

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 411**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06725079 .5**
96 Fecha de presentación: **15.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863881**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **MEZCLAS DE COLORANTES DE COMPLEJOS METÁLICOS.**

30 Prioridad:
19.03.2005 DE 102005012730

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2011

73 Titular/es:
**DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GMBH
INDUSTRIEPARK HÖCHST
65926 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:
**RUCHSER, Thomas;
STEINAU, Oliver y
GIEHL, Andreas**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 411 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de colorantes de complejos metálicos

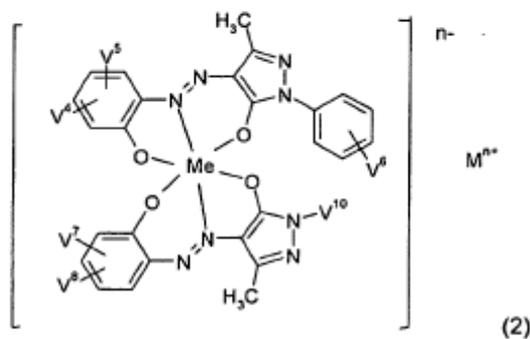
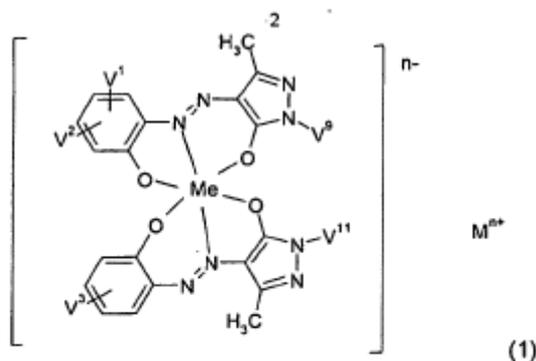
5 La presente invención se basa en el área de los colorantes ácidos y de complejos metálicos.

Los colorantes individuales presentan a menudo en la coloración tono sobre tono de material que contiene grupos hidroxilo y carbonamida, así como en especial en la coloración de mezclas de materiales naturales y sintéticos de fibras poliamídicas, marcadas debilidades, en especial en el caso de una coloración homogénea de los distintos componentes de la mezcla y en la extracción homogénea del baño de tintura. Sin embargo, el mercado exige sistemas colorantes de absorción homogénea que tiñan todos los componentes de las fibras tono sobre tono.

10 El documento EP 124679 describe mezclas de colorantes de complejos metálicos para la tinción e impresión de tejidos mixtos de lana y poliamida sintética o hilos que, sin embargo, presentan déficits en cuanto a la coloración tono sobre tono de estos tejidos mixtos.

15 Es objeto de la presente invención proporcionar mezclas de colorantes para la coloración tono sobre tono de material con contenido de grupos hidroxilo y carbonamida, así como en especial mezclas de materiales de fibras poliamídicas naturales y sintéticas, que superan estas desventajas.

20 Sorprendentemente se halló que una mezcla que contiene al menos uno de los colorantes rojos de la fórmula general (1) definida más adelante, así como al menos uno de los colorantes rojos de la fórmula general (2) satisface este requisito.



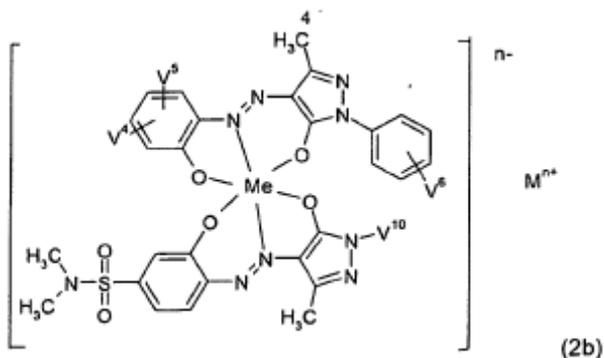
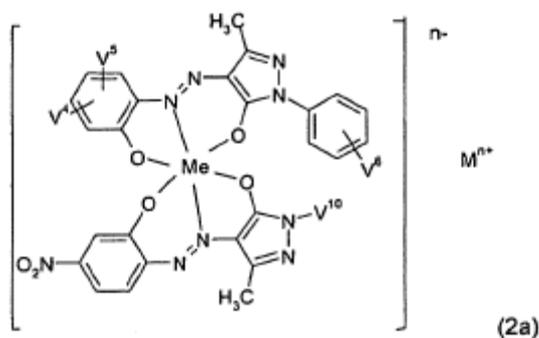
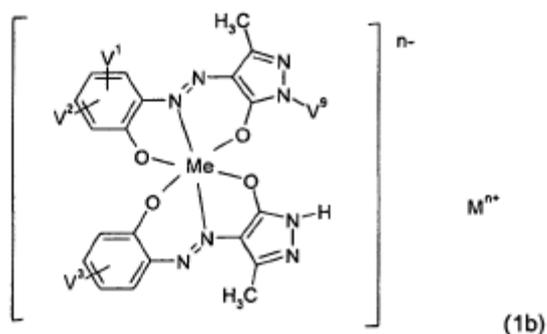
25 La presente invención se refiere así a mezclas de colorantes, que contienen uno o varios colorantes de la fórmula general (1) y uno o varios colorantes de la fórmula general (2), en donde

- 30 Me es Cr⁽³⁺⁾ o Co⁽²⁺⁾,
M es hidrógeno, un metal alcalino, tales como sodio, potasio o litio, o el equivalente de un metal alcalinotérreo, como calcio, con preferencia hidrógeno y en especial sodio, potasio o litio;
n es 1 ó 2;
V¹ a V⁸ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄-sulfonilo, alcoxi C₁-C₄,

halógeno, nitro, sulfo, sulfamoilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-dialquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-alcoxi C₁-C₂-alquil-C₁-C₂-sulfamoilo, con preferencia, nitro, sulfo y dimetilsulfamoilo,
 5 V⁹ y V¹⁰ son, de modo independiente entre sí, fenilo, alquil C₁-C₄-fenilo, nitrofenilo, sulfofenilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilfenilo, halogenfenilo, cianofenilo, con preferencia, fenilo y alquil C₁-C₄-fenilo, sulfamoilfenilo; y
 V¹¹ es hidrógeno.

Las mezclas de colorantes preferidas según la invención son aquellas que contienen al menos un colorante de la fórmula general (1b), al menos un colorante de la fórmula general (2a) y al menos un colorante de la fórmula general (2b)

10



15 en donde

Me es Cr⁽³⁺⁾ o Co⁽²⁺⁾,

M es hidrógeno, un metal alcalino, tales como sodio, potasio o litio, o el equivalente de un metal alcalinotérreo, como calcio, con preferencia hidrógeno y en especial sodio, potasio o litio;

20 n es 1 ó 2;

V¹ a V⁶ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄-sulfonilo, alcoxi C₁-C₄, halógeno, nitro, sulfo, sulfamoilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-dialquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-alcoxi C₁-C₂-alquil C₁-C₂-sulfamoilo, con preferencia, nitro, sulfo y dimetilsulfamoilo, y

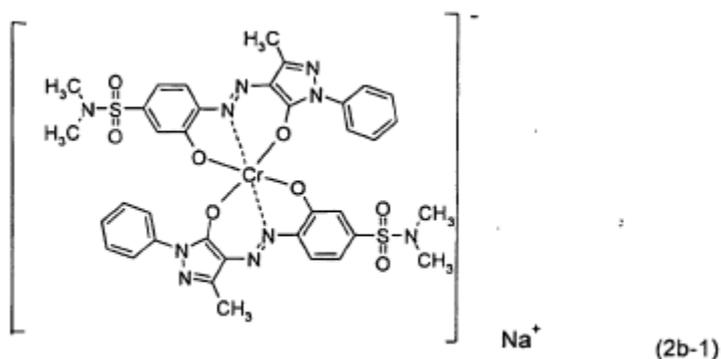
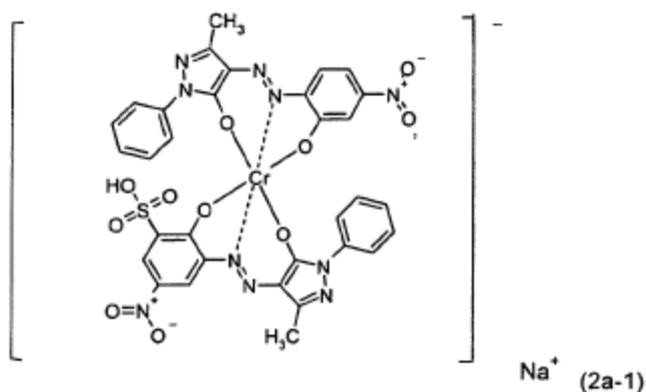
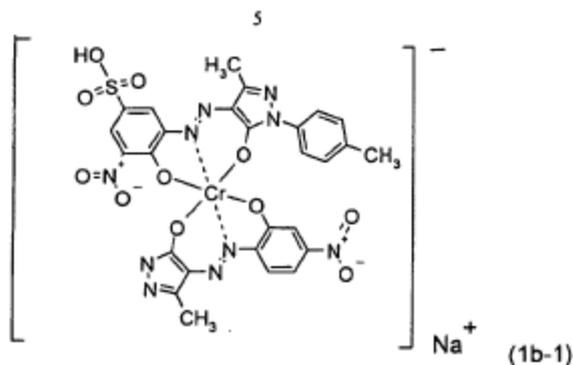
V⁹ y V¹⁰ son, de modo independiente entre sí, fenilo, alquil C₁-C₄-fenilo, nitrofenilo, sulfofenilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilfenilo, halogenfenilo, cianofenilo, con preferencia, fenilo y alquil C₁-C₄-fenilo, sulfamoilfenilo.

25

En especial, Me es cromo ⁽³⁺⁾ y representa un metal alcalino.

Las mezclas de colorantes de especial preferencia contienen al menos un colorante de la fórmula (1b-1), al menos un colorante de la fórmula (2a-1) y al menos un colorante de la fórmula (2b-1)

5



10 Las mezclas de colorantes según la invención contienen colorantes de la fórmula general (1) y colorantes de la fórmula general (2) en una relación molar del o de los colorantes (1) y del o de los colorantes (2) de 95 : 5 a 5 : 95, con preferencia de 80 : 20 a 40 : 60. En el caso de las mezclas preferidas según la invención que contienen un colorante de la fórmula (2a) y un colorante de la fórmula (2b), además de un colorante de la fórmula (1), la relación del colorante (2b) a (2a) es de 5:95 a 95:5.

15

Los colorantes de la fórmula general (1) y de la fórmula general (2) se conocen desde hace mucho tiempo como sustancias individuales y son asequibles en el mercado, así como se describen en varios sitios de la literatura y se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos allí descritos. Las mezclas de colorantes de fenilazopirazononas en forma de complejos metálicos 1:2, en donde cada una de las subestructuras de pirazononas de dos ligandos cada una en uno de los nitrógenos del anillo lleva un radica fenilo eventualmente sustituido, se hallan en el documento EP 0267385 y el documento EP 0260561.

20

Las mezclas de colorantes según la invención se pueden preparar en una forma en sí conocida, como con mezcla mecánica de cada uno de los colorantes, ya sea en forma de sus polvos o granulados de colorante o su solución de síntesis o de soluciones acuosas de cada uno de los colorantes en general que aún pueden contener excipientes usuales.

5

Las mezclas de colorantes según la invención pueden estar presentes como preparación en forma sólida o líquida (diluida). En forma sólida, contienen en general las sales electrolíticas usuales en colorantes hidrosolubles y en especial fibrorreactivos como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio, y además pueden contener los excipientes usuales en los colorantes comerciales como sustancias tampón que pueden regular un valor del pH en solución acuosa de entre 3 y 7, tales como acetato de sodio, borato de sodio, hidrógeno-carbonato de sodio, dihidrógeno-fosfato de sodio, tricitrato de sodio y hidrógeno-fosfato disódico, bajas cantidades de desecantes o, en caso de estar presentes en solución acuosa líquida (incluyendo el contenido de espesantes tal como se usual en pastas de impresión), sustancias que garantizan la durabilidad de estas preparaciones tales como, por ejemplo, agentes antimoho.

