

(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
27. Dezember 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/147773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09B 67/22 (2006.01) **D06P 1/06** (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055911

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2007 (14.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 028 262.0 20. Juni 2006 (20.06.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO DEUTSCHLAND KG** [DE/DE]; Industriepark Höchst, Geb. B 598, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DORER, Markus** [DE/DE]; In der Wolfskante 23, 64331 Weiterstadt (DE). **NIEDERSCHUH, Helmut** [DE/DE]; Altkönigstrasse 6, 65824 Schwalbach am Taunus (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, 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, MT, 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).

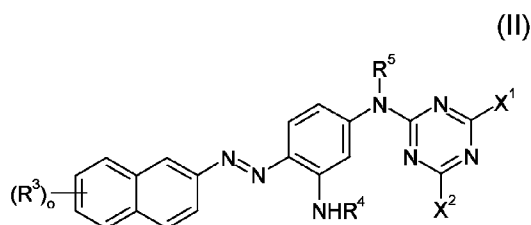
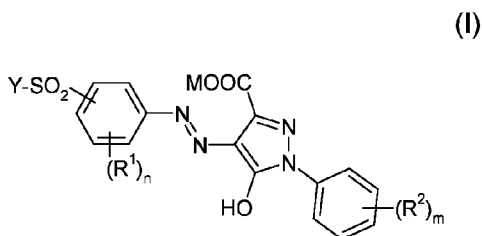
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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.

(54) Title: DYE MIXTURES AND THEIR USE FOR PRINTING FIBROUS MATERIALS

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ZUM BEDRUCKEN VON FASERMATERIALIEN



(57) Abstract: The invention relates to a dye mixture containing a dye of general formula (I) and at least one dye of general formula (II), in which the variables are defined as cited in claim 1. The invention also relates to a method for producing said mixtures and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Farbstoffmischung, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II) enthält, worin die Variablen wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2007/147773 A2

Farbstoffmischungen und ihre Verwendung zum Bedrucken von Fasermaterialien

5

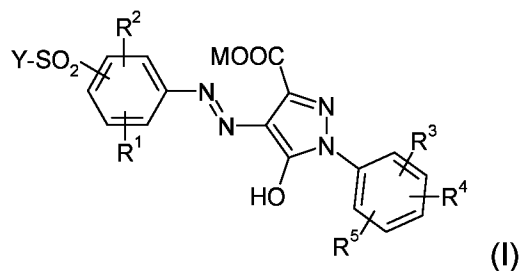
Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Handelsübliche Farbstoffe zum Bedrucken von Hydroxygruppen-haltigen Materialien mit Reaktivfarbstoffen (Reaktivdruck) besitzen gewisse anwendungstechnische
 10 Mängel, wie beispielsweise einen uneinheitlichen, faserabhängigen Farbaufbau, insbesondere in tiefen Tönen.

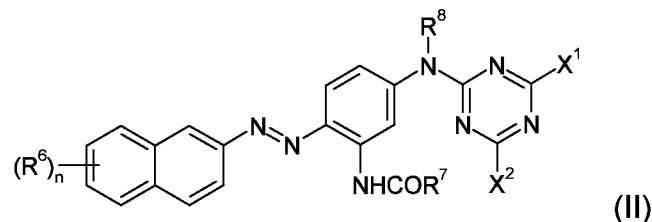
Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass gelbe Farbstoffmischungen, die wenigstens einen vinylsulfongruppenhaltigen Reaktivfarbstoff bestimmter Struktur und wenigstens einen Monochlortriazin-Farbstoff bestimmter Struktur enthalten,
 15 dieses Problem lösen können und insbesondere die Mängel der Einzelfarbstoffe beheben.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Farbstoffmischung, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I)

20



und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II)



worin

25 R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Chlor oder Brom;

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Sulfo oder Chlor;

R^6 für Sulfo;

R^7 für (C_1-C_4) -Alkyl, Amino oder durch (C_1-C_4) -Alkyl substituiertes Amino;

5 R^8 für Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

X^1 und X^2 unabhängig voneinander für Halogen oder Amino;

Y für Vinyl oder $-CH_2CH_2-Z$;

Z für einen alkalisch abspaltbaren Substituenten;

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall; und

10 n für 0, 1, 2 oder 3
stehen.

