



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 34 115 T2** 2007.03.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 084 196 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 34 115.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB99/00951**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 919 492.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/063005**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.05.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09B 62/245** (2006.01)

C09B 62/085 (2006.01)

C09B 62/09 (2006.01)

C09B 62/45 (2006.01)

C09B 43/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9811548 30.05.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, PT

(73) Patentinhaber:

Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG

(72) Erfinder:

NUSSER, Rainer, D-79395 Neuenburg, DE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **MONO- UND DISAZOREAKTIVFARBSTOFFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

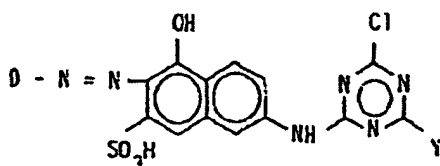
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Farbstoffe für cellulosehaltige Materialien, insbesondere faserreaktive Monoazofarbstoffe der Phenylazonaphthalinreihe und entsprechende Direktfarbstoffe, die sich für das Färben von Papier, Baumwolle und ähnlichen Textilmaterialien eignen.

[0002] Faserreaktive Farbstoffe der Phenylazonaphthalinreihe sind bekannt. Farbstoffe dieser Reihe sind wasserlöslich und zeigen die als faserreaktive Farbstoffe zum Färben von Textilmaterialien aus Wolle und natürlicher oder regenerierter Cellulose erforderliche Echtheit gegenüber Licht, Feuchtigkeit und oxidativen Einflüssen.

[0003] Aus US 5,654,410 sind faserreaktive Monoazoverbindungen bekannt, die in freier Säure- oder Salzform oder deren Mischform vorliegen und sich für das Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten eignen, wie zum Beispiel Leder und Fasermaterial, enthaltend natürliche oder synthetische Polyamide oder natürliche oder regenerierte Cellulose; ganz besonders bevorzugt als Substrat ist ein Baumwolle enthaltendes Textilmaterial.

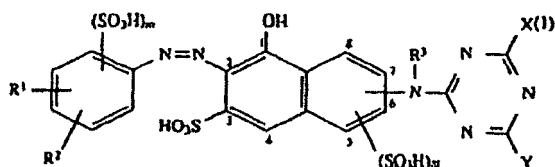
[0004] Aus DE 3 332 212 sind Monoazoverbindungen bekannt, die in Form der freien Säure der nachstehenden Formel



entsprechen.

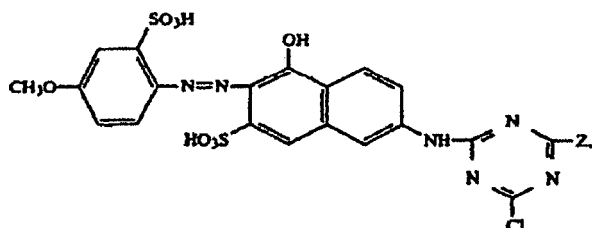
[0005] Hergestellt werden sie auf herkömmliche Art und Weise durch Kupplungs- und Kondensationsreaktionen in beliebiger Reihenfolge. Die Verbindungen eignen sich als Reaktivfarbstoffe für das Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

[0006] WO 9422961 betrifft organische Verbindungen gemäss nachstehender Formel



die sich als Reaktivfarbstoffe eignen, sowie deren Herstellung und Verwendung.

[0007] EP 0 426 618 betrifft Reaktivfarbstoffe nachstehender Formel



die sich zur Herstellung von dunkelscharlachroten Färbungen und Drucken auf Cellulosefasern eignen.

[0008] JP 60 086169 betrifft einen Farbstoff für das Färben von Cellulosefasern wie Baumwolle, Reyon, Flachs usw. oder eine Mischung von Polyesterfaser und Baumwolle in orangeroter Farbe mit ausgezeichneter Echtheit gegenüber Feuchtigkeit, Chlorwasser, Licht, Sonnenlicht und Schweiß.

[0009] JP 07 247440 betrifft eine Mischung, mit der man Cellulosefasermaterial mit ausgezeichneter Nass-echtheit schwarz färben kann, indem man einen Mischfarbstoff mit einer gegebenen Menge eines spezifischen Orangefarbstoffs auf Monoazobasis gezielt vermischt.