10

15

En general, las mezclas de colorantes según la invención están presentes como polvos colorantes con un contenido del 10 al 80% en peso, respecto del polvo colorante o la preparación, de una sal electrolítica, también denominada agente de ajuste. Estos polvos colorantes pueden contener, además, las sustancias tampón mencionadas en una cantidad total de hasta el 5% en peso, respecto del polvo colorante. Siempre que las mezclas de colorantes según la invención estén en solución acuosa, el contenido de colorante total en estas soluciones acuosas es de hasta aproximadamente el 50% en peso, como, por ejemplo, entre el 5 y el 50% en peso, en donde el contenido de sal electrolítica en estas soluciones acuosas es con preferencia inferior al 10% en peso, referido a la solución acuosa; las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias tampón mencionadas por lo general en una cantidad de hasta el 10% en peso, con preferencia, de hasta el 2% en peso.

20

25

Las mezclas de colorantes según la invención poseen valiosas propiedades técnicas de aplicación. Se usan para la coloración homogénea y la impresión de material con contenido de grupos hidroxilo y carbonamida, en especial para la coloración homogénea y la impresión de materiales de fibras poliamídicas naturales y sintéticas, así como en especial para la coloración tono sobre tono en un baño de mezclas de materiales de fibras poliamídicas naturales y sintéticas.

30

Los materiales con contenido de grupos carboxamida son, por ejemplo, poliamidas sintéticas y naturales, en especial en forma de fibras, por ejemplo, lana y otras pieles animales, seda, cuero, poliamida-6,6, poliamida-6, poliamida-11 y poliamida-4. Los materiales de fibras poliamídicas mencionados pueden estar presentes en las más diversas formas de procesamiento, por ejemplo, como fibra, hilo, tejido o tejido de punto, o también en forma de alfombras.

35

Los materiales con contenido de grupos hidroxilo son aquellos de origen natural o sintético como, por ejemplo, materiales de fibras celulósicas o sus productos regenerados y alcoholes polivinílicos. Los materiales de fibras celulósicas son preferentemente algodón, pero también otras fibras vegetales tales como linos, cáñamo, yute y fibras de ramio; las fibras celulósicas regeneradas son, por ejemplo, rayón y seda artificial de viscosa, así como fibras celulósicas químicamente modificadas tales como fibras celulósicas aminadas o fibras tal como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 96/37641 y WO 96/37642, así como en los documentos EP-A-0 538 785 y EP-A-0 692 559.

40

La presente invención se refiere así también al uso de las mezclas de colorantes según la invención para la coloración o la impresión de estos materiales o los procedimientos para la coloración o la impresión de tales materiales en formas de procedimiento usuales en sí, en las que se emplea una mezcla de colorantes según la invención como colorante. Con preferencia, se usan los materiales en forma de materiales fibrosos, en especial en forma de fibras textiles como tejidos o hilos, así como en forma de hebras o bobinas.

45

Las mezclas de colorantes según la invención se pueden aplicar y fijar sobre los sustratos mencionados, en especial sobre los materiales fibrosos mencionados, de acuerdo con las técnicas de aplicación conocidas para los colorantes hidrosolubles, en especial fibrorreactivos. Para ello, se puede recurrir a los procedimientos de tinción e impresión usuales descritos en la literatura y conocidos por el experto (ver, por ejemplo, H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredelung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt del Meno).

50

Los baños de tinción y pastas de impresión pueden contener, además de los colorantes de las fórmulas generales (1) y (2) y agua, otros aditivos. Los aditivos son, por ejemplo, humectantes, antiespumantes, niveladores y agentes que influyen sobre las propiedades del material textil tales como plastificantes, aditivos para equipamiento antillanas y agentes repelentes de suciedad, agua y aceite o agentes ablandadores de agua. En especial, las pastas para impresión también pueden contener espesantes naturales o sintéticos tales como, por ejemplo, alginatos y éteres de celulosa. En los baños de tinción y pastas para impresión, las cantidades de colorante pueden variar según la profundidad de color deseado en amplios límites. En general, los colorantes de las fórmulas generales (1) y (2) están presentes en cantidades de 0,01 al 15% en peso, en especial en cantidades del 0,1 al 10% en peso, referido al colorante o la pasta para impresión.

60

Con preferencia, las mezclas de colorantes según la invención se tiñen de acuerdo con el procedimiento de lixiviación. En este caso, se tiñe preferentemente a un valor de pH de 3 a 7, en especial de 4 a 6. La relación del baño puede seleccionarse dentro de un amplio rango y está, por ejemplo, entre 1:5 y 1:50, con preferencia, entre 1:5 y 1:30. Se

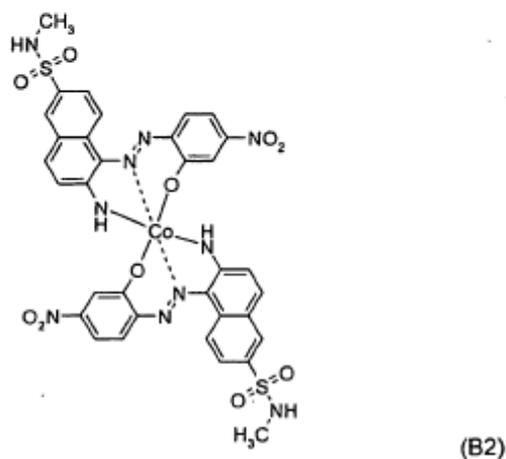
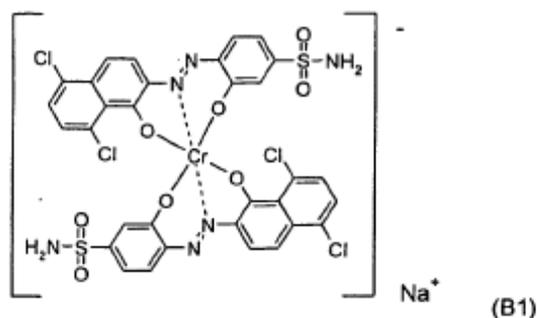
65

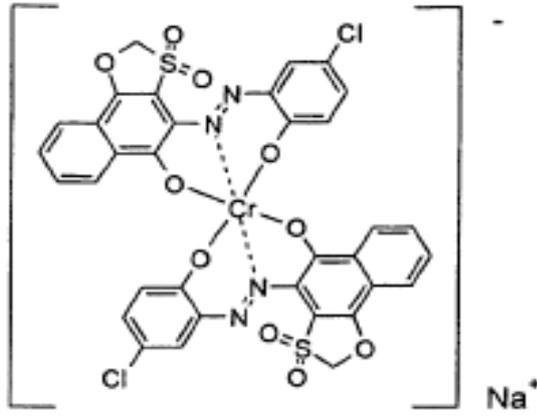
colorea, con preferencia, a temperaturas de 70 a 110 °C, en especial de 80 a 105 °C.

5 Para elevar la solidez a la humedad del material teñido, en un postratamiento se puede eliminar el colorante no fijado. Las mezclas de colorantes según la invención se caracterizan sobre los sustratos mencionados por una estructura homogénea de color, buen comportamiento de absorción y fijación y buena constante de matices y, además, por buenas resistencias, en especial buena resistencia al desgaste, la humedad, el desgaste con humedad y la luz. Es particularmente ventajosa la muy buena posibilidad de combinación de los colorantes mencionados.

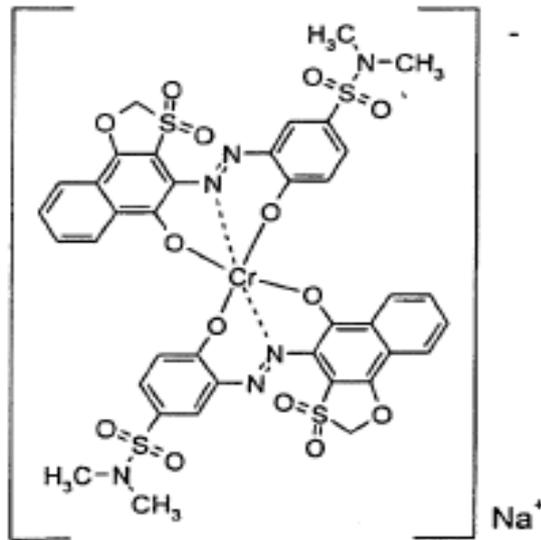
10 Las mezclas de colorantes rojas según la invención son apropiadas, más allá de ello, para coloraciones combinadas con colorantes ácidos o mezclas de colorantes ácidos de color azul o negro y/o amarillo a naranja para la coloración homogénea tono sobre tono o la impresión de materiales de fibras poliamídidas naturales o sintéticas.

15 En las coloraciones combinadas se prefieren usar como colorantes azules o negros, por ejemplo, los siguientes colorantes C.I. 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 correspondientes a las fórmulas (B1) a (B31) o mezclas de estos colorantes:

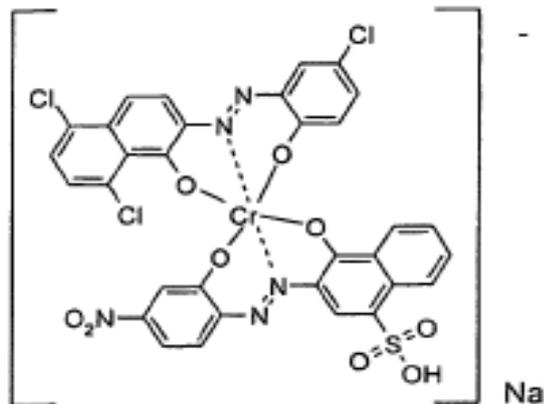




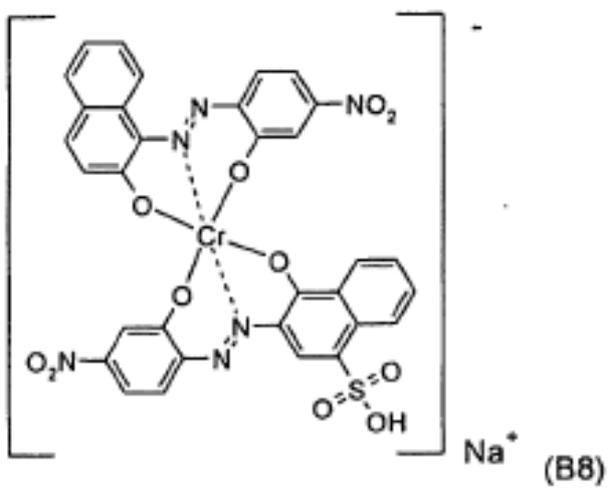
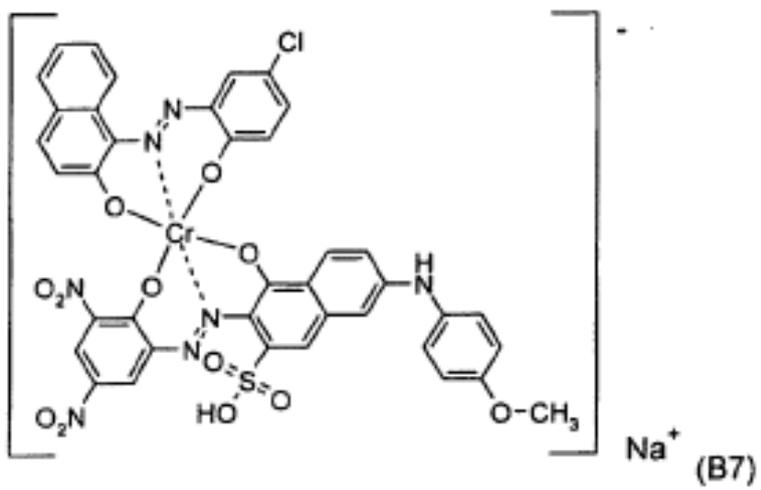
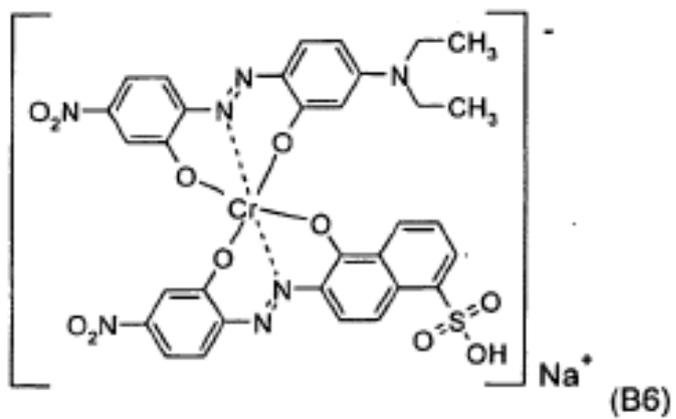
(B3)

