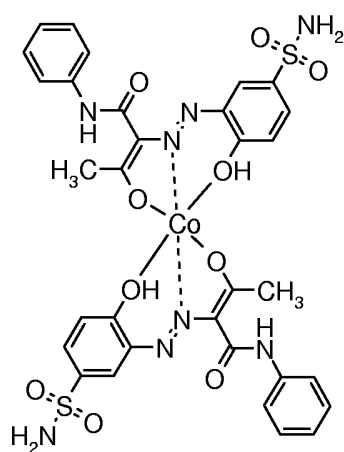


(G3)

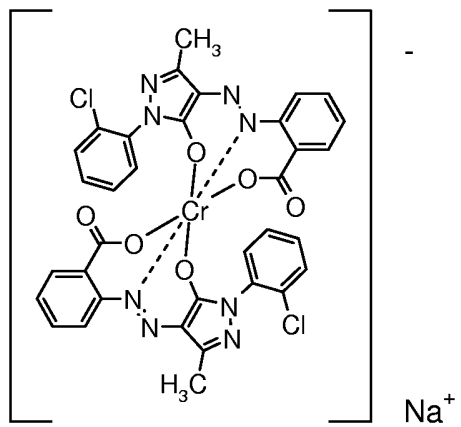


(G4)

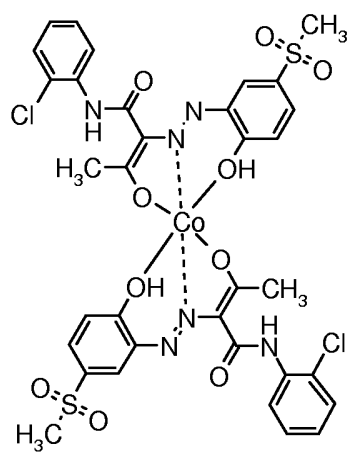
25



(G5)

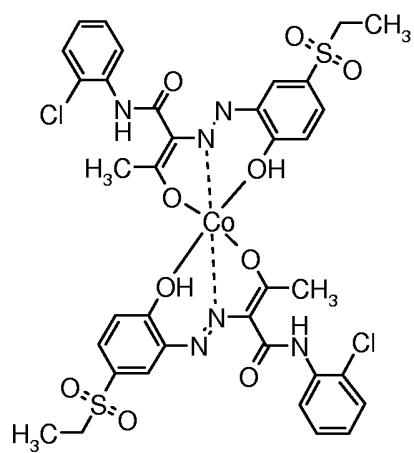
Na⁺

(G6)

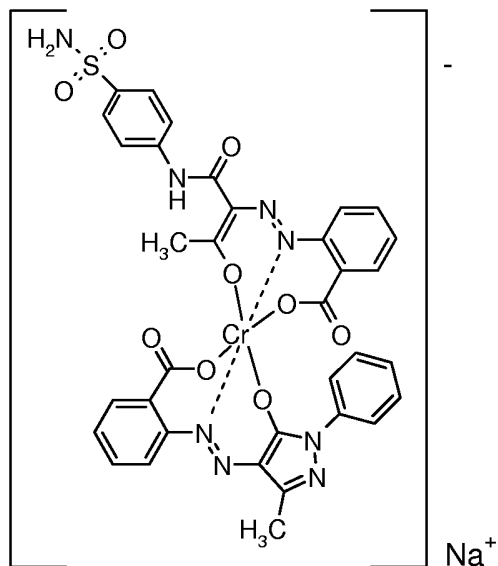


(G7)