T. OMURA ET AL.: "Design of Chlorine-fast Reactive Dyes" DYES AND PIGMENTS, Bd. 20, 1992, Seiten

227–246, England, betrifft Untersuchungen an chlorechten Monoazofarbstoffen.

S.A. AMIN ET AL.: "Relation between the Rotproofing Properties and Chemical Structure of some Reactive Compounds and their Chromophoric Derivatives" NATIONAL RESEARCH CENTRE, Bd. 45, Heft 1, Januar 1975 (1975-01), Seiten 67–75, Kairo, Ägypten, erörtert die Beziehung zwischen den fäulnisbeständigen Eigenschaften und der chemischen Struktur einiger reaktiver Verbindungen und deren chromophorer Derivate.

V.R. NAIK; K.R. DESAI: "Synthesis of 1-naphtol-2-(3'-sulphophenylazo)..." PROC. NAT. ACAD. SCI. INDIA, Bd. 62, Heft 3, 1992, Seiten 373–376, Indien, betrifft die Synthese von 1-Naphtol-2-(3'-sulphophenylazo)-Derivaten und deren Verwendung zum Färben von Viskose, Wolle und Seide.

H.J. VASHI; K.R. DESAI: "Synthesis and dyeing properties of 1,4-bis(N-[6-(2-arylazo-1-hydroxy-3-sodiumsulphonatonaphth-6-ylamino)-2-chloro-s-triazin-6-yl])phenylenediamine" INDIAN JOURNAL OF FIBRE AND TEXTILE RESEARCH, Bd. 20, Heft 4, Dezember 1995 (1995-12), Seiten 218–221, Indien, betrifft bifunktionelle phenylendiaminverbrückte Reaktivfarbstoffe zum Färben von Viskose, Wolle, Reyon und Seide.

I. SEBE ET AL.: "Monochlorotriazinic reactive disazo dyes" REVUE ROMAINE DE CHIMIE, Bd. 42, Heft 5, Mai 1997 (1997-05), Seiten 407–412, Bukarest, Rumänien, betrifft bifunktionelle phenylendiaminverbrückte Reaktivfarbstoffe.

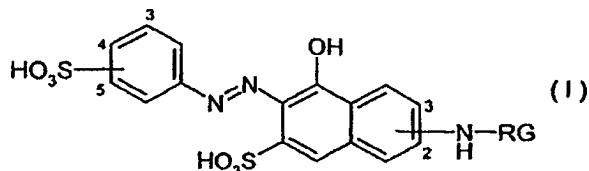
DALAL ET AL.: "Bifunctional dyes derived from 1-naphtol-7-amino-3-sulphonic acid containing two reactive monochloro-triazine systems" JOURNAL OF INDIAN COUNCIL OF CHEMISTS, Bd. 11, Heft 2, 1995, Seiten 15–19, England, betrifft bifunktionelle phenylendiaminverbrückte Reaktivfarbstoffe.

J. KRASKA ET AL.: "Synteza i badanie reaktywnosci monofunkcyjnych barwnikow fluorotriazynowych" PRZEGL. WLOK. TECH. WLOK., Bd. 7, 1996, Seiten 11–13 berichtet von Untersuchungen der Reaktivität von monofunktionellen Fluortriazinfarbstoffen.

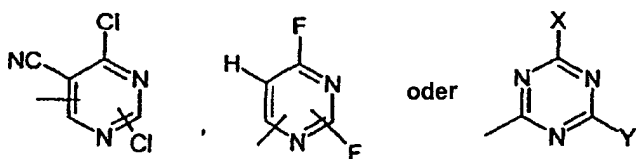
[0010] Um jedoch mit den Anforderungen der Textilindustrie Schritt zu halten, sind faserreaktive Farbstoffe vonnöten, die verbesserte Echtheitseigenschaften und insbesondere Lichtechtheitseigenschaften zeigen.

[0011] Überraschend wurde nun gefunden, dass faserreaktive Farbstoffe der Phenylazonaphthalinreihe mit einem speziellen Substitutionsmuster am Phenylrest der Diazokomponente verbesserte Lichtechtheitseigenschaften zeigen und sich die entsprechenden Direktfarbstoffe für das Färben von Papier eignen.