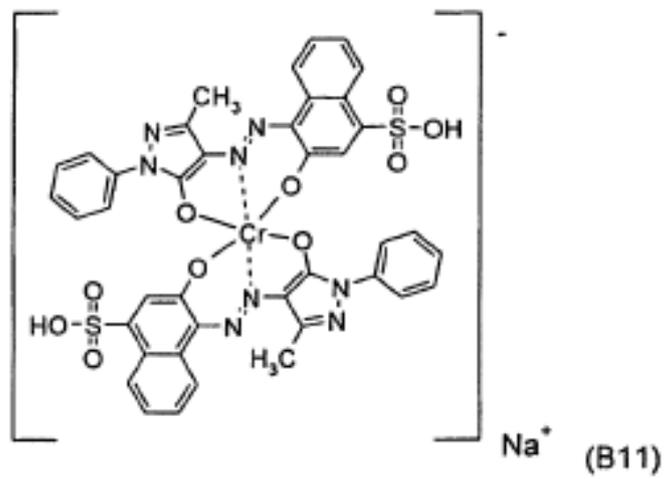
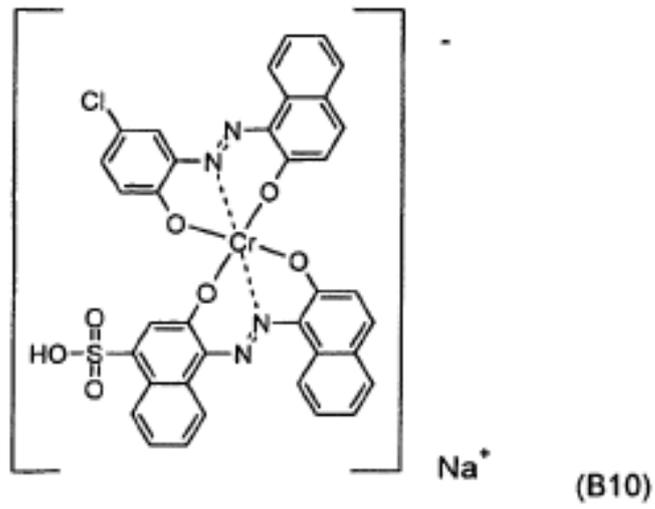
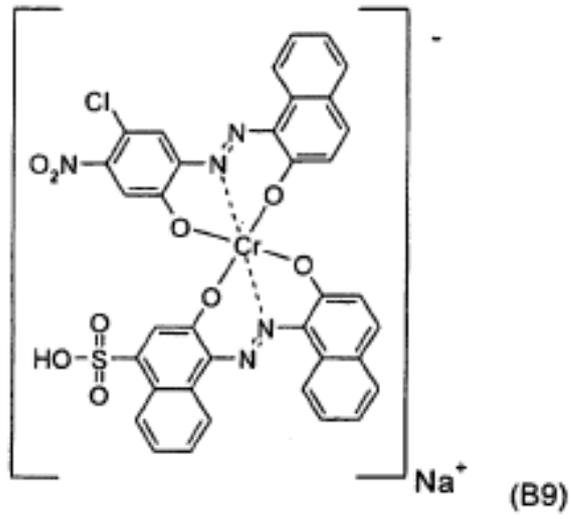


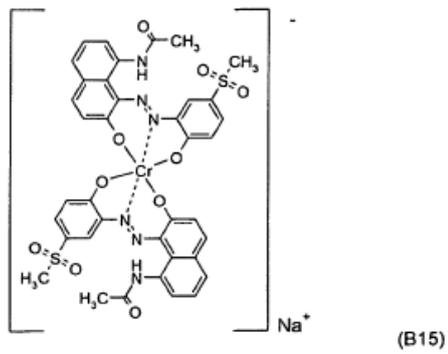
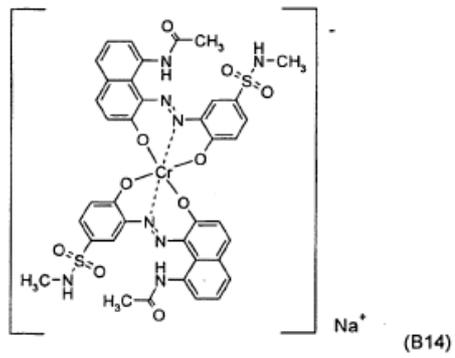
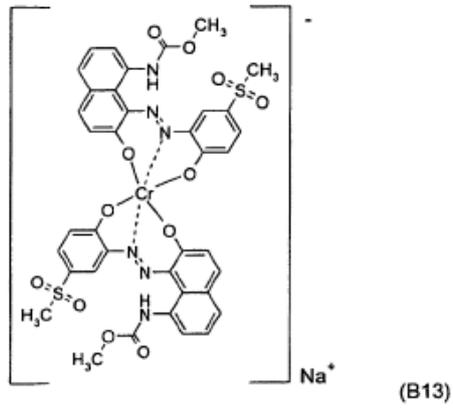
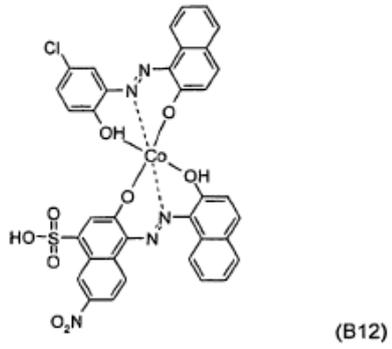
(B4)

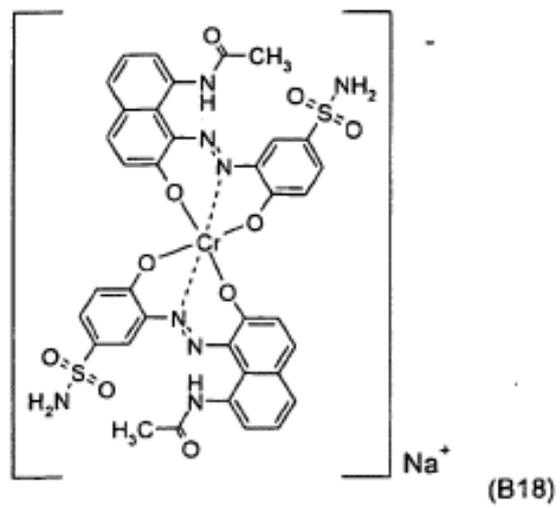
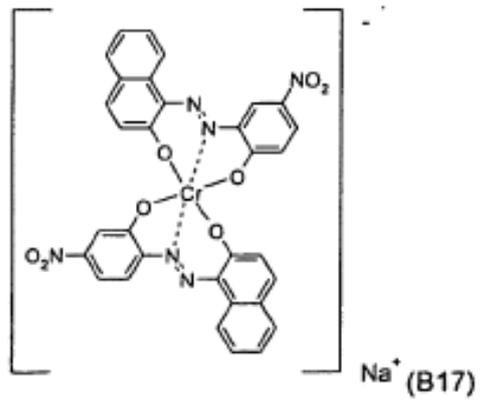
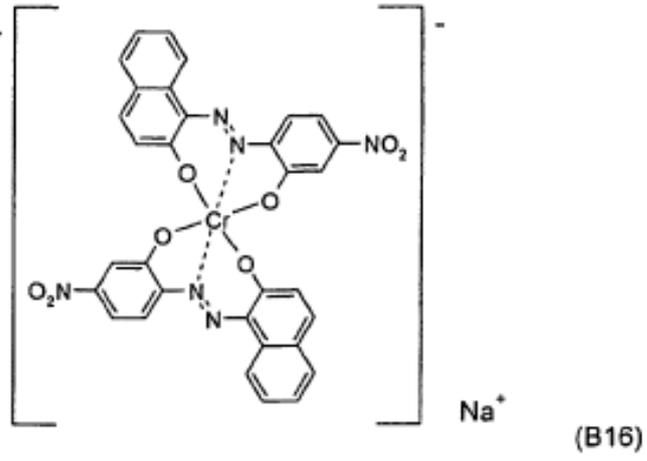


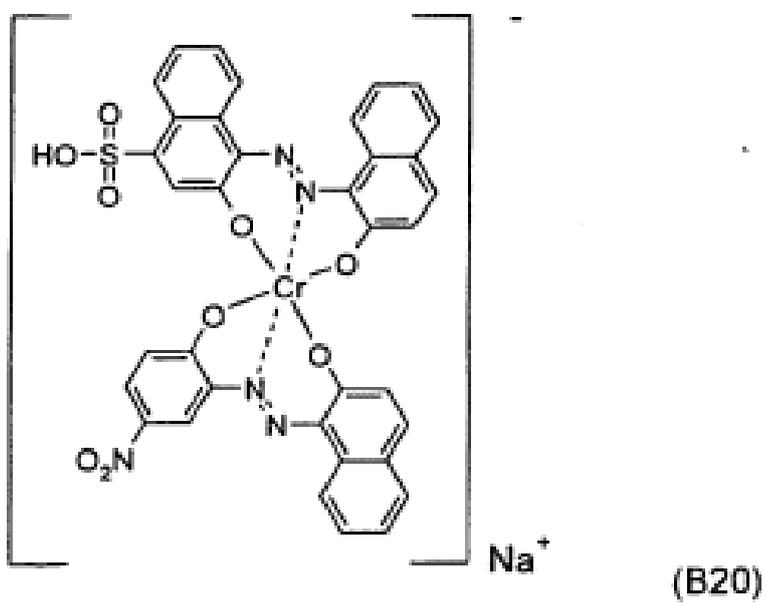
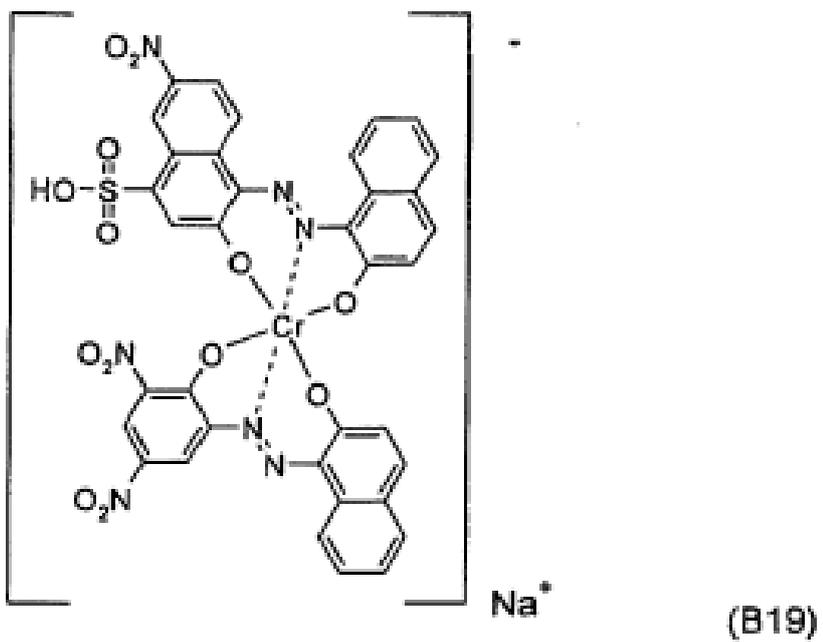
(B5)