(C_1-C_4) -Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-
15 Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für (C_1-C_4) -Alkoxygruppen, wobei Methoxy und Ethoxy bevorzugt sind.

Halogen bedeutet insbesondere Fluor, Chlor und Brom.

20 Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

Alkalisch abspaltbare Substituenten Z sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie

25 Alkylcarbonsäuren, gegebenenfalls substituierter Benzolcarbonsäuren und gegebenenfalls substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und
30 Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino. Bevorzugt ist die Sulfatogruppe
Z ist bevorzugt Vinyl, β -Chlorethyl und insbesondere bevorzugt β -Sulfatoethyl.

Die Gruppen „Sulfo“, „Thiosulfato“, „Phosphato“, und „Sulfato“ schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß entsprechen Sulfogruppen der Formel $-\text{SO}_3\text{M}$, Thiosulfatogruppen der Formel $-\text{S}-\text{SO}_3\text{M}$, Phosphatogruppen der Formel $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ und Sulfatogruppen der Formel $-\text{OSO}_3\text{M}$, wobei M jeweils wie oben angegeben definiert ist.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) können unterschiedliche faserreaktive Gruppen $-\text{SO}_2-\text{Y}$ besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen SO_2-Y zum einen Vinylsulfonylgruppen und zum anderen Gruppen $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, bevorzugt β -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) teilweise Vinylsulfonylgruppen, so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge des Farbstoffs der allgemeinen Formel (I) vor.

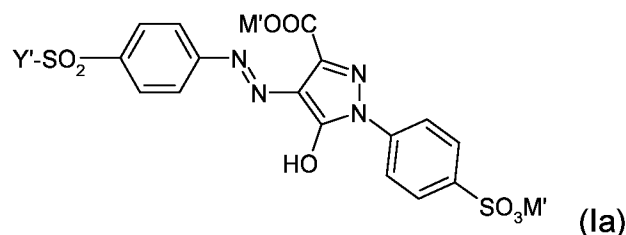
R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy. R^2 und R^3 stehen bevorzugt für Wasserstoff. R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy. R^5 steht bevorzugt für Sulfo.

R^7 steht bevorzugt für Methyl oder Amino. R^8 steht bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

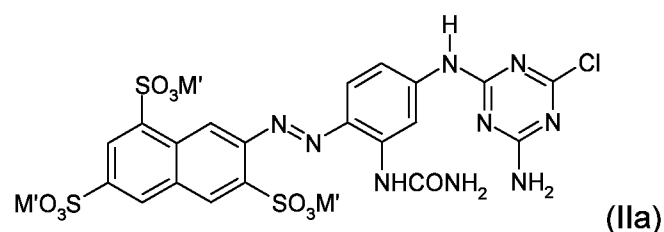
X^1 steht bevorzugt für Fluor oder Chlor. X^2 steht bevorzugt für Fluor, Chlor oder Amino.

n steht bevorzugt für 2 oder 3.

Bevorzugte Mischungen enthalten den Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia)



und den Farbstoff der allgemeinen Formel (IIa)



worin

Y' für Allyl oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}'$ und

M' für Wasserstoff, Natrium oder Kalium

5 stehen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bevorzugt in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, sowie die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (II) bevorzugt in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%.

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

In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Desweiteren können sie die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 5 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogen-phosphat, außerdem Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen.

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen ist die Farbstoffmischung zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

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 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 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, dass die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) in dem gewünschten Mischungsverhältnis miteinander gemischt werden. Die Farbstoffe können dabei in den Mischungsprozess sowohl in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere auch in Form der bei ihrer Herstellung anfallenden Syntheselösungen, als auch als feste Substanz, etwa in Form von Farbstoffpulvern oder -granulaten, eingesetzt werden. Der Fachmann ist mit diesen Mischungsverfahren vertraut.