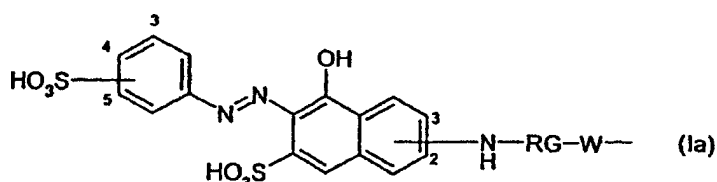
[0012] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Farbstoff gemäss der Formel (I)



oder ein Salz davon, wobei sich die Sulfonsäuregruppe am Phenylring in 3-, 4- oder 5-Stellung befinden kann, und RG am Naphthalinring in 2- oder 3-Stellung steht und



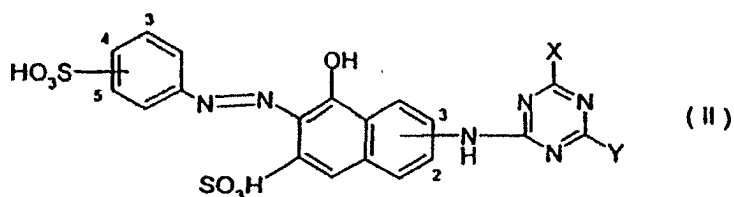
bezeichnet, wobei X Chlor oder Fluor, Y -NR₄R₅ und R₄ und R₅ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein weiteres unter O, N oder S ausgewähltes Heteroatom enthält, oder R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R₅ gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl oder SO₃H substituiertes C₁₋₄-Alkyl, oder R₅ eine Gruppe -A-SO₂-B, wobei A für eine unter C₂₋₃-Alkylen oder C₅₋₈-Cycloalkylen ausgewählte divalente Gruppe und B für eine unter -CH=CH₂, -CH=CH-Z, -CH₂CH₂-Z oder -CH(CH₂Z)-CH₂Z ausgewählte Gruppe steht, wobei Z für eine durch Einwirkung von Alkali abgespaltbare Gruppe steht, oder X Cl oder F bedeuten und Y einen Rest der Formel (Ia)



bedeutet, wobei W ein C₁₋₆-Alkylen bedeutet und alle Substituenten die oben genannte Bedeutung haben, mit

der Massgabe, dass W zwei identische Reste verbindet.

[0013] Eine bevorzugte Verbindung hat die Formel (II)

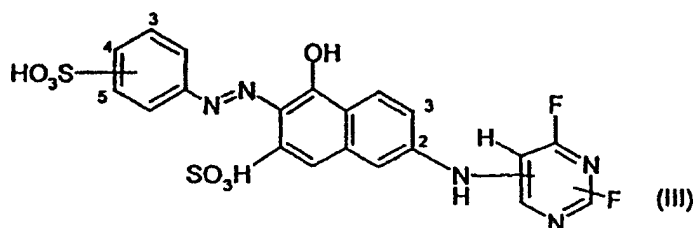


wobei X Chlor oder Fluor, Y -NR₄R₅ und R₄ und R₅ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein weiteres unter O, N oder S ausgewähltes Heteroatom enthält, oder R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl und R₅ gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl oder SO₃H substituiertes C₁₋₄-Alkyl, oder R₅ eine Gruppe -A-SO₂-B mit der obigen Bedeutung bedeuten.

[0014] In besonders bevorzugten Verbindungen gemäss der Formel (II) bedeutet X Chlor oder Fluor und Y den Rest -NR₄R₅, definiert als β-Sulfoethylamino, Morpholino und Ethylamino.

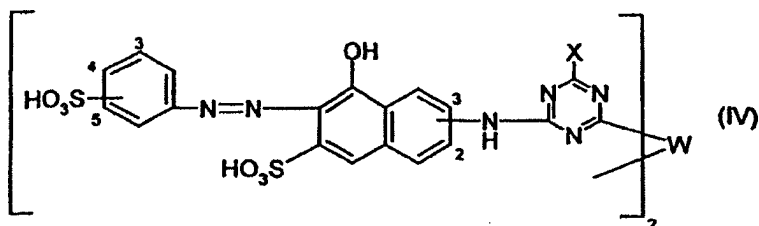
[0015] In ganz besonders bevorzugten Verbindungen gemäss der Formel (II) bedeutet X Fluor und Y als -NR₄R₅ Morpholino.

[0016] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ferner eine Verbindung gemäss der Formel (III)



wobei der Difluorpyrimidinrest am Naphthylring in 2-Stellung steht.