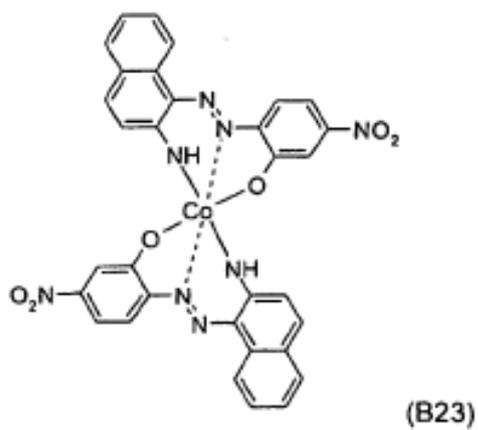
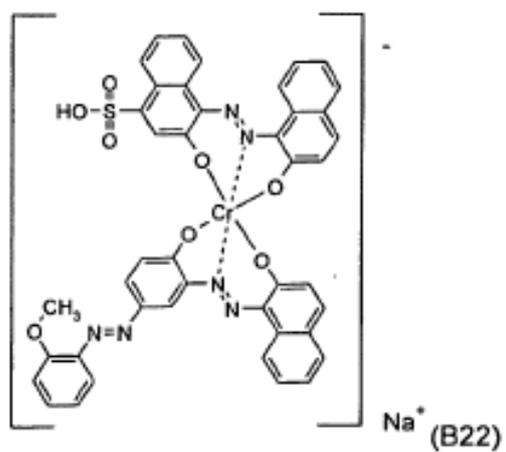
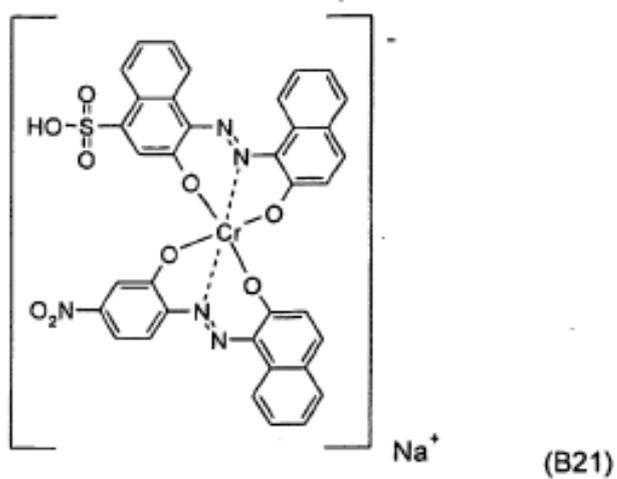


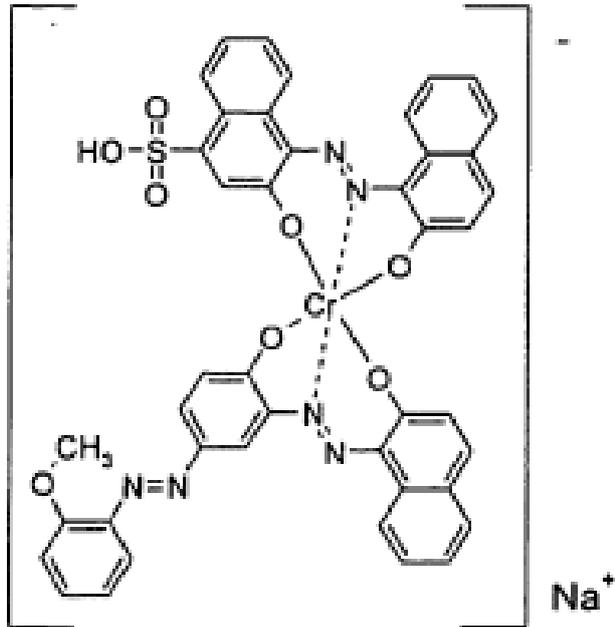




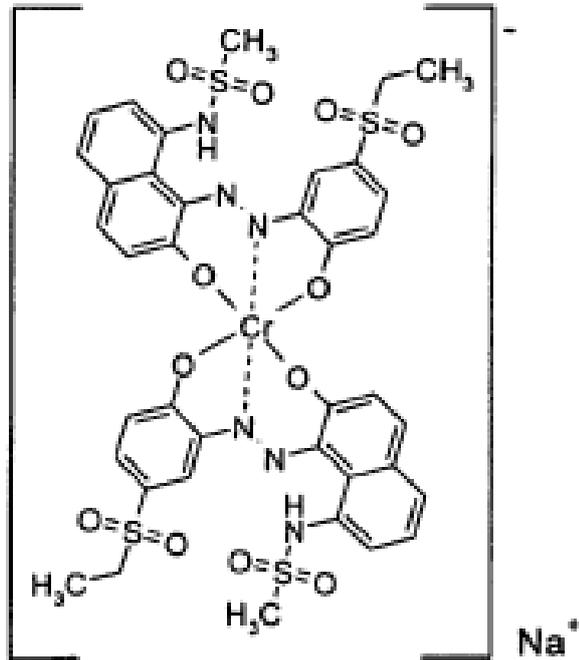




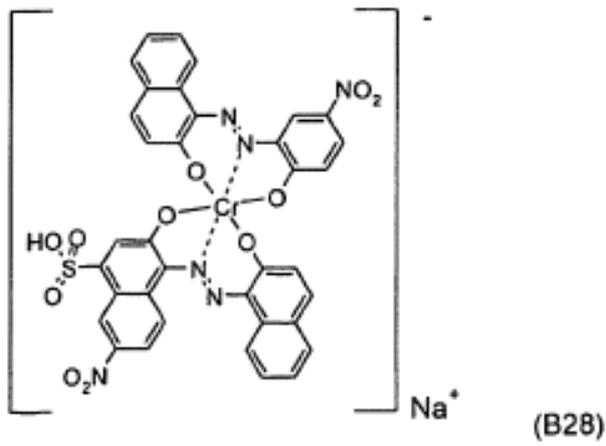
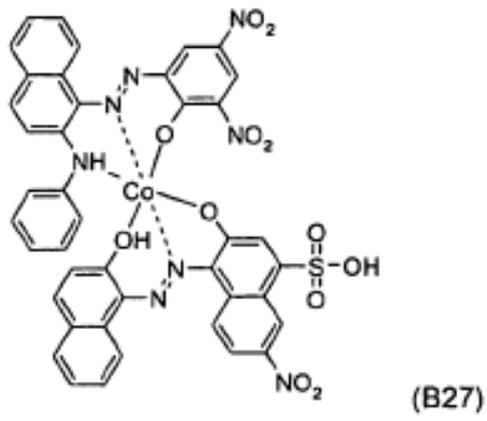
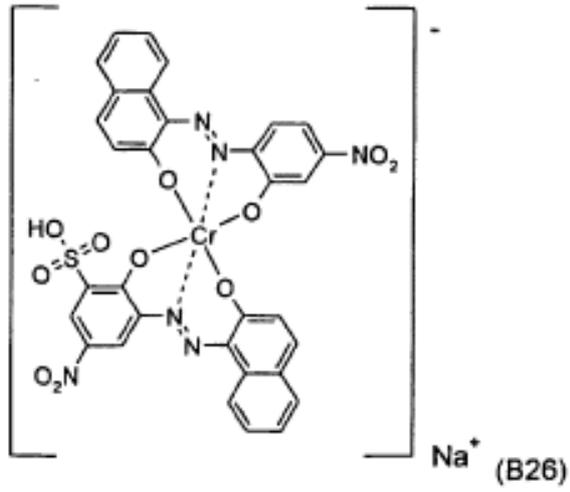


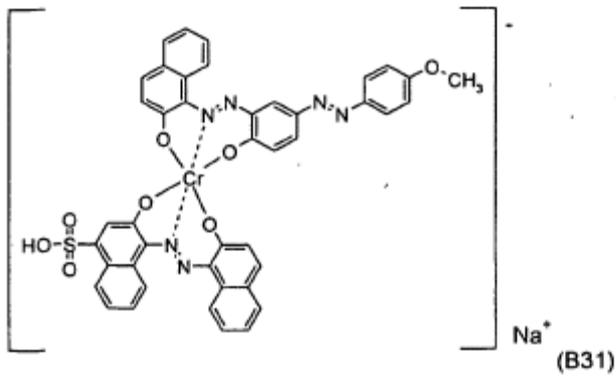
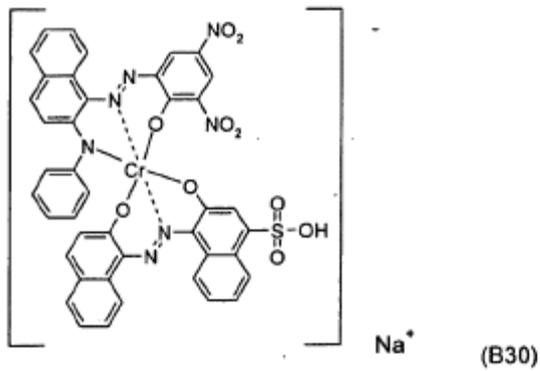
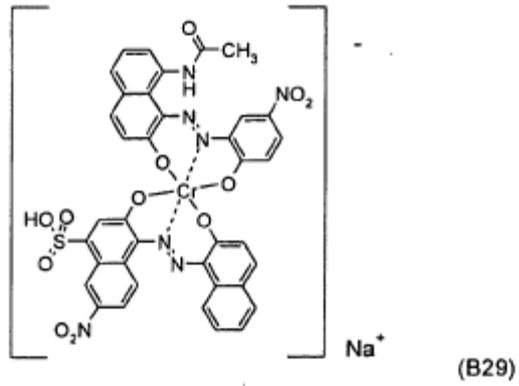


(B24)

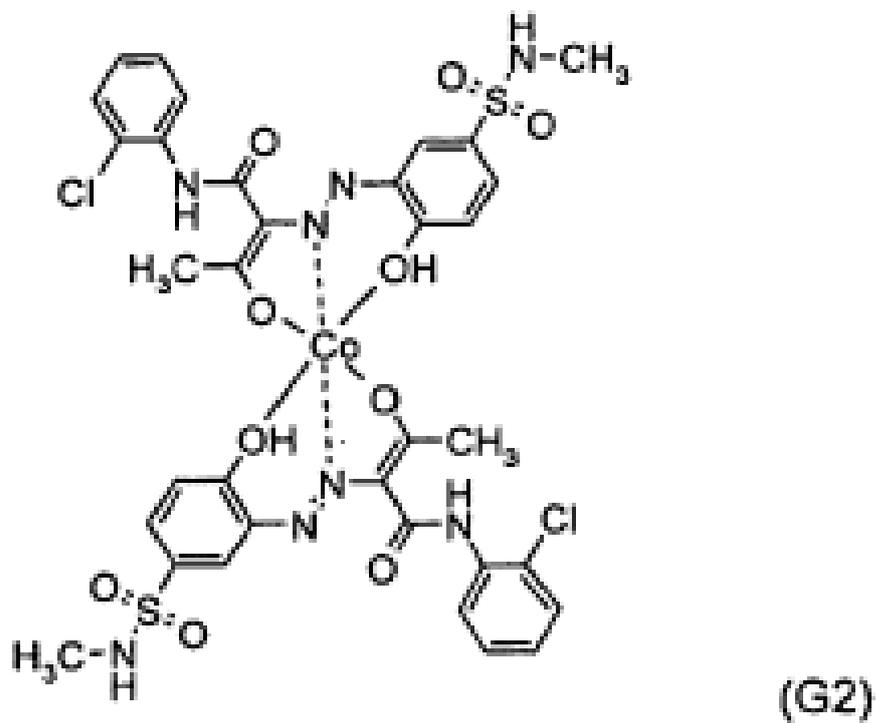
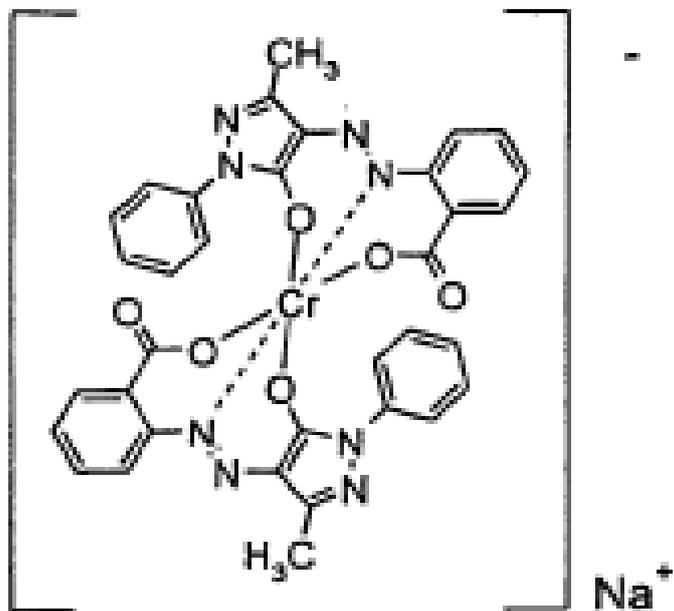