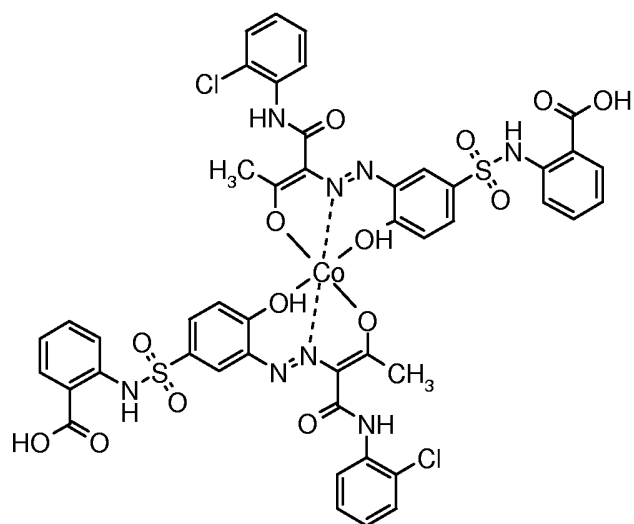
26



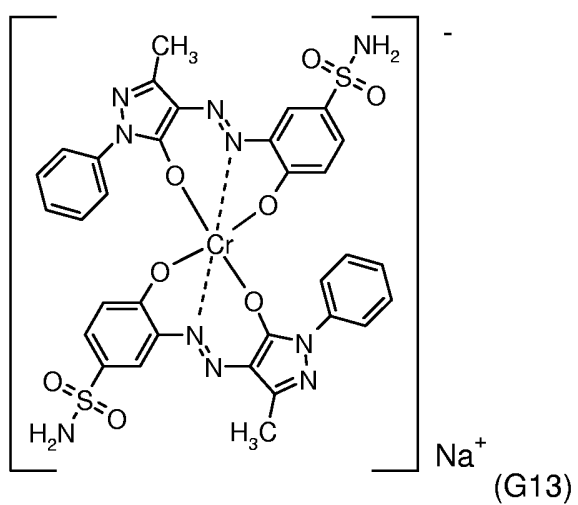
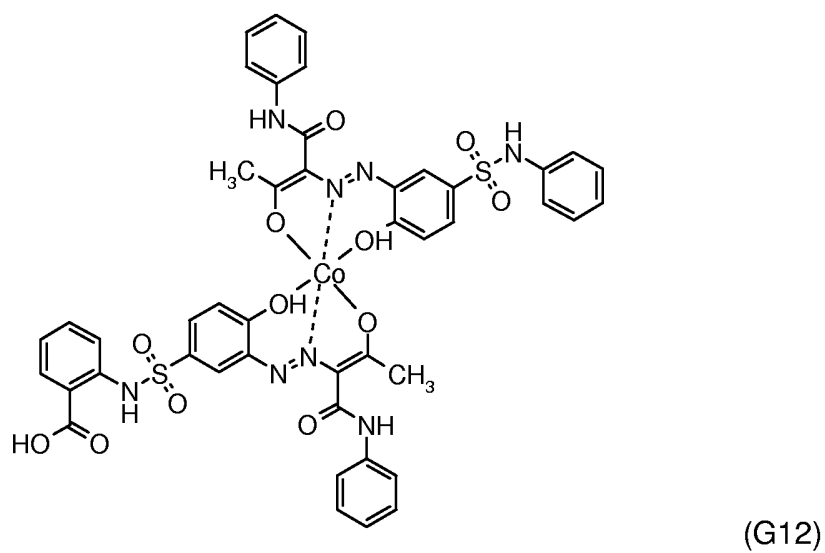
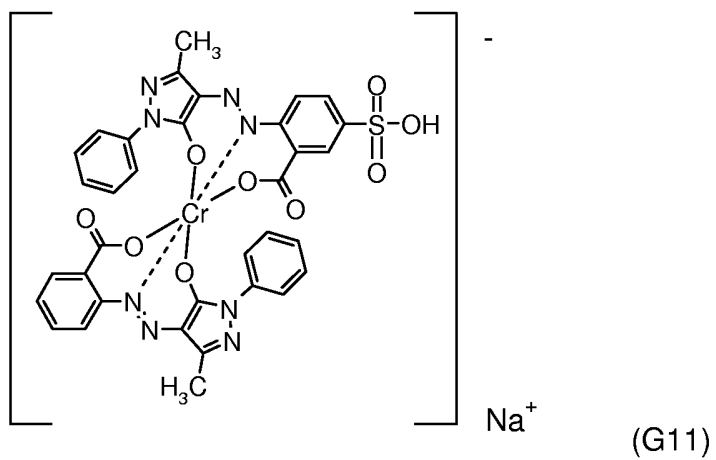
(G8)



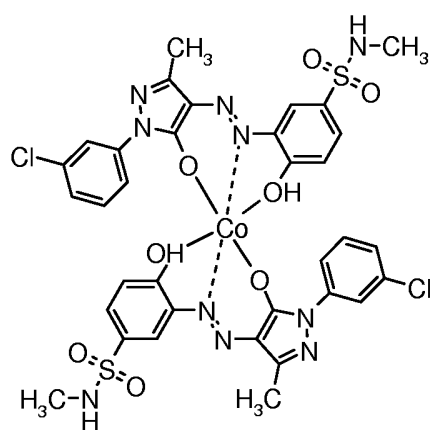
(G9)



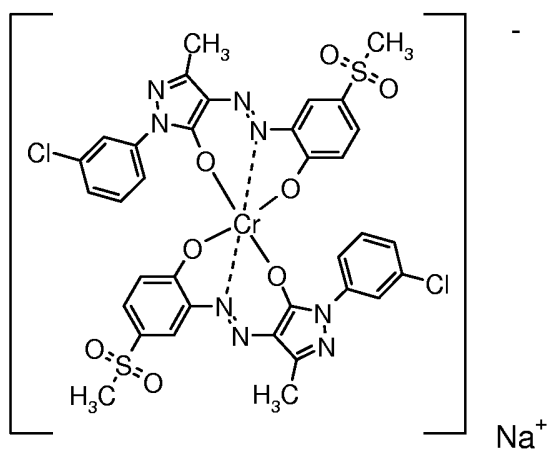
(G10)



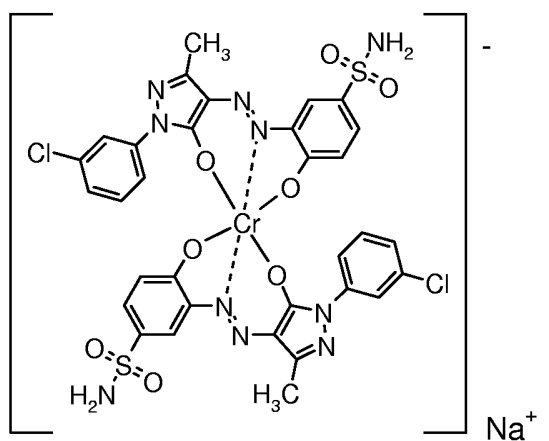
28



(G14)

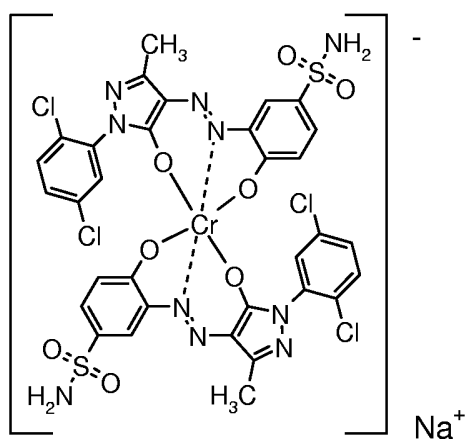
Na⁺

(G15)

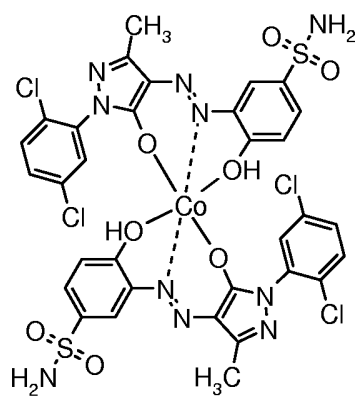
Na⁺

(G16)

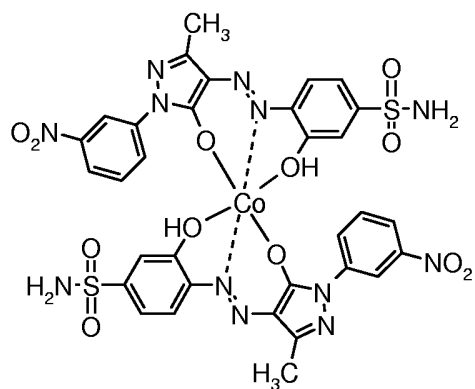
29



(G17)