[0017] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ferner eine Verbindung gemäss der Formel (IV)



wobei X die oben für die Formel (I) angegebene Bedeutung hat und W für eine divalente Brücke und dabei bevorzugt C₁₋₆-Alkylen oder Phenylen steht.

[0018] In einer besonders bevorzugten Verbindung gemäss der Formel (IV) bedeutet X Chlor, Fluor oder -NR₄R₅ und R₄ sowie R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch OH, COOH, SO₃H; C₅₋₈-Cycloalkyl; Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch C₁₋₄-Alkyl, SO₃H und/oder NH₂; Naphthyl, substituiert durch 1 bis 3 SO₃H-Gruppen.

[0019] Zur Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffe führt man in einen Farbstoff oder Farbstoffvorgänger einen Pyrimidinrest oder einen Triazinylrest nach bekannten Verfahren ein. Dazu bringt man ein aktives Wasserstoffatom einer mit dem Naphthalinring verbundenen Amingruppe mit einem Reagenz R₉-X in Berührung, wobei R₉ für einen Pyrimidinrest oder für einen Triazinylrest und X für ein Halogen, zum Beispiel F, Cl oder Br, steht. Wird ein Farbstoffvorgänger eingesetzt, wird er wie üblich in den neuen Farbstoff überführt, so beispielsweise durch Verkupplung des Farbstoffvorgängers mit einem diazotierten Amin, entsprechend dem entsprechend substituierten Phenylrest des neuen Farbstoffs.

[0020] Weist der Farbstoff eine Gruppe auf, die einen Substituenten $-NR_4R_5$ enthält, kann dieser Substituent schon bei Durchführung der Reaktion mit dem vorstehend erwähnten aktiven Wasserstoffatom der Amingruppe an R_9-X gebunden sein. Alternativ dazu kann man den Substituenten auch nach der Reaktion von R_9-X mit dem aktiven Wasserstoffatom der Amingruppe mit R_9 verbinden, wobei die Umsetzung zwischen einem labilen Halogenatom auf R_9 und einem mit N in HNR_4R_5 verbundenen aktiven Wasserstoffatom erfolgen kann.

[0021] Der Pyrimidin- oder Triazinylrest ist über eine Gruppe $-NH-$ mit dem Farbstoff oder Farbstoffvorgänger verbunden, die sich von einer am Naphthylring des Farbstoffs oder Farbstoffvorgängers stehenden Amino-Gruppe mit einem reaktiven Wasserstoffatom ableitet. Die Verbindung kann chemisch auf an sich bekannte An und Weise erfolgen.

[0022] Die Diazotierungsreaktion des weiter oben erwähnten Amins kann nach herkömmlichen Verfahren erfolgen. Insbesondere kann man im wässrigen Medium bei einer Temperatur von $0-10^{\circ}\text{C}$ und einem pH-Wert von 0 bis 2 umsetzen.

[0023] Die Kupplungsreaktion ist an sich bekannt und kann in wässrigen Medien bei einem pH-Wert von 5 bis 9 bevorzugt 6 bis 8 und bei einer Temperatur von $10-40^{\circ}\text{C}$ bevorzugt $20-30^{\circ}\text{C}$ erfolgen.

[0024] Den so gebildeten neuen Farbstoff kann man nach bekannten Verfahren reinigen, so zum Beispiel durch Filtration, Waschen und Trocknen ebenfalls im Vakuum und/oder bei erhöhter Temperatur.

[0025] Je nach den Synthese- und Reinigungsverfahren kann man den neuen Farbstoff in freier oder Salzform erhalten. Wird der neue Farbstoff in Salzform erhalten, so ist das damit verbundene Kation unkritisch und kann ein beliebiges jener auf dem Gebiet der Farbstoffe an sich bekannten nichtchromophoren Kationen darstellen, vorausgesetzt die entsprechenden Salze sind wasserlöslich. Beispiele für derartige Kationen sind Alkalimetallkationen und unsubstituierte und substituierte Ammoniumkationen, wie zum Beispiel Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triethylammonium und Mono-, Di- und Triethanolammonium. Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallkationen und Ammonium, wobei Natrium ganz besonders bevorzugt ist.

[0026] In einem neuen Farbstoff gemäss der Erfindung können die Kationen gleich oder verschieden sein, beispielsweise können sie auch ein Gemisch der oben erwähnten Kationen darstellen, so dass der Farbstoff in Mischsalzform vorliegen kann.