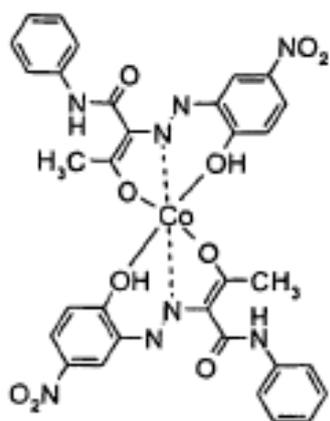
(B25)



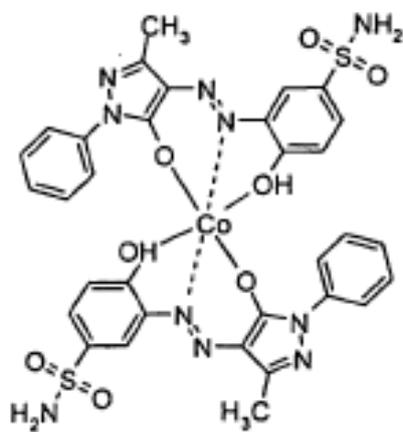


5 Los colorantes ácidos de color amarillo o naranja preferidos en las coloraciones combinadas con las mezclas de colorantes rojas según la invención son, por ejemplo, colorantes de las denominaciones C.I. Acid Yellow 059, 116, 119, 137, 151, 155, 177, 182, 220, 232, 235, Acid Orange 060, 080, 086, 088, 107, 108, 117, 130, 144, 154, 162, 166, 168 de acuerdo con las fórmulas (G1) a (G25) o mezclas de estos colorantes:

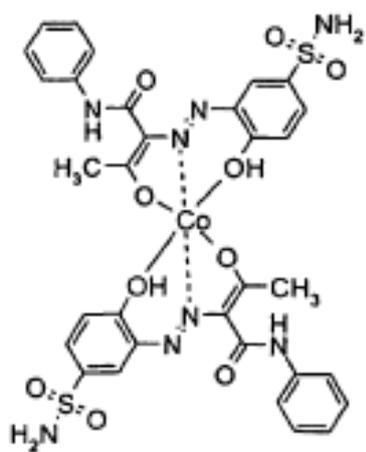




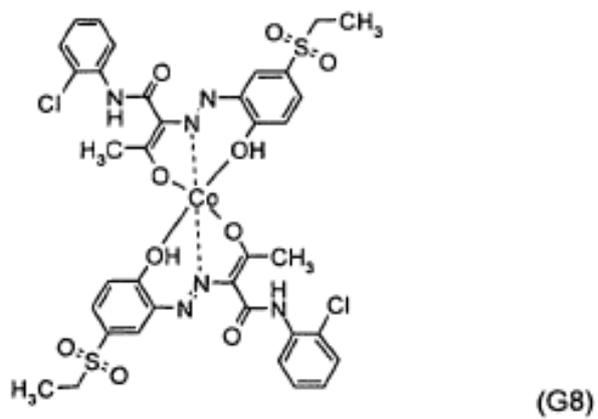
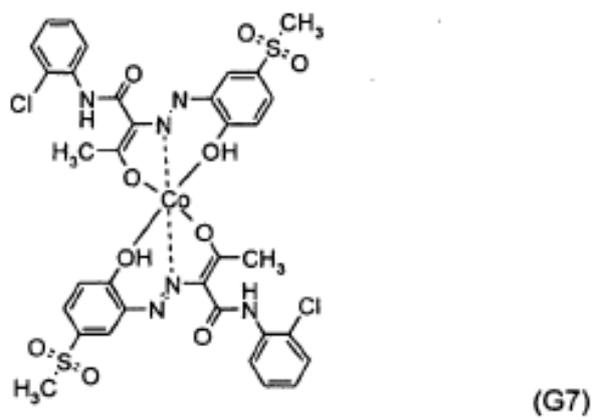
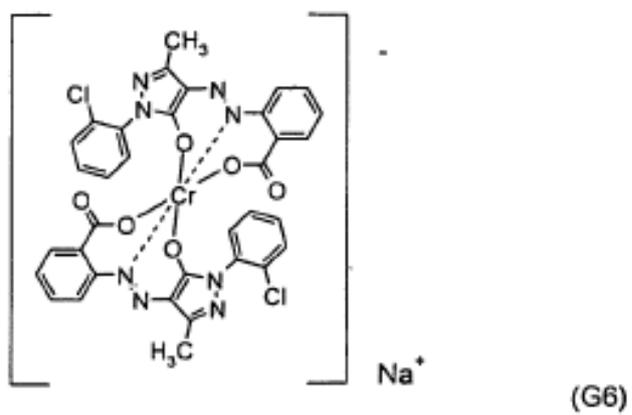
(G3)

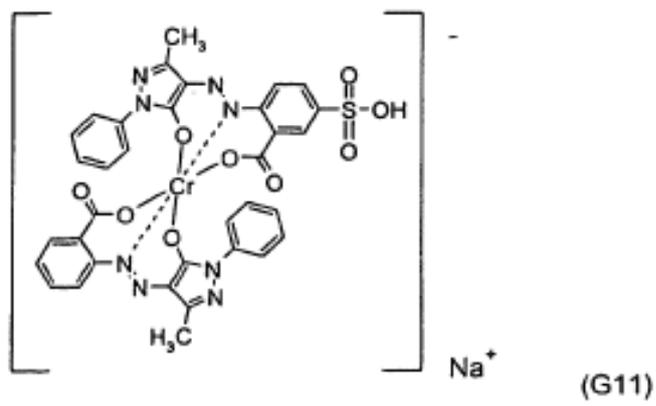
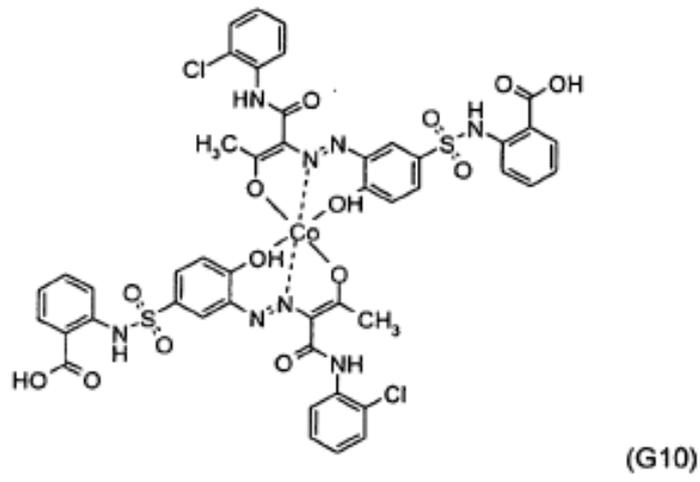
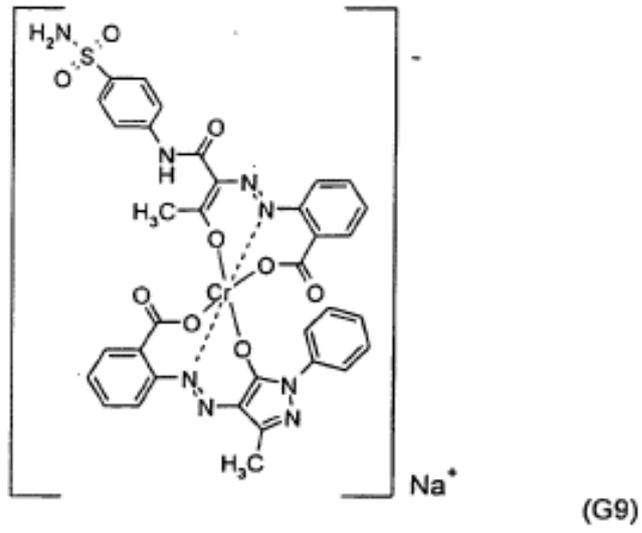


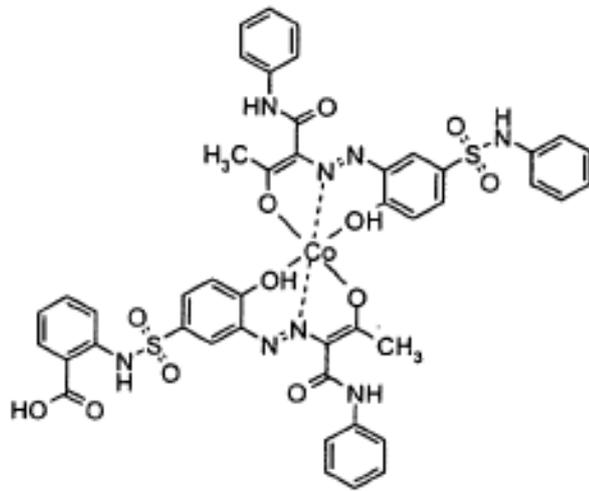
(G4)



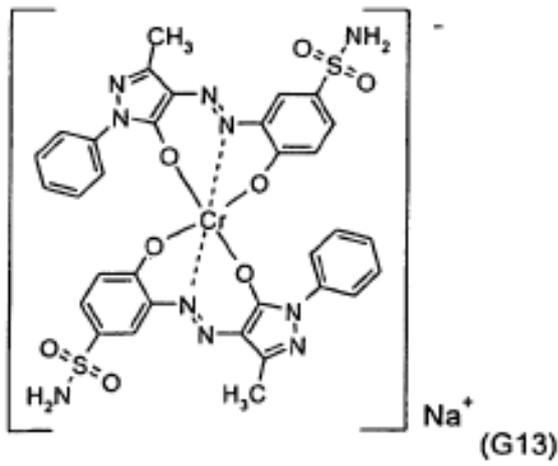
(G5)



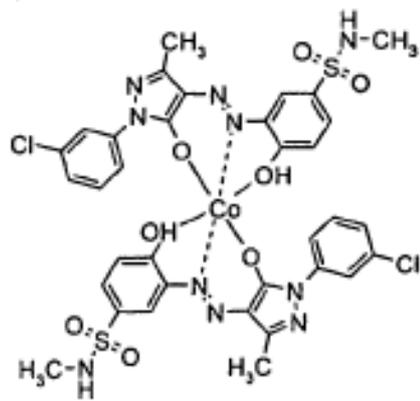




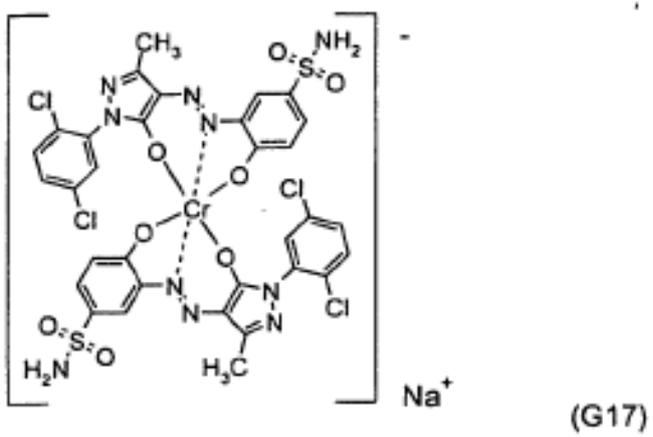
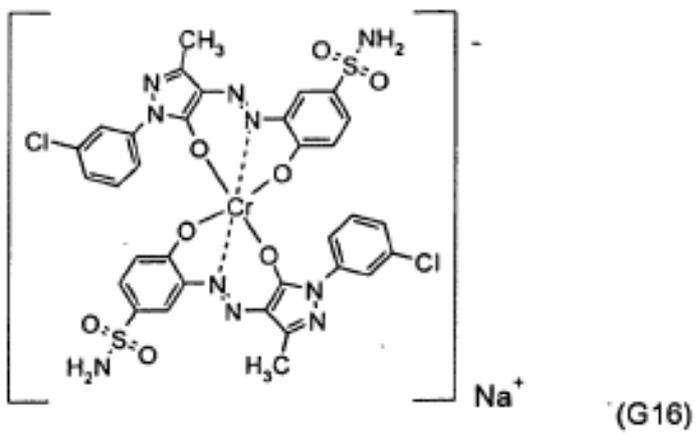
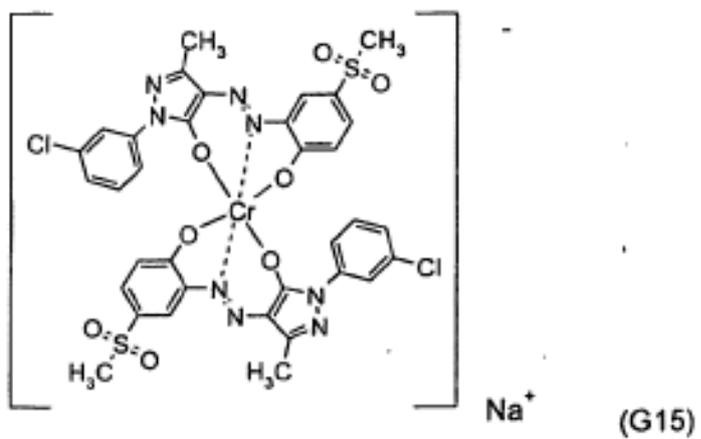
(G12)