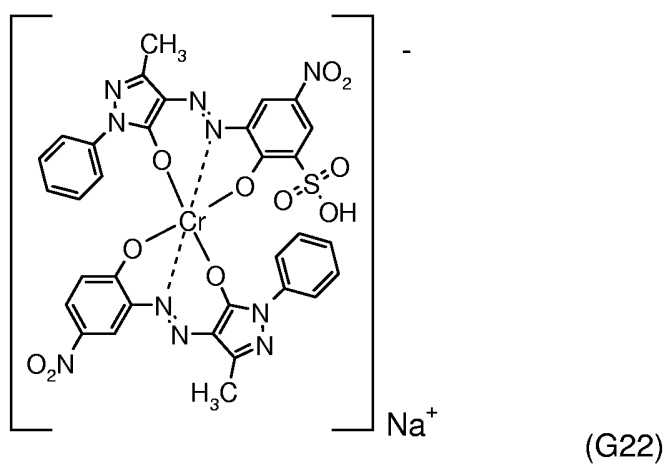
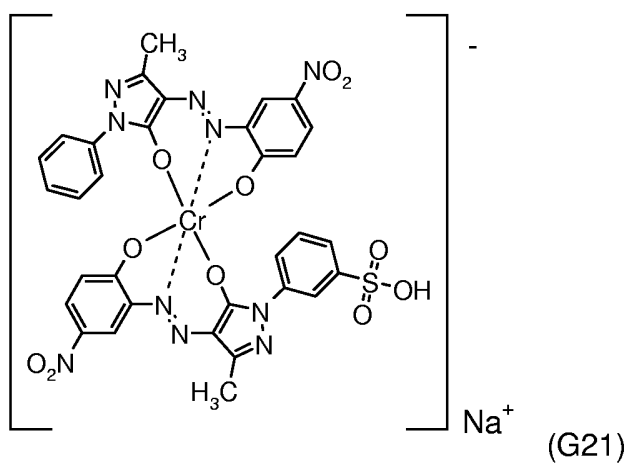
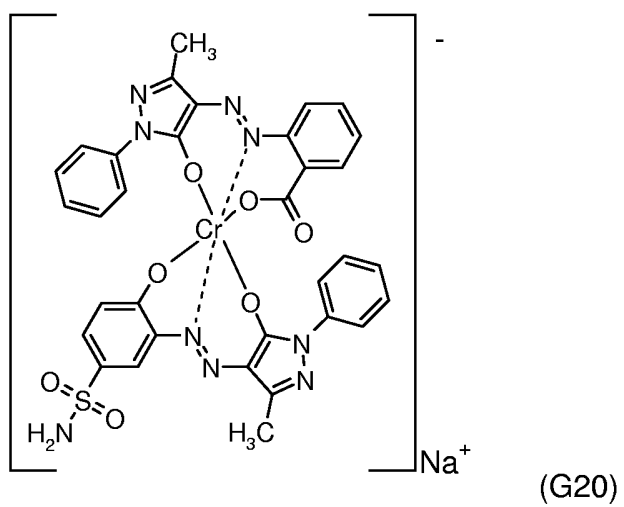


(G18)

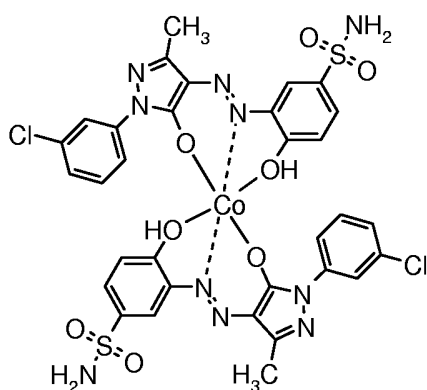


(G19)

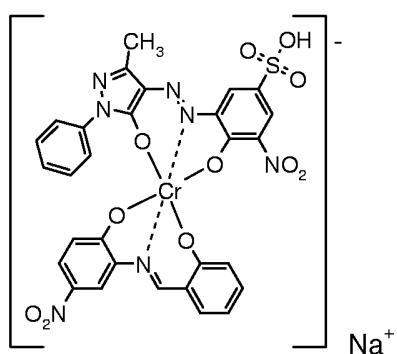
30



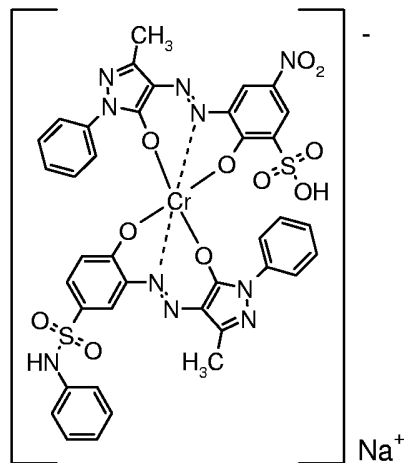
31



(G23)



(G24)



(G25)

5

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozent dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen werden vorzugsweise in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt und isoliert und zum Färben verwendet.

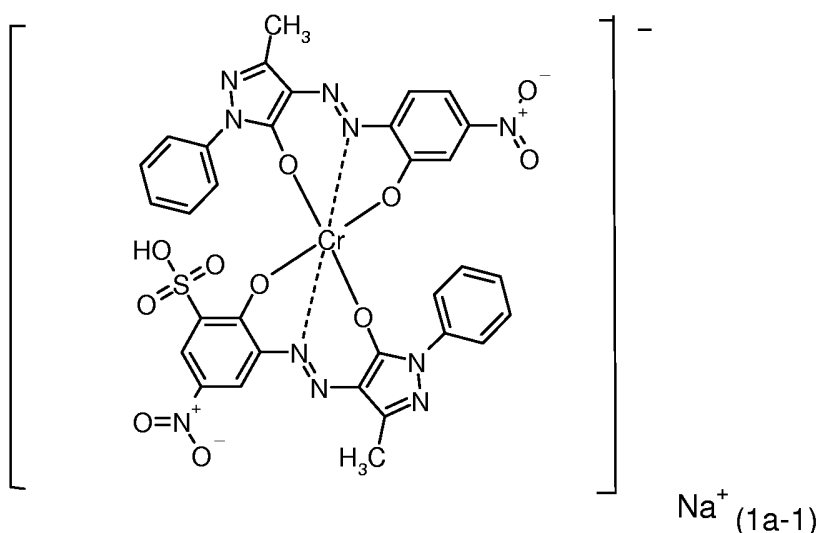
10

Herstellbeispiel 1

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen rotfärbenden Farbstoffmischung enthaltend 60 Teile eines Farbstoffes der Formel (1b-1), 10 Teile eines Farbstoffes der Formel (2a-1) und 30 Teile eines Farbstoffes der Formel (2b-1) werden 60 Teile des Farbstoffes der Formel (1b-1) in Form seines Natriumsalzes mit 30 Teilen des Farbstoffes der Formel (2a-1) in Form seines Natriumsalzes und 10 Teilen des Farbstoffes der Formel (2b-1) in Form seines Natriumsalzes in einem handelsüblichen Mischer zu einer homogenen Mischung verarbeitet, die im nachfolgenden Farbstoffmischung 1 genannt wird.