[0027] Der neue Farbstoff oder Mischungen davon sind zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Bevorzugte Substrate sind Leder- und Fasermaterial, enthaltend natürliche und synthetische Polyamide und insbesondere natürliche oder regenerierte Cellulose wie Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle. Ganz besonders bevorzugt als Substrat ist Baumwolle enthaltendes Textilmaterial.

[0028] Färben oder Drucken erfolgt nach Verfahren, die auf dem Gebiet der Farbstoffe an sich bekannt sind. Bevorzugt färbt man mit den faseraktiven Farbstoffen nach dem Ausziehverfahren bei Temperaturen im Bereich von $30-80^{\circ}\text{C}$ und bevorzugt bei $50-60^{\circ}\text{C}$ und mit einem Flottenverhältnis von 1:6 bis 1:30 und besonders bevorzugt von 1:10.

[0029] Mit dem neuen faserreaktiven Farbstoff werden bei Verwendung als Farbstoff gute Auszieh- und Fixierwerte erzielt. Zudem lässt sich der nichtfixierte Farbstoffanteil leicht auswaschen. Die mit dem neuen faserreaktiven Farbstoff erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Nassechtheitseigenschaften wie Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweissechtheit und insbesondere ausgezeichnete Lichtechtheit. Sie zeigen weiterhin eine gute Beständigkeit gegenüber Oxidationsmitteln wie chlorhaltigem Wasser, Hypochloridbleiche, Peroxidbleiche und perborathaltigen Waschmitteln.

[0030] Die entsprechenden Direktfarbstoffe kann man direkt als Farbstoffe verwenden oder auch in Form einer wässrigen, beispielsweise konzentrierten stabilen Lösung oder in Form deren Granulate in quaternärer Form und/oder der erwähnten Salze von Mineralsäuren oder organischen Säuren, zum Färben von Fasern jeglicher Art, von Cellulose, Baumwolle oder Leder, insbesondere jedoch von Papier oder Papiererzeugnissen.

[0031] Die Farbstoffe eignen sich auch bei der Massenfärbung von gebleichtem oder ungebleichtem Papier. Sie eignen sich ferner zur Färbung von Papier nach dem Tauchfärbeverfahren.

[0032] Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach bekannten Verfahren.

[0033] Durch die neuen Farbstoffe oder Präparationen davon wird das Abwasser der Papierfabrik praktisch überhaupt nicht gefärbt. Das ist wichtig für die Abwasserbehandlung. Sie sind hoch substantiv, melieren nicht auf gefärbtem Papier und sind generell pH-unempfindlich. Färbungen auf Papier zeigen gute Lichtechtheit. Nach langem Belichten ändern sich die Nuancen Ton in Ton.

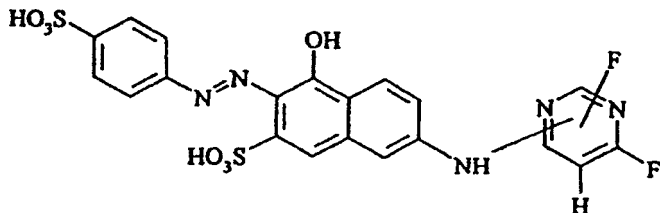
[0034] Die gefärbten Papiere sind nassecht, insbesondere bemerkenswert sind auch die ausgezeichnete Alkoholechtheit und Echtheit gegenüber Seifenwasser. Zudem ist die reduktive Bleichbarkeit der gefärbten Papiere besonders gut.

[0035] Die neuen Farbstoffe eignen sich auch zur Herstellung von Drucktinten für das Tintenstrahldruckverfahren.

[0036] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung. Dabei sind soweit nicht anders vermerkt alle Teile und Prozentsätze Gewichtsteile bzw. -prozentsätze und die Temperaturangaben in Grad Celsius.