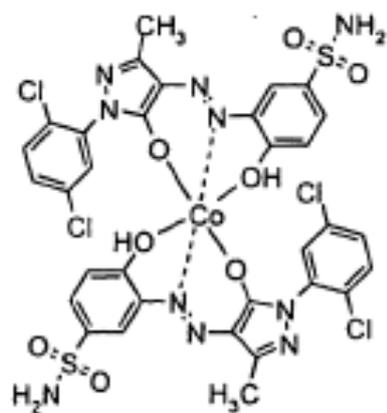


(G13)

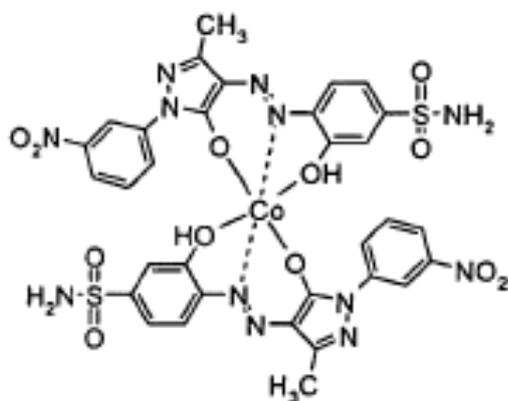


(G14)

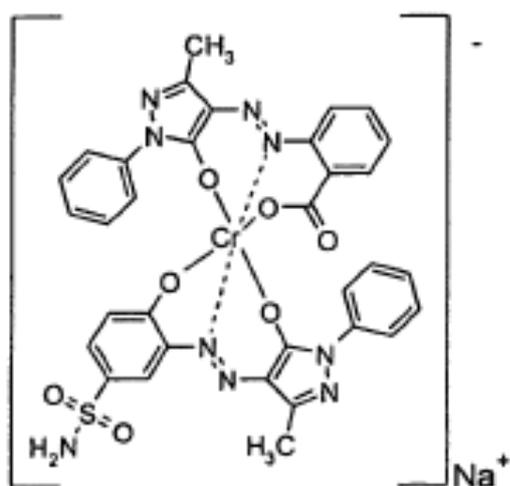




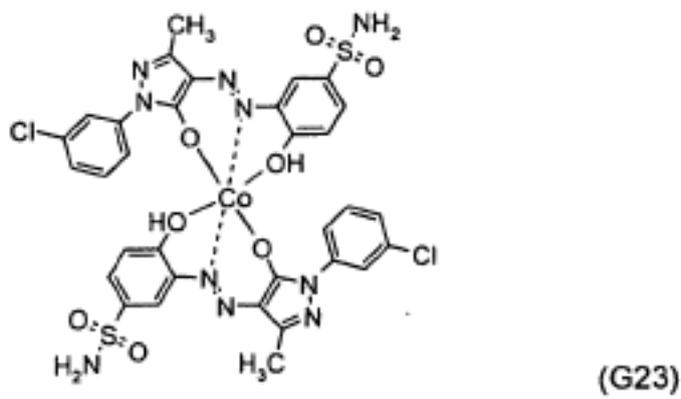
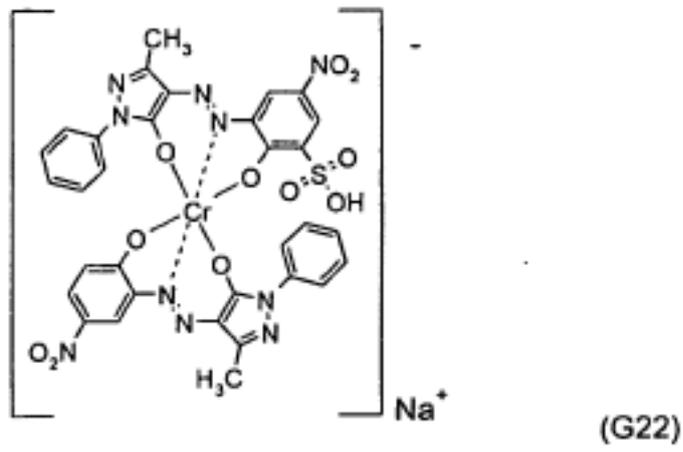
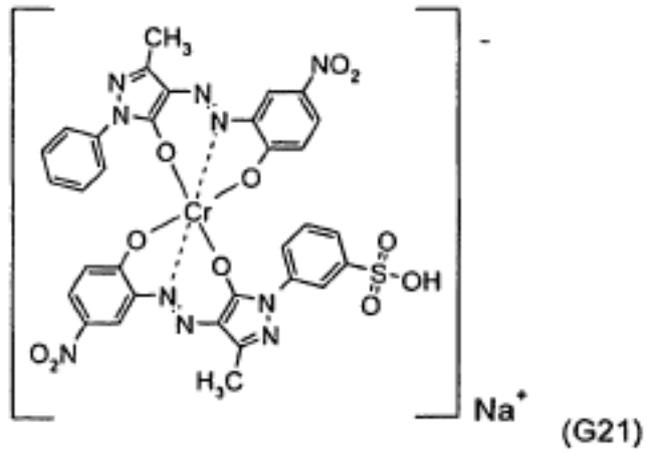
(G18)

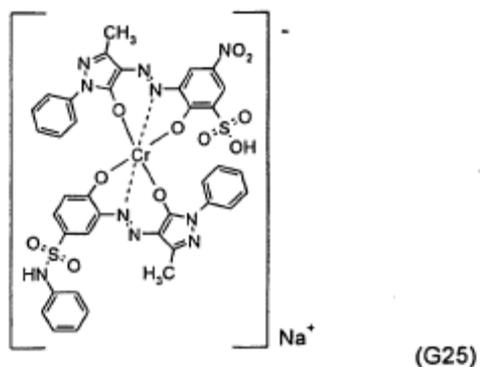
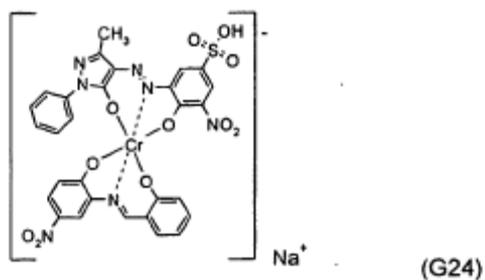


(G19)



(G20)





5 Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención. Las partes son partes en peso, los porcentajes representan porcentajes en peso siempre que no se indique otra cosa. Las partes en peso se refieren a partes en volumen como kilogramo a litro. Los compuestos descritos en los ejemplos según la fórmula se preparan con preferencia en forma de sus sales de sodio o de potasio y se aíslan y se usan para tinción.

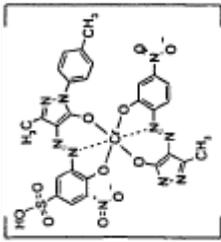
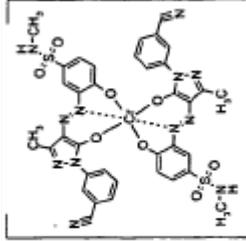
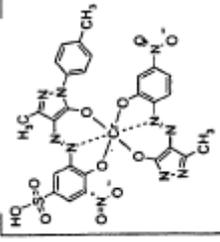
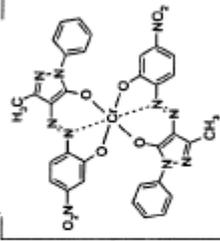
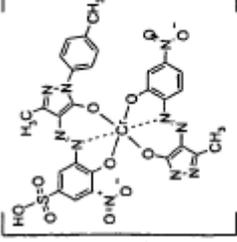
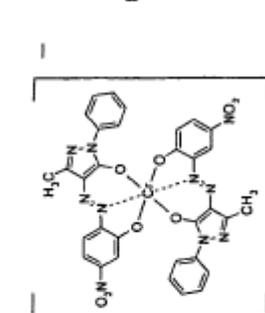
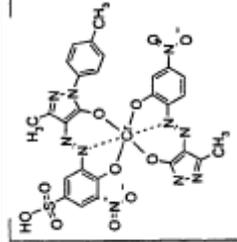
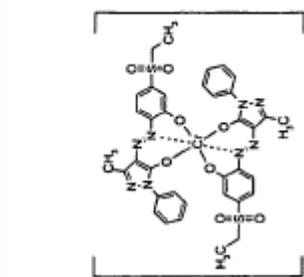
Ejemplo de preparación 1