Herstellbeispiel 2

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen rot färbenden Farbstoffmischung enthaltend 45 Teile eines Farbstoffes der Formel (1a-1)

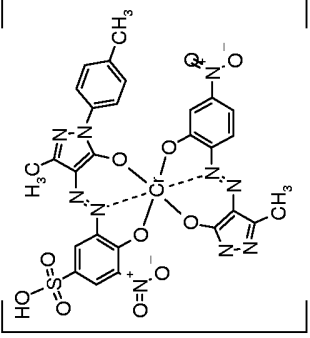
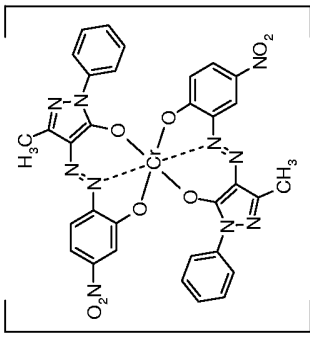
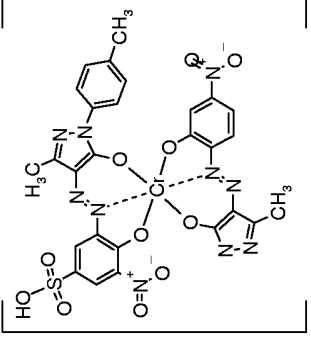
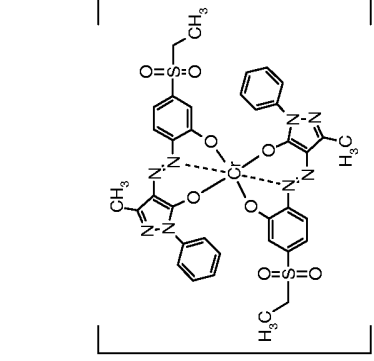


und 55 Teile eines Farbstoffes der Formel (2b-1) werden 45 Teile des Farbstoffes der Formel (1a-1) in Form seines Natriumsalzes und 55 Teile des Farbstoffes der Formel (2b-1) in Form seines Natriumsalzes in einem handelsüblichen Mischer zu einer homogenen Mischung verarbeitet, die im nachfolgenden Farbstoffmischung 2 genannt wird.

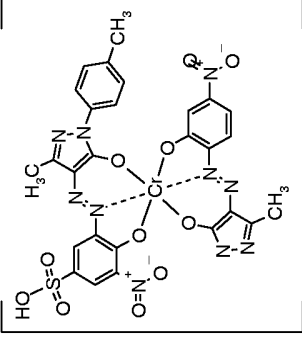
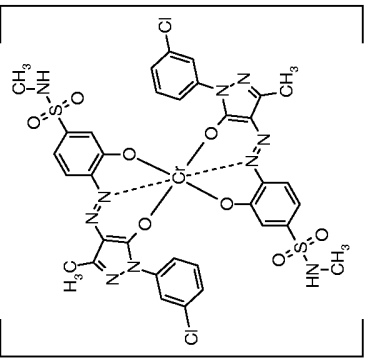
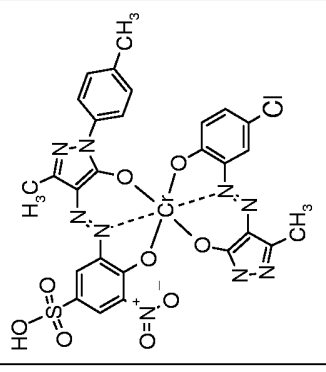
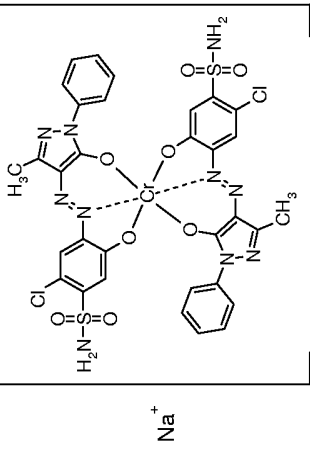
Beispiele 3 – 21

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beispiele 3-21 erfolgt analog zu Herstellbeispiel 1 mit den folgenden Komponenten:

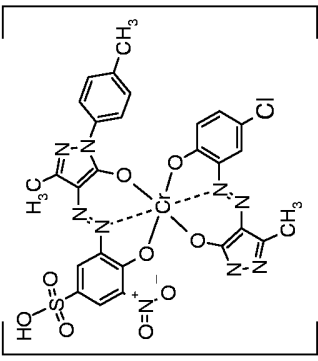
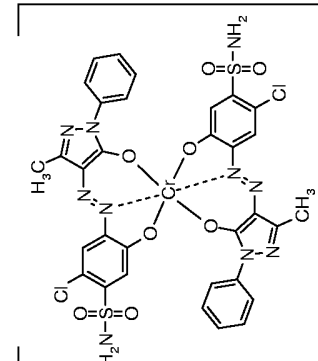
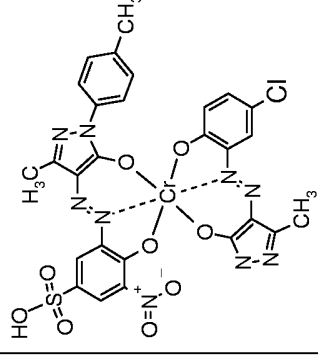
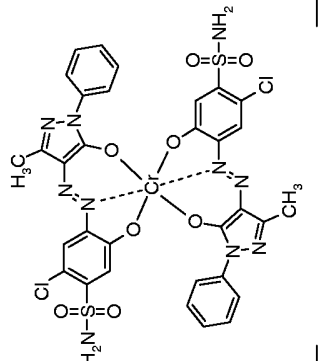
34

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoffe der allgemeinen Formel 2
5		
6		