BEISPIEL 1

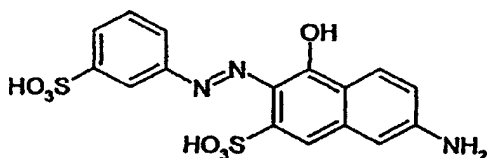
[0037] Man löst 47,8 Teile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure in 500 Teilen Wasser von 25°C unter Zusatz von 22 Teilen 30 gew.-%iger Natronlauge auf. Dieser Lösung werden 26,8 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin innert 30 min zugetropft. Gleichzeitig wird diesem Gemisch eine 20%ige Natriumcarbonatlösung kontinuierlich zudosiert, um das Gemisch auf einen pH-Wert von 4–5 zu halten. Die Reaktionstemperatur wird auf 40–45°C erhöht. Den Endpunkt der Reaktion bestimmt man chromatographisch. Die entstandene Suspension wird auf 20–25°C abgekühlt und auf eine aus 34,6 Teilen 4-Aminobenzolsulfonsäure und 50 Volumenteilen 4N Natronnitritlösung bei 0–5°C und pH 1 hergestellten Diazoniumsalzlösung gegeben. Während der Kupplungsreaktion wird der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von 20%iger Natriumcarbonatlösung auf 6–7 gehalten. Die so gebildete Monoazoverbindung wird wie üblich ausgesalzen, abfiltriert und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt hat die Formel



[0038] Dieses Produkt färbt Baumwolle orange. Die dabei erhaltene Färbung zeigt ausgezeichnete Licht- und Nassechtheitseigenschaften und ist gegenüber oxidativen Einflüssen beständig.

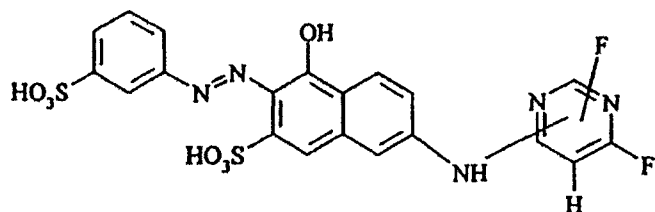
BEISPIEL 2

[0039] Eine Lösung von 28,1 Teilen 2-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser von 25°C wird mit einer bei 0–5°C und pH 1 aus einer Mischung von 17,3 Teilen 3-Aminobenzolsulfonsäure und 25 Volumenteilen einer 4N Natriumnitritlösung gebildeten Diazoniumsalzlösung versetzt. Während der Kupplungsreaktion wird der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von 20%iger Natriumcarbonatlösung auf 7–8 gehalten. Nach Reaktionsende wird das erhaltene Produkt abgesaugt. Den nach dem Absaugen noch feuchten Rückstand löst man in 300 Teilen 4 gew.-%iger Natronlauge und erhitzt die entstandene Lösung auf 90–100°C, bis die Acetylgruppe dünnschichtchromatographisch vollständig verseift ist. Die so erhaltene Lösung der Verbindung nachstehender Formel



wird auf 20°C abgekühlt und durch Zusatz 30%iger Salzsäure auf pH 5–6 gestellt. Bei diesem pH-Wert werden 16,1 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin innert 30 min zugetropft. Dabei wird der pH-Wert der Lösung durch kontinuierliche Zugabe von 20%iger Natriumcarbonatlösung konstant und die Temperatur des Reaktionsgemisches

auf 40–45°C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird der dabei entstandene Farbstoff ausgesalzt, abfiltriert und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Der entstandene Farbstoff hat folgende Formel:

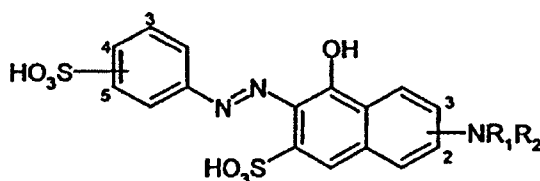


[0040] Dieser Farbstoff färbt Baumwolle orange. So erhaltene Färbungen und Drucke zeigen ausgezeichnete Licht- und Nassechtheitseigenschaften und sind gegenüber oxidativen Einflüssen beständig.

BEISPIELE 3–8

[0041] In Tabelle 1 sind mehrere Farbstoffe aufgeführt, die man analog zu den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Verfahren unter Einsatz entsprechender Ausgangsstoffe herstellt. In allen Fällen wird Baumwolle durch die erhaltenen Farbstoffe orange oder rot gefärbt bzw. bedruckt und zeigen die so erhaltenen Färbungen ausgezeichnete Licht- und Nassechtheitseigenschaften und Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen.