Erfindungsgemäße Farbstoffmischungen, die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) enthalten, die Gruppen der Formel $\text{SO}_2\text{-Y}$ aufweisen, in denen Y für Vinyl steht, können auch aus entsprechenden erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen, in denen Z β -Chlorethyl, β -Thiosulfatoethyl oder β -Sulfatoethyl bedeutet, erhalten werden, indem letztgenannte Gruppen mit der erforderlichen Menge an Alkali ganz oder teilweise in Vinyl überführt werden. Diese Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen werden aus wäßriger Lösung in an und für sich bekannter Weise durch Aussalzen, beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid, oder durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen isoliert.

25

Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind bekannt und beispielsweise in DE 1 282 213 (Formel (I)) und GB 970 475 (Formel (II)) beschrieben, sowie im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften und können zum Färben und insbesondere zum Bedrucken von Carbonamid- und/oder Hydroxy- gruppenhaltigen Materialien verwendet werden. Diese Materialien liegen insbesondere in Form von Fasern vor. So werden die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Bedrucken von Wolle

30

und Seide und insbesondere von cellulosehaltigen Fasermaterialien aller Art verwendet. Bevorzugt eignen sie sich auch zum Bedrucken von Mischgeweben, die Carbonamid- und/oder Hydroxy- gruppenhaltige Materialien enthalten.

Es ist auch möglich, mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen Textilien oder

5 Papier nach dem Inkjet-Verfahren zu bedrucken.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern bei diesen Anwendungen gelbe Färbungen bzw. Drucke mit guten Echtheitseigenschaften.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der

10 erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von Carbonamid- und/oder Hydroxy- gruppenhaltigen Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man eine erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel einsetzt.

15

Unter dem Begriff Fasermaterialien oder Fasern werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Textilfasern verstanden, die als Gewebe, Gewirke, Garne oder in Form von Strängen oder Wickelkörpern vorliegen können.

20 Carbonamidgruppenhaltige Materialien können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und liegen insbesondere in Form von Fasern vor. Beispiele sind Wolle und Seide.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren

25 Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern. Regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

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

Die dabei zur Anwendung kommenden Druckpasten können außer den

erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen und Wasser weitere Zusätze enthalten. Zusätze sind beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel und die Eigenschaften des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie Weichmachungsmittel und schmutz-, wasser- und ölabweisende oder wasserenthärtende Mittel.

- 5 Desweiteren Mittel, die die Rheologie und die Laufeigenschaften beeinflussen, sowie schwache Oxidationsmittel, beispielsweise anti-reduction agents.
- Insbesondere Druckpasten können auch natürliche oder synthetische Verdicker, wie beispielsweise Alginate und Celluloseether, enthalten. In den Färbebädern und Druckpasten können die Farbstoffmengen je nach gewünschter Farbtiefe in weiten
- 10 Grenzen variieren. Im allgemeinen liegen die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.%, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 Gew. % bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste vor.

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

- 25 Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 180°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 175°C eingesetzt werden.

- 30 Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die

Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittels sind beispielsweise Natriumhydroxid,

5 Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen hergestellten Drucke besitzen

10 eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungs-stabilität sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtehtheit und gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, und Schweißechtheiten sowie gute Bügelechtheit und Reibechtheit.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch Tinten für den digitalen Textildruck nach dem Ink-Jet Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung enthalten.

Die erfindungsgemäßen Tinten enthalten die erfindungsgemäße Farbstoffmischung beispielsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von

20 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Selbstverständlich können die Tinten auch Mischungen aus erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen und anderen Farbstoffen, die im Textildruck Verwendung finden, enthalten.

Für den Einsatz der Tinten im Continuous flow Verfahren kann durch Elektrolytzusatz

25 eine Leitfähigkeit von 0,5 bis 25 mS/m eingestellt werden.

Als Elektrolyt eignen sich beispielsweise: Lithiumnitrat, Kaliumnitrat.