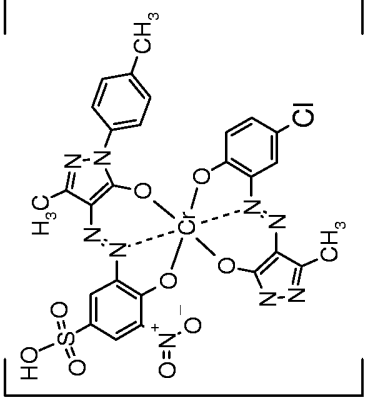
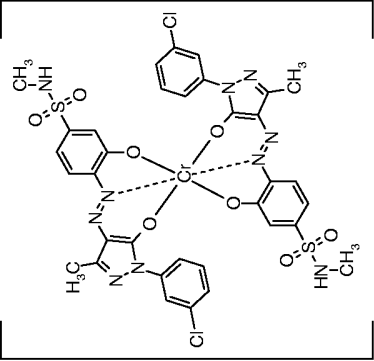
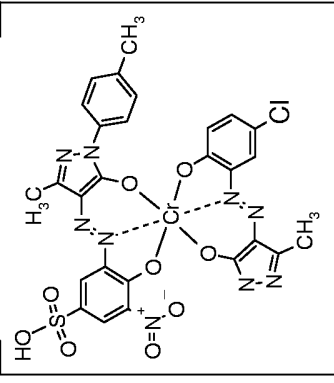
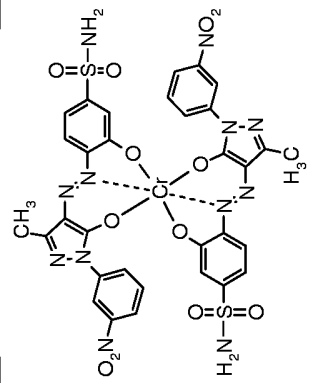
35

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoffe der allgemeinen Formel 2
7		
8		

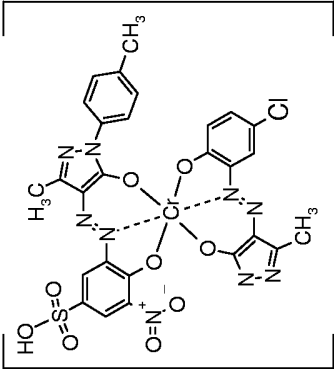
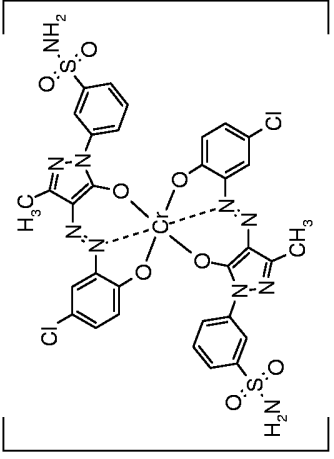
36

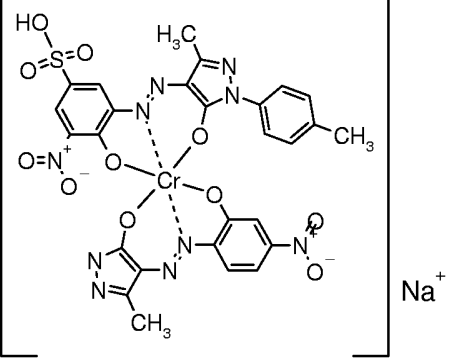
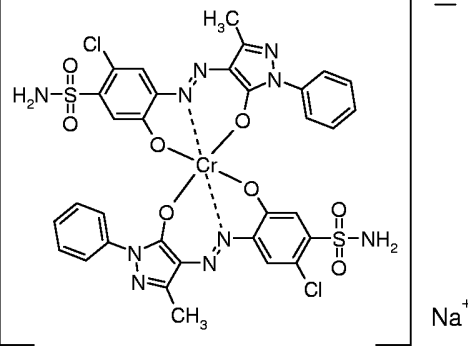
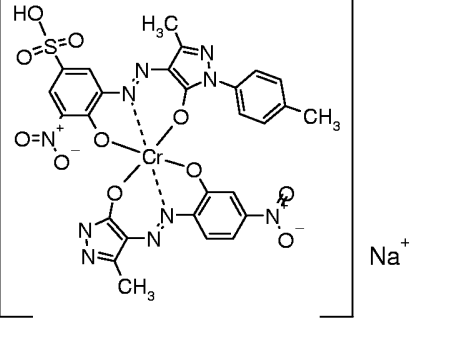
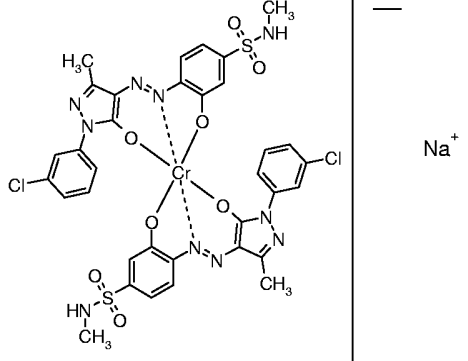
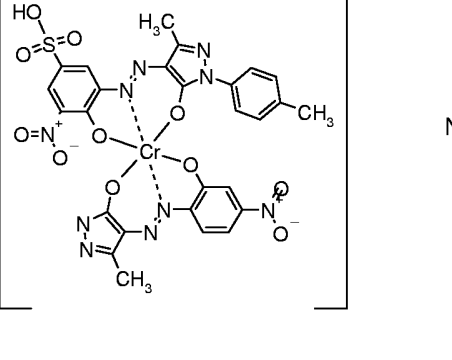
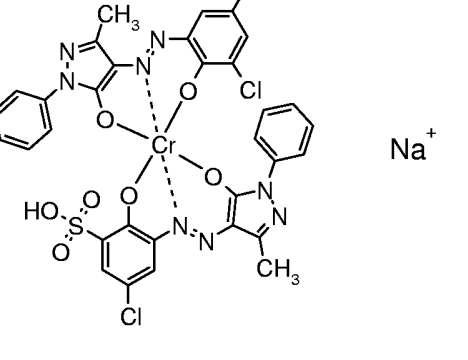
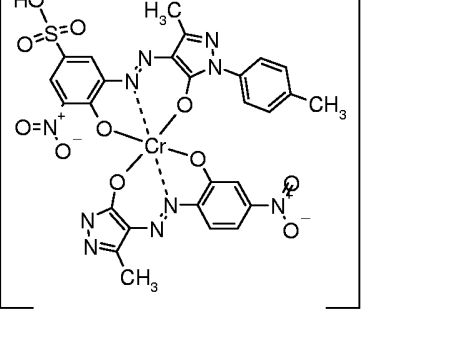
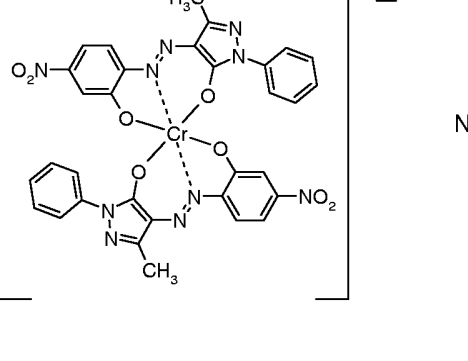
Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoffe der allgemeinen Formel 2
9	 Na^+	 Na^+
10	 Na^+	 Na^+