TABELLE 1/Beispiele 3–8

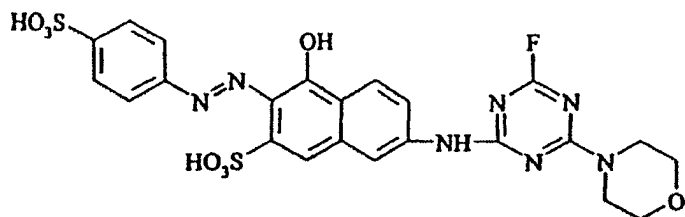


Bsp.	Stellung -SO ₃ H	Stellung -NR ₁ R ₂	R ₁	R ₂	Farbton
3	4	3	H		rot
4	3	3	H	do.	rot
5	4	2	H	do.	orange
6	3	2	H	do.	orange
7	4	2	H		orange
8	3	2	H	do.	orange

BEISPIEL 9

[0042] Gemäss einer in EP-A-O 172 790 beschriebenen Verfahrensweise versetzt man eine Lösung von 437 Teilen einer nach dem Verfahren in Beispiel 2 erhaltenen Verbindung 1 in 10000 Teilen Eiswasser mit 142 Teilen 2,4,6-Trifluortrazin. Nach ungefähr 30 min bei 0–5°C gibt man 87 Teile Morpholin zu der Lösung. Die dabei entstehende Lösung wird anschliessend weitere 4–5 Stunden zunächst bei 0–5°C und danach bei 10–15°C

gerührt. Dabei wird der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von entsprechenden Mengen einer 20%igen Natriumcarbonatlösung fortwährend auf 6–7 gehalten. Danach versetzt man mit 100 Teilen KCl, um den entstandenen Farbstoff auszufällen, den man wiederum abfiltriert und bei 50°C im Vakuum trocknet. Der erhaltene Farbstoff hat die Formel

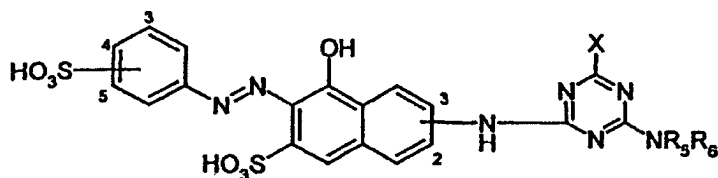


[0043] Der Farbstoff färbt Baumwolle orange. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Licht- und Nassechtheitseigenschaften und sind gegenüber oxidativen Einflüssen beständig.

BEISPIELE 10–18

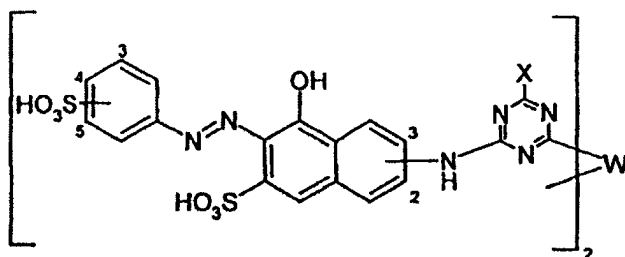
[0044] In Tabellen 2 und 3 sind mehrere Farbstoffe aufgeführt, die man analog zu den in dem Beispiel 12 beschriebenen Verfahren unter Einsatz entsprechender Ausgangsstoffe herstellt. In allen Fällen wird Baumwolle durch die erhaltenen Farbstoffe orange oder rot gefärbt bzw. bedruckt und zeigen die so erhaltenen Färbungen ausgezeichnete Licht- und Nassechtheitseigenschaften und Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen.

TABELLE 2/Beispiele 10–12



Bsp.	Stellung -SO ₃ H	Stellung -NH-	X	R ₅	R ₆	Farbton
10	4	3	F	Methyl	-CH ₂ CH ₂ OH	rot
11	3	2	F	Methyl	-CH ₂ SO ₃ H	orange
12	4	2	F	H	-(CH ₂) ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	orange

TABELLE 3/Beispiele 13–18



Bsp.	Stellung -SO ₃ H	Stellung -NH-	X	W	Farbton
13	4	2	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	orange
14	4	2	F	do.	orange
15	3	2	F	-NHC(CH ₃)CH ₂ NH-	orange
16	4	3	F	do.	rot
17	4	2	F	-NHCH ₂ C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	orange
18	4	2	Cl	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ NH-	orange