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

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, z. B. Methanol,

30 Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, tert. Butanol, Pentylalkohol, mehrwertige Alkohole z. B.: 1,2-Ethandiol, 1,2,3-Propantriol, Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 2,3-Propandiol, Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Hexandiol, D,L-1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, 1,2-Octandiol, Polyalkylenglykole, z. B.: Polyethylenglykol, Polypropylenglykol,

- Alkylenglykole mit 2 bis 8 Alkylengruppen, z. B.: Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Thioglykol, Thiodiglykol, Butyltriglykol, Hexylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, niedrige Alkylether mehrwertiger Alkohole, z. B.: Ethylenglykolmonomethylether,
- 5 Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonohexylether, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Tetraethylenglykolmonomethylether,
- 10 Tetraethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolisopropylether, Polyalkylenglykoether, wie z. B.: Polyethylenglykolmonomethylether, Polypropylenglykolglycerolether, Polyethylenglykoltridecylether,
- 15 Polyethylenglykolnonylphenylether, Amine, wie z. B.: Methylamin, Ethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Formylethanolamin, Ethylendiamin, Harnstoffderivate, wie z. B.: Harnstoff, Thioharnstoff, N-Methylharnstoff, N,N'- epsilon Dimethylharnstoff, Ethylenharnstoff, 1,1,3,3-
- 20 Tetramethylharnstoff, N-Acetylethanolamin, Amide, wie z. B.: Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetamid, Ketone oder Ketoalkohole, wie z. B.: Aceton, Diacetonalkohol, cyclische Ether, wie z. B.: Tetrahydrofuran, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 2- Butoxyethanol, Benzylalkohol, 2-Butoxyethanol, Gamma-butyrolacton, epsilon –Caprolactam,
- 25 ferner Sulfolan, Dimethylsulfolan, Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan, Dimethylsulfon, Butadiensulfon, Dimethylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, N-Cyclohexyl-Pyrrolidon, N- Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-Pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 1-(2-Hydroxyethyl)-2- Pyrrolidon, 1-(3-Hydroxypropyl)-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 1,3- Dimethyl-2-imidazolinon, 1,3-Bismethoxymethylimidazolidin, 2-
- 30 (2- Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol, 2- (2-Propoxyethoxy)ethanol, Pyridin, Piperidin, Butyrolacton, Trimethylpropan, 1,2-Dimethoxypropan, Dioxan, Ethylacetat, Ethylendiamintetraacetat, Ethylpenthylether, 1,2-Dimethoxypropan und Trimethylpropan.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Tinten die üblichen Zusatzstoffe enthalten,

wie beispielsweise Viskositätsmoderatoren um Viskositäten im Bereich von 1,5 bis 40,0 mPas in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C einzustellen. Bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 20 mPas und besonders bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 15 mPas.

- 5 Als Viskositätsmoderatoren eignen sich rheologische Additive beispielsweise: Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon sowie deren Co-Polymere Polyetherpolyol, Assoziativverdicker, Polyharnstoff, Polyurethan, Natriumalginate, modifizierte Galaktomannane, Polyetherharnstoff, Polyurethan, nichtionogene Celluloseether. Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Tinten oberflächenaktive
- 10 Substanzen zur Einstellung von Oberflächenspannungen von 20 bis 65 mN/m, die in Abhängigkeit von dem verwendeten Verfahren (Thermo- oder Piezotechnologie) gegebenenfalls angepasst werden.
- Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich beispielsweise: Tenside aller Art, bevorzugt nichtionogene Tenside, Butyldiglykol und 1,2 Hexandiol.
- 15 Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie beispielsweise Stoffe zur Hemmung des Pilz- und Bakterienwachstums in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Tinten eignen sich für den Einsatz in Tintenstrahldruckverfahren zum Bedrucken der verschiedensten vorpräparierten cellulosehaltigen Fasermaterialien aller Art, sowie Seide und Wolle.