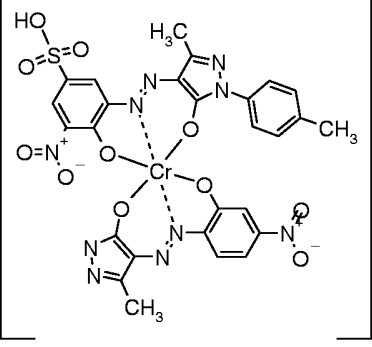
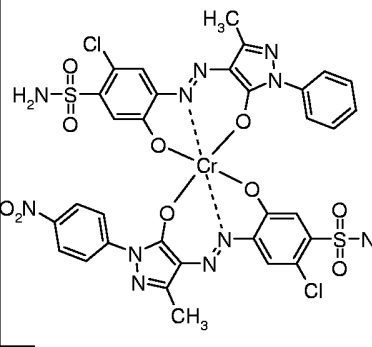
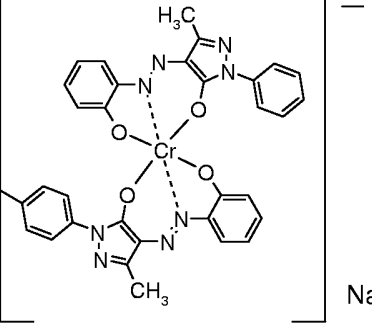
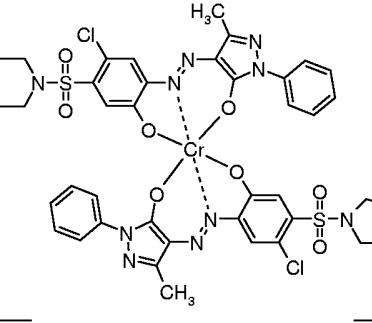
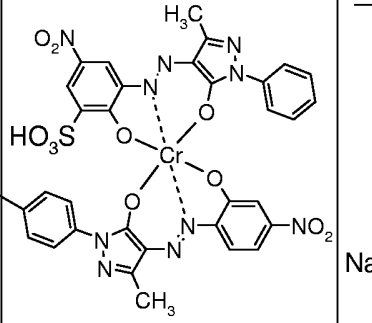
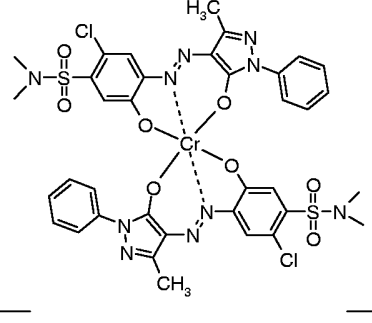
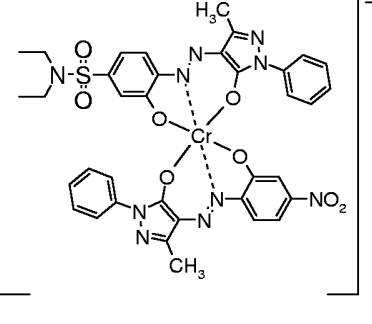
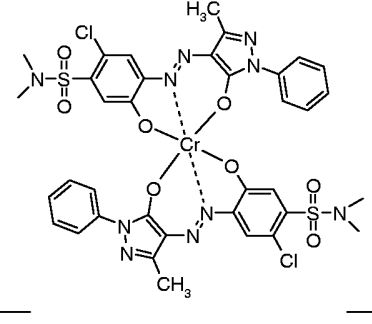
37

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoffe der allgemeinen Formel 2
11		
12		

38

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoffe der allgemeinen Formel 2
13		

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoff der allgemeinen Formel 2
14		
15		
16		
17		

Bsp	Farbstoff der allgemeinen Formel 1	Farbstoff der allgemeinen Formel 2
18		
19		
20		
21		

Färbebeispiel 1

Es werden 1 Teil der Farbstoffmischung 1 gemäß Herstellungsbeispiel 1 in 2000

- 5 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumsulfat, 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf einem Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 5 Teile Natriumacetat zugegeben.

Dann wird der pH mit Essigsäure (80 %) auf einen Wert von 4,5 gestellt. Das Färbebad wird 10 min auf 50°C erwärmt und es werden dann 100 Teile eines

- 10 Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von 50 min auf eine Temperatur von 100°C und färbt 60 min bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschließend geschleudert und getrocknet.

Es wird eine rote Färbung mit guten Licht- und Nassechtheiten, sowie guter

- 15 Faseregalität erhalten.

Färbebeispiel 2

Es werden 1 Teil der Farbstoffmischung gemäß Herstellungsbeispiel 1 in 2000

Teilen Wasser gelöst und 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf einem

- 20 Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von 5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 100 Teile eines PA-Gewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von 50 Minuten auf eine Temperatur von 110°C und färbt 60 Minuten bei dieser
- 25 Temperatur. Danach lässt man auf 60°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das PA-Gewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, geseift und anschließend geschleudert und getrocknet.

Es wird eine rote Färbung mit guten Licht- und Nassechtheiten, sowie guter Faseregalität erhalten.

30

Entsprechend den Färbebeispielen 1 und 2 werden auch alle Farbstoffmischungen gemäß den Herstellbeispielen 2 – 23 gefärbt.