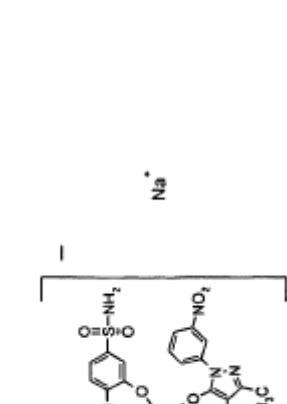
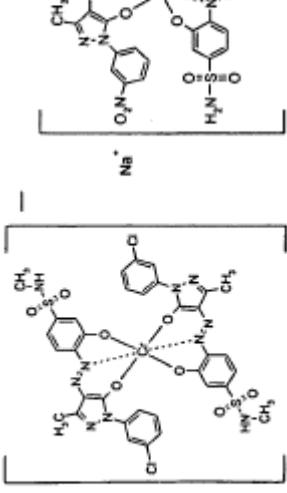
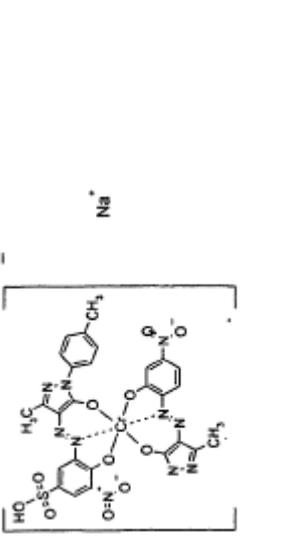
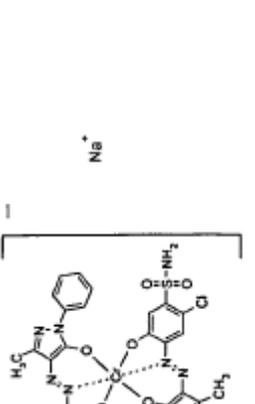
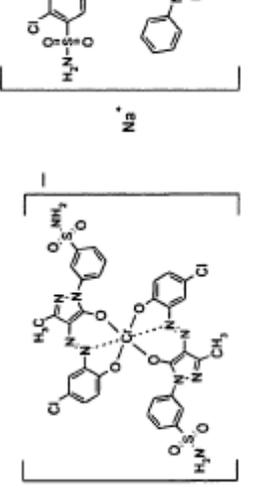
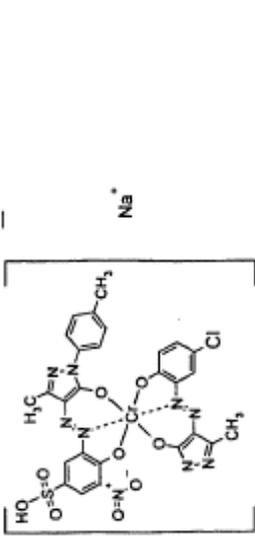
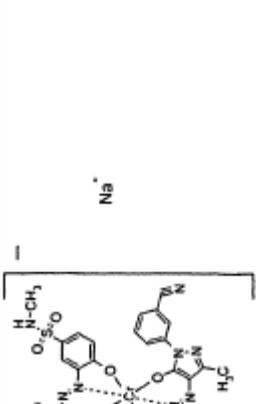
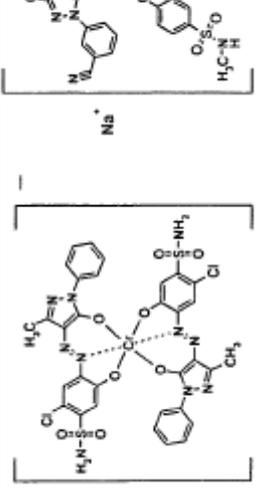
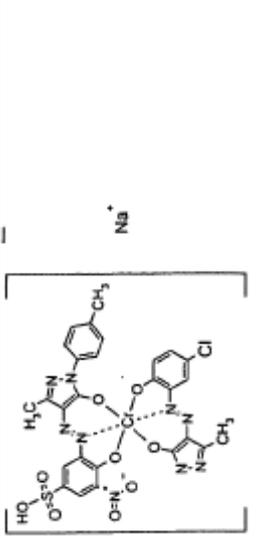
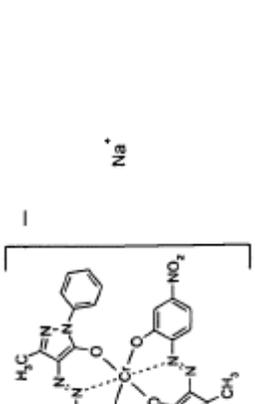
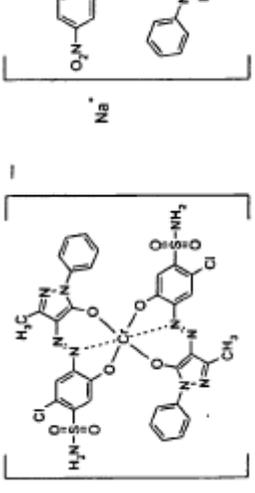
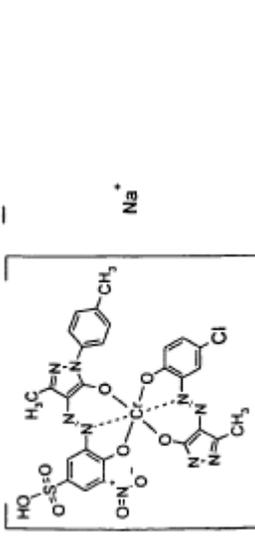
10 Para preparar una mezcla colorante roja según la invención que contiene 60 partes de un colorante de la fórmula (1b-1), 10 partes de un colorante de la fórmula (2a-1) y 30 partes de un colorante de la fórmula (2b-1), se procesan 60 partes del colorante de la fórmula (1b-1) en forma de su sal de sodio con 30 partes del colorante de la fórmula (2a-1) en forma de su sal de sodio y 10 partes del colorante de la fórmula (2b-1) en forma de su sal de sodio en un mezclador usual en el mercado para formar una mezcla homogénea, denominada a continuación mezcla colorante 1.

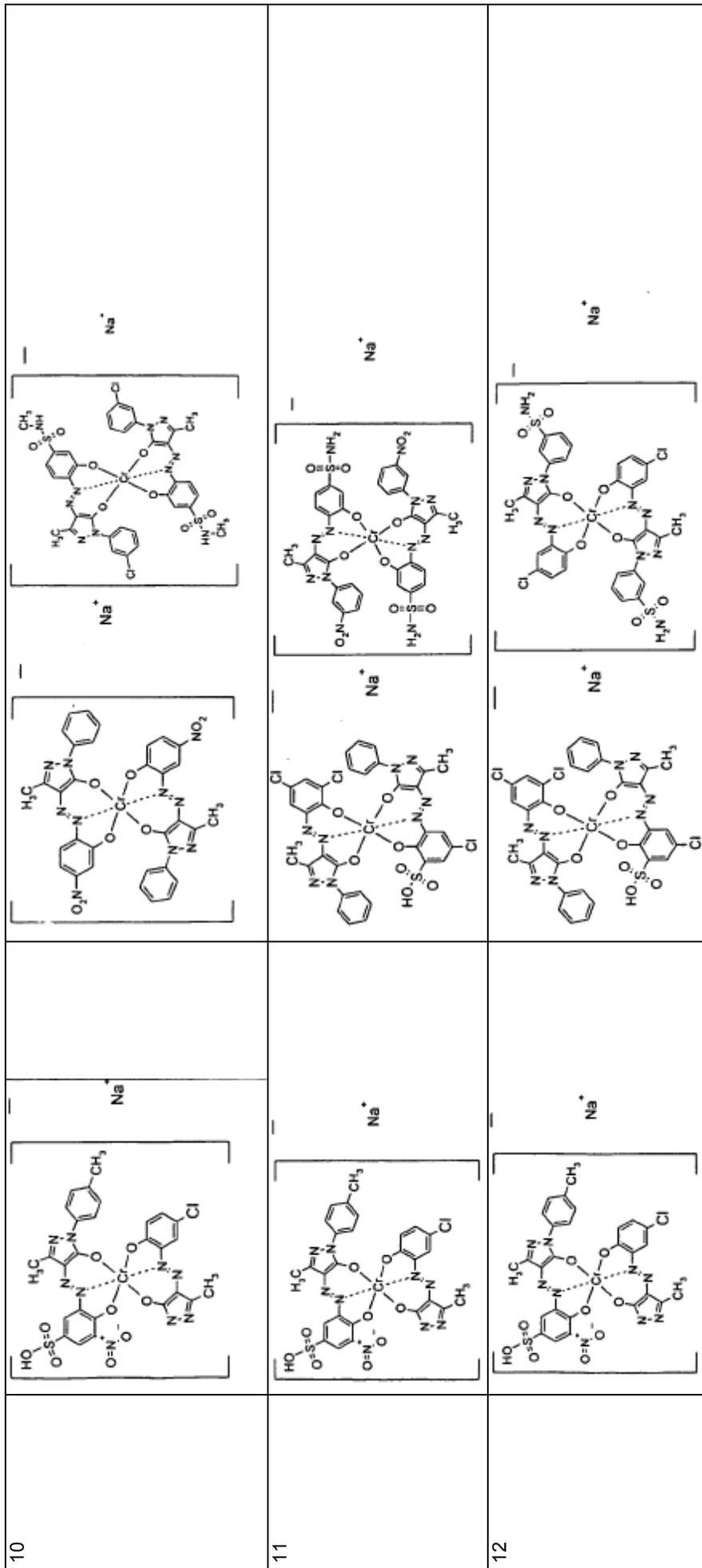
15 Ejemplos 2 – 17

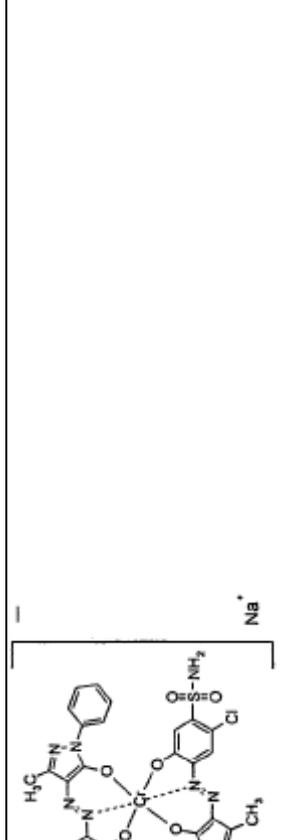
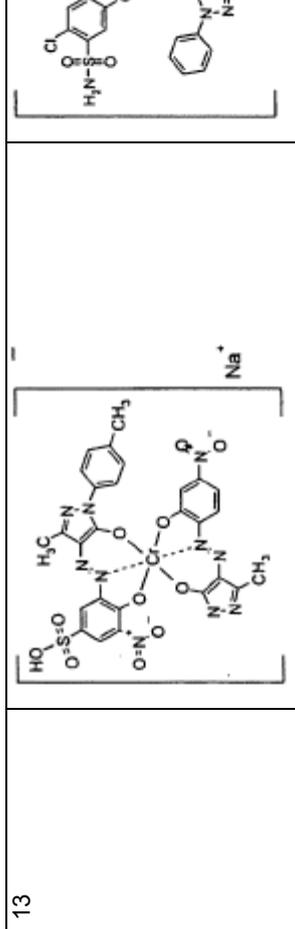
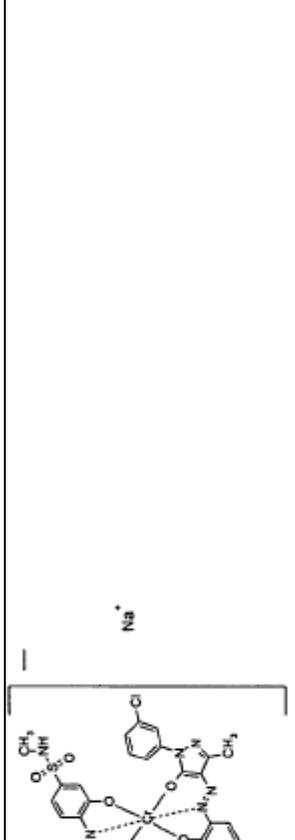
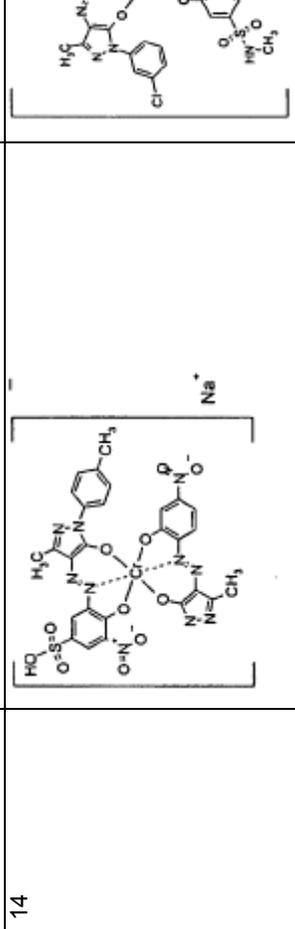
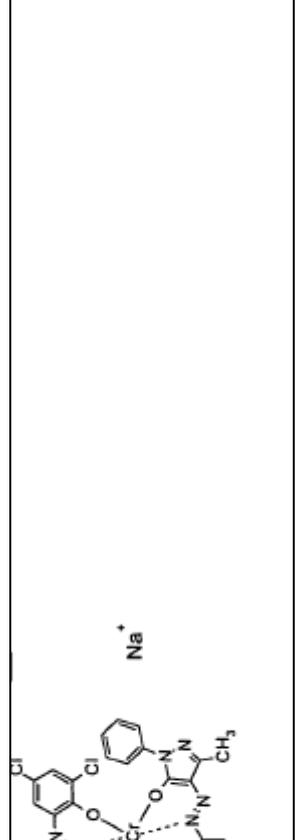
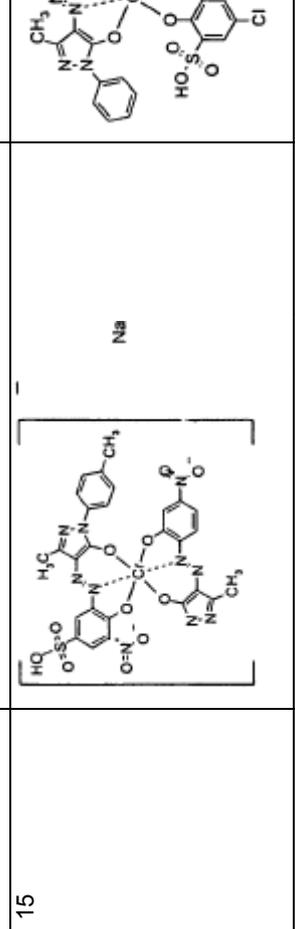
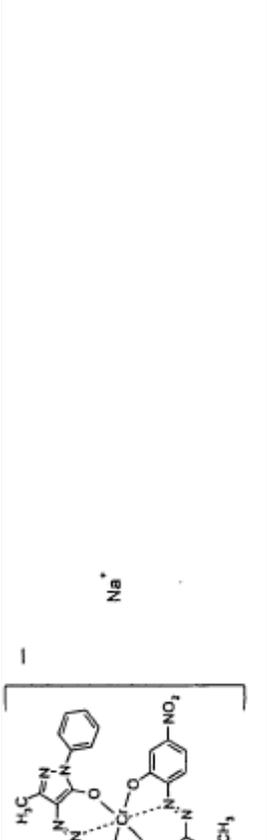
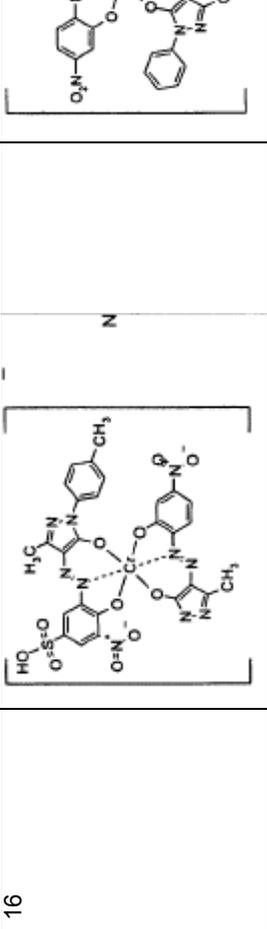
La preparación de los ejemplos 2 – 17 según la invención se realiza análogamente al Ejemplo de preparación 1 con los siguientes componentes:

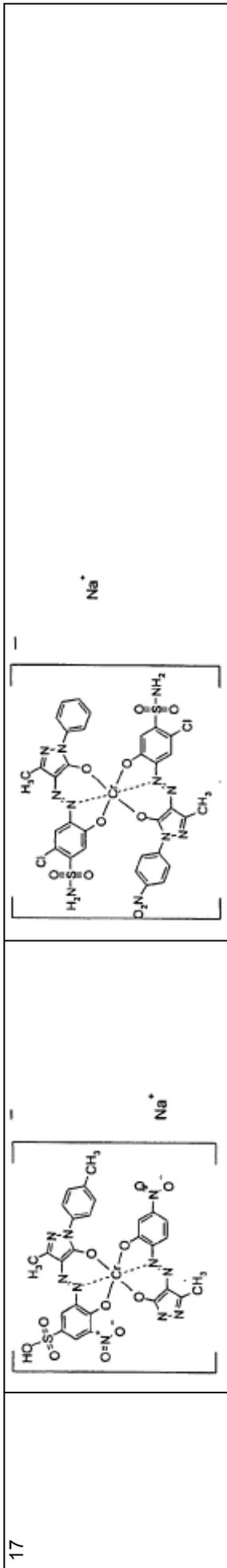
20

Ejemplo	Colorante de la fórmula general 1	Colorante de la fórmula general 2
2	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>
3	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>
4	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>
5	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>

6	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	
7	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	
8	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	
9	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	 <p style="text-align: center;">Na^+</p>	



13		
14		
15		
16		



Ejemplo de tinción 1

Se disuelve 1 parte de la mezcla colorante 1 de acuerdo con el ejemplo de preparación 1 en 2000 partes de agua y se añaden 5 partes de sulfato de sodio, 1 parte de un auxiliar de nivelación (a base de un producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno), así como 5 partes de acetato de sodio. Luego se regula el pH con ácido acético (al 80%) a un valor de 4,5. El baño de tinción se calienta durante 10 min hasta 50 °C y luego se añaden 100 partes de un tejido de lana. Se calienta en un lapso de 50 min a una temperatura de 100 °C y se tiñe durante 60 min a esta temperatura. Luego se deja enfriar hasta 90 °C y se retira el colorante. El tejido de lana se lava con agua caliente y fría, luego se centrifuga y se seca. Se obtiene una coloración roja con buena resistencia a la luz y la humedad, así como buen nivel de fibras.

Ejemplo de tinción 2

Se disuelve 1 parte de la mezcla colorante de acuerdo con el ejemplo de preparación 1 en 2000 partes de agua y se añaden 1 parte de un auxiliar de nivelación (a base de un producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno), así como 5 partes de acetato de sodio. Luego se regula el pH con ácido acético (al 80%) a un valor de 5. El baño de tinción se calienta durante 10 min hasta 50 °C y luego se añaden 100 partes de un tejido PA. Se calienta en un lapso de 50 min a una temperatura de 110 °C y se tiñe durante 60 min a esta temperatura. Luego se deja enfriar hasta 60 °C y se retira el colorante. El tejido PA se lava con agua caliente y fría, se saponifica y luego se centrifuga y se seca.

Se obtiene una coloración roja con buena resistencia a la luz y la humedad, así como buen nivel de fibras.

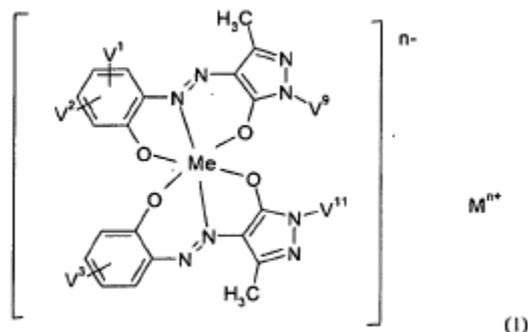
De acuerdo con los ejemplos de tinción 1 y 2, se colorean también todas las mezclas de colorantes según los ejemplos de preparación 2 – 17.

Se puede extraer otros ejemplos de tinción para coloraciones combinadas para lograr distintos tonos de color de los siguientes ejemplos de la tabla. Se pueden obtener coloraciones más oscuras o más claras usando correspondientemente mayores o menores cantidades de colorante.

Ejemplo de tinción	Partes	Tono
3	0,05 mezcla colorante 1 de color rojo 0,35 colorante azul de la fórmula (B8) 0,60 colorante amarillo de la fórmula (G2)	verde
4	0,45 mezcla colorante 1 de color rojo 0,55 mezcla equimolar amarilla de los colorantes de las fórmulas (G2) y (G10)	naranja
5	0,55 mezcla colorante 1 de color rojo 0,45 colorante azul de la fórmula (B8)	violeta
6	0,40 mezcla colorante 1 de color rojo 0,30 mezcla equimolar azul de los colorantes de las fórmulas (B8) y (B28) 0,30 mezcla equimolar amarilla de los colorantes de las fórmulas (G2) y (G10)	marrón

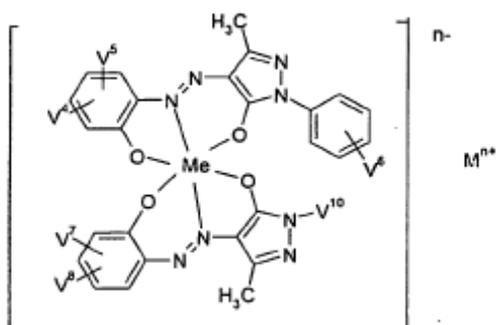
REIVINDICACIONES

1. Mezclas de colorantes que contienen uno o varios colorantes de la fórmula general (1)



5

y al menos un colorante de la fórmula general (2)



10

en donde

Me es Cr⁽³⁺⁾ o Co⁽²⁺⁾,

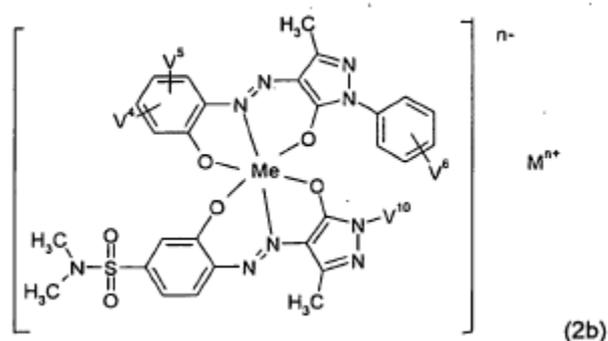
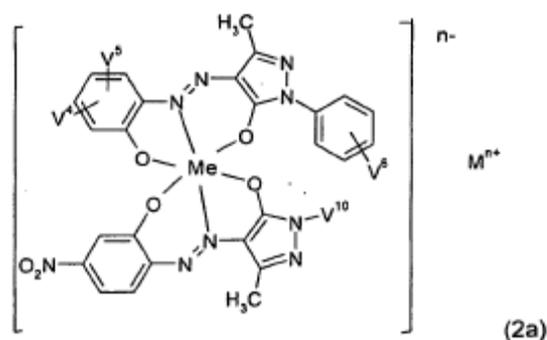
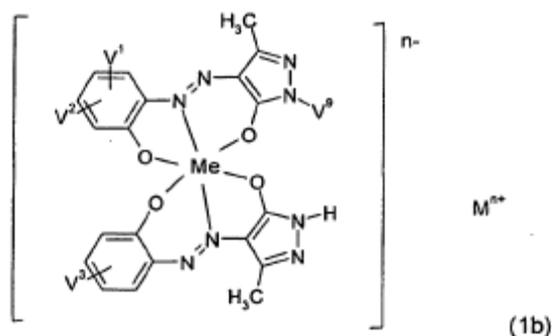
15 M es hidrógeno, un metal alcalino, tales como sodio, potasio o litio, o el equivalente de un metal alcalinotérreo, como calcio, con preferencia hidrógeno y en especial sodio, potasio o litio;

n es 1 ó 2;

V¹ a V⁸ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄-sulfonilo, alcoxi C₁-C₄, halógeno, nitro, sulfo, sulfamoilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-dialquil C₁-C₄-sulfamoilo, N-alcoxi C₁-C₂-alquil-C₁-C₂-sulfamoilo, con preferencia, nitro, sulfo y dimetilsulfamoilo,

20 V⁹ y V¹⁰ son, de modo independiente entre sí, fenilo, alquil C₁-C₄-fenilo, nitrofenilo, sulfofenilo, N-alquil C₁-C₄-sulfamoilfenilo, halogenfenilo, cianofenilo, con preferencia, fenilo y alquil C₁-C₄-fenilo, sulfamoilfenilo; y V¹¹ es hidrógeno.

25 2. Mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen al menos un colorante de la fórmula general (1b), al menos un colorante de la fórmula general (2a) y al menos un colorante de la fórmula general (2b)



5 en donde V^1 a V^6 y V^9 a V^{10} tienen el significado mencionado en la reivindicación 1.

3. Mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen colorantes de la fórmula general (1) y colorantes de la fórmula general (2) en una relación molar del o de los colorantes (1) y del o de los colorantes (2) de 95 : 5 a 5 : 95.

10

4. Mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen colorantes de la fórmula general (1) y colorantes de la fórmula general (2) en una relación molar del o de los colorantes (1) y del o de los colorantes (2) de 80 : 20 a 40 : 60.

15

5. Procedimiento para preparar mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 por mezclado mecánico de los distintos colorantes, ya sea en forma de sus polvos o granulados colorantes o su solución de síntesis o de soluciones acuosas de los distintos colorantes.

20

6. Preparaciones de colorantes que contienen mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 para teñir e imprimir material con contenido de grupos hidroxilo y carbonamida.

7. Uso de las mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 para la coloración y la impresión homogéneas de materiales de fibras poliamídicas naturales o sintéticas.

25

8. Uso de las mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 para la coloración tono sobre tono en un baño de mezclas de materiales de fibras poliamídicas naturales y sintéticas.

9. Uso de las mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 en coloraciones combinadas con colorantes ácidos de color azul o negro, así como colorantes ácidos de color amarillo o naranja.
- 5 10. Uso de las mezclas de colorantes de acuerdo con la reivindicación 1 en combinación con al menos uno de los siguientes colorantes C. I. 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.