- 25 Die erfindungsgemäßen Drucktinten sind auch zum Bedrucken von vorbehandelten hydroxygruppen-haltigen bzw. aminogruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z. B. von Gemischen aus Baumwolle, Seide, Wolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

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

Die Vorbehandlung des textilen Substrates, wie zum Beispiel Cellulose- und Celluloseregeneratfasern sowie Seide und Wolle - erfolgt vor dem Bedrucken mit

einer wässrigen alkalischen Flotte. Zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen benötigt man Alkali, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Trinatriumphosphat, Natriumsilikat, Natriumhydroxid, Alkalispender wie zum Beispiel Natriumchloracetat, Natriumformiat, hydrotrope Substanzen wie zum Beispiel

5 Harnstoff, Reduktionsinhibitoren, wie zum Beispiel Natriumnitrobenzolsulfonate, sowie Verdickungsmittel, die das Fließen der Motive beim Aufbringen der Druckfarbe verhindern, dies sind beispielsweise Natriumalginat, modifizierte Polyacrylate oder hochveretherte Galaktomannane.

Diese Reagenzien zur Vorpräparierung werden mit geeigneten Auftragsgeräten,

10 beispielsweise mit einem 2- oder 3-Walzenfoulard, mit berührungslosen Sprühtechnologien, mittels Schaumauftrag oder mit entsprechend angepassten Ink-Jet Technologien in definierter Menge gleichmäßig auf das textile Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet.

Nach dem Bedrucken wird das textile Fasermaterial bei 120 bis 150 °C getrocknet

15 und anschließend fixiert.

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

20 Man unterscheidet ein- und zweiphasige Fixierungsprozesse:

Bei der einphasigen Fixierung befinden sich die zur Fixierung notwendigen Chemikalien bereits auf dem textilen Substrat.

Bei der zweiphasigen Fixierung kann diese Vorbehandlung unterbleiben. Zur Fixierung wird nur Alkali benötigt, das nach dem Ink-Jet-Druck vor dem Fixierprozess

25 ohne Zwischentrocknung aufgebracht wird. Auf weitere Zusätze wie Harnstoff oder Verdickungsmittel kann verzichtet werden.

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

30 Die mit den erfindungsgemäßen Tinten hergestellten Drucke besitzen, eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, und Schweißechtheiten, sowie eine gute Bügelechtheit und Reibechtheit.

5 Beispiel 1

35 g einer Farbstoffmischung enthaltend 45 Gew.% des Farbstoffes der Formel (Ia) und 55 Gew. % des Farbstoffes der Formel (IIa) werden in 800 g einer Stammpaste folgender Zusammensetzung eingearbeitet und mit Wasser auf 1000g aufgefüllt.

10 Stammpaste:

600g Alginatverdickung (incl. 5g/kg Polyphosphat)

100g Harnstoff

30 g Natriumbicarbonat

2 g eines handelsüblichen Entschäumers

15 1 g eines handelsüblichen Stabilisators

ad 1000g Wasser

Mit der so erhaltenen Druckpaste werden cellulosische Substrate im Direktdruck nach den üblichen Methoden, im Flachfilmdruck, Rotationsdruck, Tischdruck,

20 Handdruck nach dem Einphase bzw. Zweiphasendruck bedruckt.

Die erzielten Drucke werden bei 100°C getrocknet, fixiert und in üblicher Weise nachbehandelt.

Beispiel 2

25 Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus mercerisierter Baumwolle wird mit einer Flotte, enthaltend 35 g/l Natriumcarbonat kalz, 100 g/l Harnstoff und 150 g/l einer niedrigviskosen Na-Alginatlösung (6%) foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%.