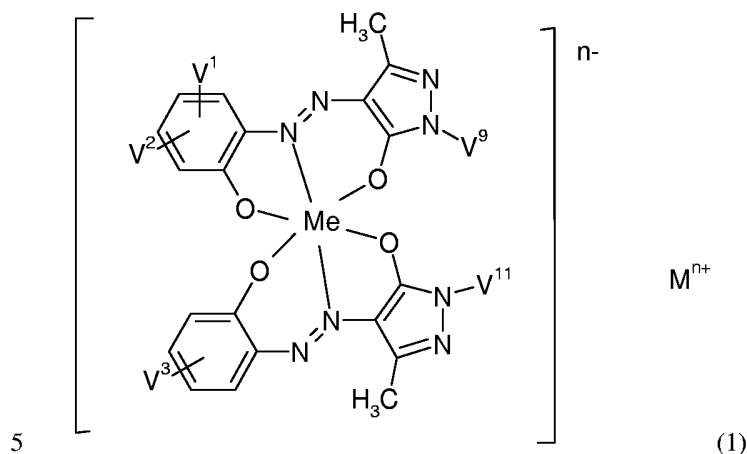
Weitere Färbebeispiele für Kombinationsfärbungen zur Erzielung verschiedener Farbtöne können den folgenden Tabellenbeispielen entnommen werden. Dunklere oder hellere Färbungen können durch Verwendung entsprechend größerer, bzw. geringerer Mengen Farbstoff erzielt werden.

5

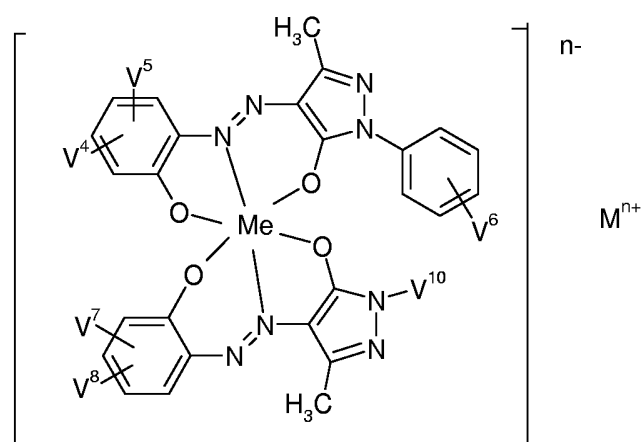
Färbebeispiel	Teile	Ton
3	0,05 Rot färbende Farbstoffmischung 1 0,35 Blau färbender Farbstoff der Formel (B8) 0,60 Gelb färbender Farbstoff der Formel (G2)	grün
4	0,30 Rot färbende Farbstoffmischung 2 0,70 Gelb färbender Farbstoff der Formel (G10)	orange
5	0,45 Rot färbende Farbstoffmischung 1 0,55 Gelb färbende equimolare Mischung der Farbstoffe der Formeln (G2) und (G10)	orange
6	0,55 Rot färbende Farbstoffmischung 1 0,45 Blau färbender Farbstoff der Formel (B8)	violett
7	0,40 Rot färbende Farbstoffmischung 1 0,30 Blau färbende equimolare Mischung der Farbstoffe der Formeln (B8) und (B28) 0,30 Gelb färbende equimolare Mischung der Farbstoffe der Formeln (G2) und (G10)	braun
8	0,45 Rot färbende Farbstoffmischung 2 0,30 Blau färbende equimolare Mischung der Farbstoffe der Formeln (B8) und (B28) 0,25 Gelb färbender Farbstoff der Formel (G2)	braun

Patentansprüche

1. Farbstoffmischungen, die einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (1)



und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2) enthalten,



worin bedeuten

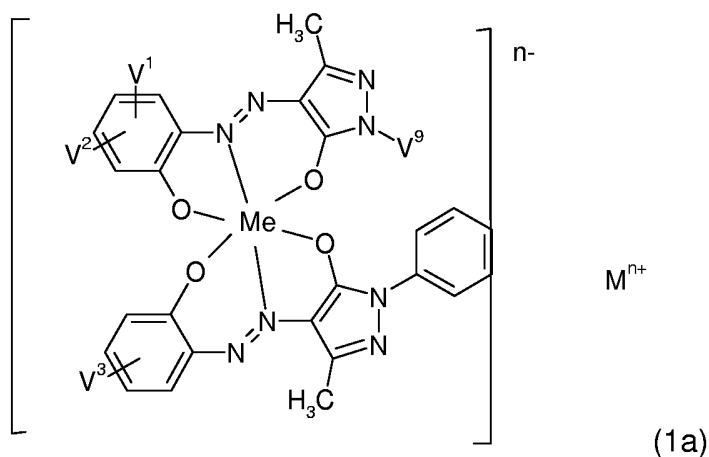
- 10 Me Cr⁽³⁺⁾ oder Co⁽²⁺⁾,
M ist Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, bevorzugt Wasserstoff und insbesondere Natrium, Kalium oder Lithium;
n ist 1 oder 2
15 V¹ bis V⁸ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Sulfo, Sulfamoyl, N-C₁₋₄-Alkylsulfamoyl, N-C₁₋₄-Dialkylsulfamoyl N-C₁₋₂-Alkoxy-C₁₋₂-alkylsulfamoyl, bevorzugt Nitro, Sulfo und Dimethylsulfamoyl

V^9 und V^{10} sind unabhängig voneinander Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Sulfamoylphenyl

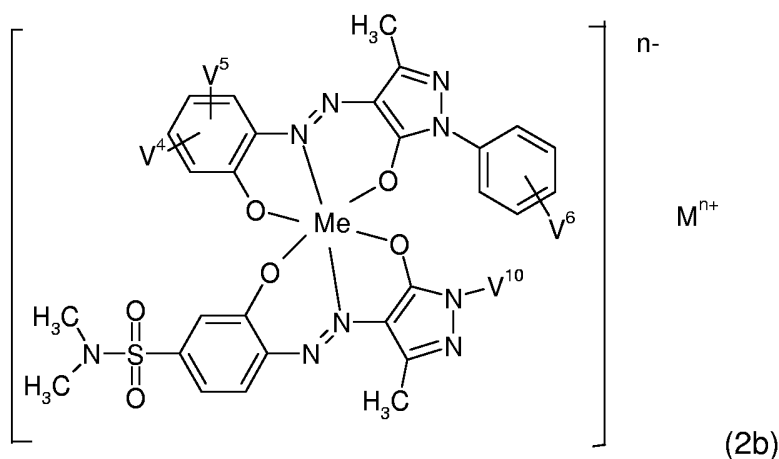
V^{11} ist Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 - C_4 -Alkylphenyl

wobei für den Fall dass V^{11} nicht Wasserstoff bedeutet, mindestens einer der Reste V^7 oder V^8 für N- C_{1-4} -Dialkylsulfamoyl steht.