Auf das so vorbehandelte Textil wird eine wässrige Tinte, enthaltend

30 2% einer Farbstoffemischung enthaltend 45 Gew.% des Farbstoffes der Formel (Ia) und 55 Gew. % des Farbstoffes der Formel (IIa)

20% Sulfolan

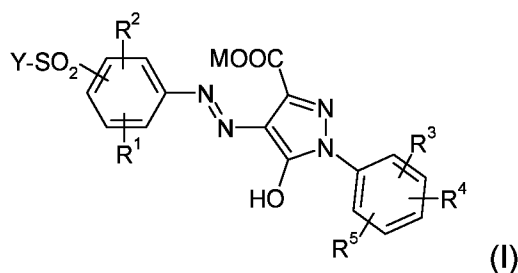
0,01% Mergal K9N

77,99% Wasser

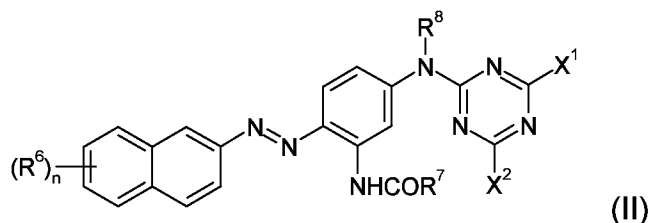
mit einem Drop-on-Demand (Bubble-Jet) Ink-Jet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels Sattdampf bei 102° C während 8 Minuten. Anschließend wird der Druck warm gespült, mit heißem Wasser bei 95°C einer Echtheitswäsche unterzogen, warm gespült und dann
5 getrocknet. Man erhält einen Druck mit hervorragenden Gebrauchsechtheiten.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischung, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I)



und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy,

10 Sulfo, Chlor oder Brom;

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Sulfo oder Chlor;

R^6 für Sulfo;

R^7 für (C_1-C_4) -Alkyl, Amino oder durch (C_1-C_4) -Alkyl substituiertes Amino;

15 R^8 für Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

X^1 und X^2 unabhängig voneinander für Halogen oder Amino;

Y für Vinyl oder $-CH_2CH_2-Z$;

Z für einen alkylisch abspaltbaren Substituenten;

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall; und

20 n für 0, 1, 2 oder 3

stehen.

2. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy;

25 R^2 und R^3 für Wasserstoff;

R^4 für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy;

R⁵ für Sulfo;

R⁷ Methyl oder Amino;

R⁸ für Wasserstoff oder Methyl;

X¹ für Fluor oder Chlor;

5 X² für Fluor, Chlor oder Amino;

n für 2 oder 3;

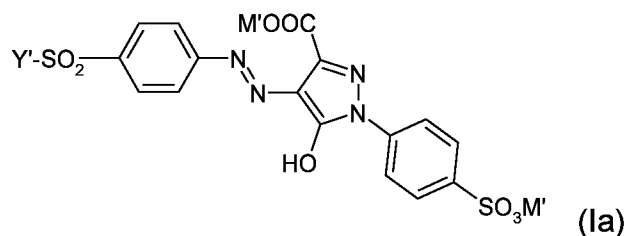
Z für Vinyl oder β -Sulfatoethyl; und

M für Wasserstoff oder Natrium

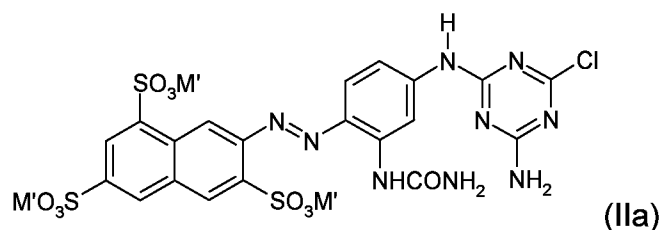
stehen.

10

3. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Farbstoff der allgemeinen Formel (Ia)



und den Farbstoff der allgemeinen Formel (IIa)



15

worin

Y' für Allyl oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}'$ und

M' für Wasserstoff, Natrium oder Kalium

stehen.

20

4. Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) in dem gewünschten Mischungsverhältnis miteinander gemischt werden.

25

5. Verwendung einer Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zum Färben oder Bedrucken von Carbonamid- und/oder Hydroxygruppenhaltigen Materialien

- 5 6. Tinte für den digitalen Textildruck nach dem Ink-Jet Verfahren, dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine Farbstoffmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 enthält.