- 10 2. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (1a)



- 15 sowie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2b)



wobei

Me $\text{Cr}^{(3+)}$ oder $\text{Co}^{(2+)}$,

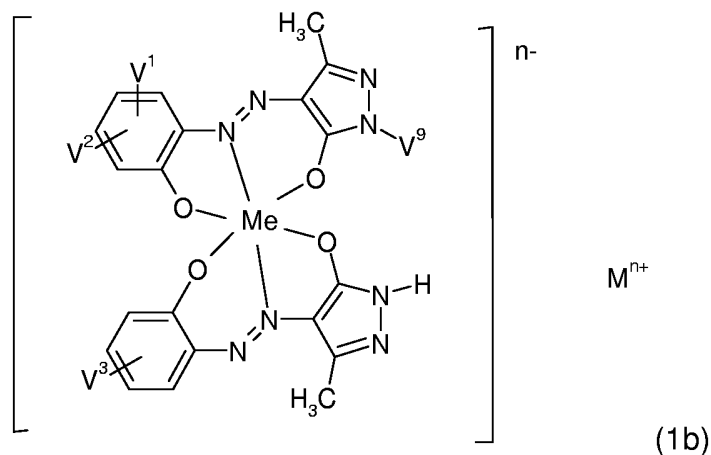
M ist Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie Calcium, bevorzugt Wasserstoff und insbesondere Natrium, Kalium oder Lithium;

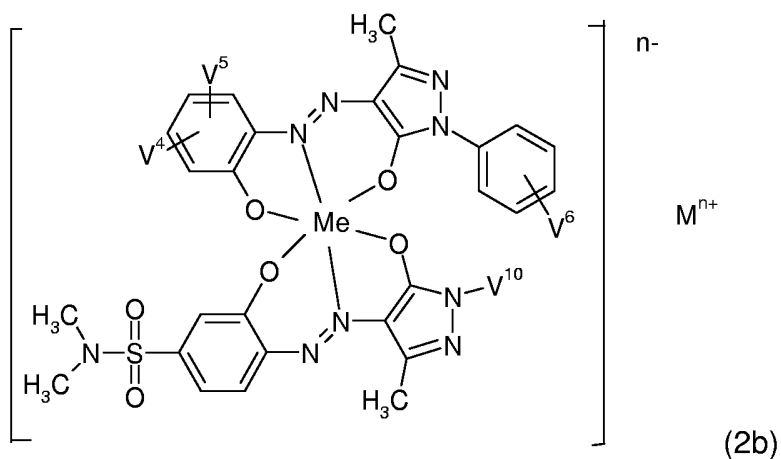
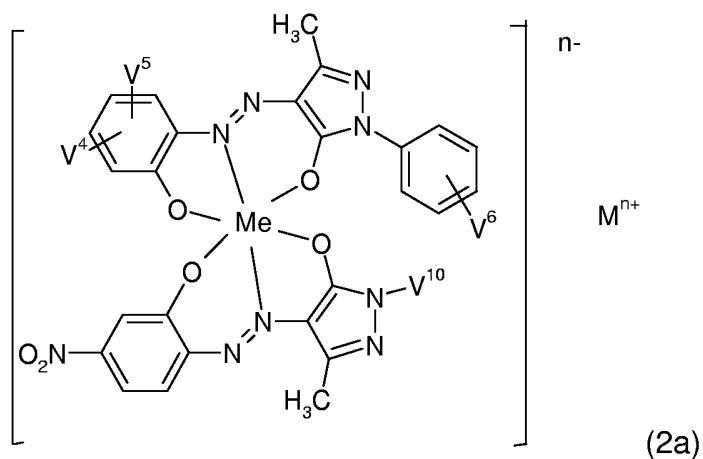
5 n ist 1 oder 2

V^1 bis V^6 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Sulfo, Sulfamoyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoyl, N- C_{1-4} -Dialkylsulfamoyl N- C_{1-2} -Alkoxy- C_{1-2} -alkylsulfamoyl, bevorzugt Nitro, Sulfo und Dimethylsulfamoyl

10 V^9 und V^{10} sind unabhängig voneinander Phenyl, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl, N- C_{1-4} -Alkylsulfamoylphenyl, Halogenphenyl, Cyanphenyl, bevorzugt Phenyl und C_1 - C_4 -Alkylphenyl, Sulfamoylphenyl.

3. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 enthaltend mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (1b), mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2a) und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (2b)





5

worin V^1 bis V^6 und V^9 bis V^{10} die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

4. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 enthaltend Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und Farbstoffe der allgemeinen Formel (2) in einem molaren Verhältnis
 10 des oder der Farbstoffe (1) und des oder der Farbstoffe (2) von 95 : 5 bis 5 : 95.

5. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 enthaltend Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) und Farbstoffe der allgemeinen Formel (2) in einem molaren Verhältnis
 15 des oder der Farbstoffe (1) und des oder der Farbstoffe (2) von 80 : 20 bis 40 : 60.

6. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe, sei es in Form von deren

Farbstoffpulvern oder -granulaten oder deren Syntheselösung oder von wässrigen Lösungen der Einzelfarbstoffe

5 7. Farbstoffzubereitungen enthaltend Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von Hydroxy- und Carbonamidgruppen haltigem Material.

8. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 zum gleichmäßigen Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfaser-materialien.

10

9. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 zum einbadigen Ton-in-Ton Färben von Mischungen aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien.verwendet.

15 10. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 in Kombinationsfärbungen mit blau oder schwarz färbenden Farbstoffen Säurefarbstoffen, sowie gelb oder orange färbende Säurefarbstoffen.

20 11. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 in Kombination mit mindestens einem der folgenden CI Farbstoffe Acid Blue 170, 171, 199, 200, 229, 317, 284, 296, 334, 335, Acid Black 058, 060, 061, 063, 099, 107, 131, 132, 140, 207, 218, 220, 222, 244, Acid Yellow 059, 116, 119, 137, 151, 155, 177, 182, 220, 232, 235, Acid Orange 060, 080, 086, 088, 107, 108, 117, 130, 144, 154, 162, 166, 168.