ANWENDUNGSBEISPIEL A

[0045] Man löst 0,3 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 in 100 Teilen VE-Wasser und gibt 8 Teile kalziniertes Glaubersalz hinzu. Man erhitzt das Färbebad auf 50°C und geht darin mit 10 Teilen Baumwollgewebe (gebleicht) ein. Während der Zugabe von Natriumcarbonat wird die Temperatur auf 50°C gehalten. Anschliessend wird das Färbebad auf 60°C erhitzt und die Färbung eine Stunde bei 60°C fortgesetzt. Das gefärbte Gewebe wird dann 3 Minuten lang mit fliessend Kaltwasser und anschliessend 3 Minuten mit fliessend Heisswasser gespült. Das gefärbte Gewebe wird nun mit 500 Teilen kochend heissem VE-Wasser 15 Minuten lang in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseille-Seife ausgewaschen. Nachdem 3 Minuten lang mit fliessend Heisswasser gespült und zentrifugiert wurde, wird die Färbung in einem Trockenschrank bei etwa 70°C getrocknet. Man erhält eine orange Baumwollfärbung mit guten Echtheitseigenschaften und besonders guten Licht- und Nassechtheitseigenschaften, welche auch gegenüber oxidativen Einflüssen stabil ist.

ANWENDUNGSBEISPIEL B

[0046] In ein 100 Teile VE-Wasser und 5 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthaltendes Färbebad geht man mit 10 Teilen Baumwollgewebe (gebleicht) ein. Das Bad wird innert 10 Minuten auf 50°C erhitzt und anschliessend mit 0,5 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 1 versetzt. Nach weiteren 30 Minuten bei 50°C wird 1 Teil Natriumcarbonat (kalziniert) hinzugegeben. Das Färbebad wird dann auf 60°C erhitzt und die Färbung bei 60°C weitere 45 Minuten lang fortgesetzt. Das gefärbte Gewebe wird mit fliessend Kalt- und anschliessend Heisswasser gespült und dann wie in Anwendungsbeispiel A kochend ausgewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine orange Baumwollfärbung mit den gleichen guten Echtheitseigenschaften wie in Anwendungsbeispiel A.

[0047] Analog dem Anwendungsbeispiel A oder B werden auch die Farbstoffe der Beispiele 1–18 oder Mischungen davon zur Färbung von Baumwolle verwendet. Die so erhaltenen Baumwollfärbungen sind orange oder rot und zeigen gute Echtheitseigenschaften, insbesondere Lichtechtheit.

ANWENDUNGSBEISPIEL C

[0048] Eine Druckpaste aus

- 40 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 1
 100 Teilen Harnstoff
 350 Teilen Wasser
 500 Teilen 4%iger Natriumalginatverdickung und
 10 Teilen Natriumhydrogencarbonat

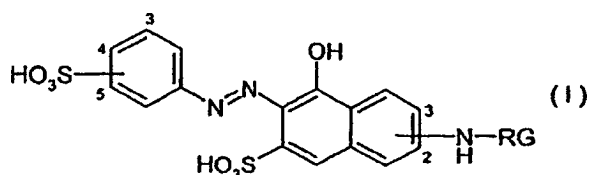
1000 Teile insgesamt

wird nach bekannten Druckverfahren auf Baumwollgewebe appliziert. Das bedruckte Gewebe wird getrocknet und 4–8 Minuten lang in Dampf von 102–104°C fixiert. Danach wird es zuerst mit Kalt- und dann mit Heisswasser gespült, wie in Anwendungsbeispiel A beschrieben kochend ausgewaschen und getrocknet. Man erhält einen orange Druck mit guten allgemeinen Echtheiten.

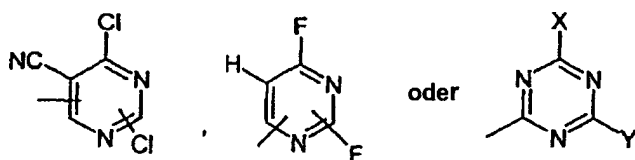
[0049] Analog dem Anwendungsbeispiel C werden die Farbstoffe der Beispiele 1–18 oder Mischungen davon für den Baumwolldruck verwendet. Alle erhaltenen Drucke sind orange oder rot und zeigen gute Echtheitseigenschaften, insbesondere gute Lichtechtheitseigenschaften.

Patentansprüche

1. Farbstoff gemäss der Formel (I)



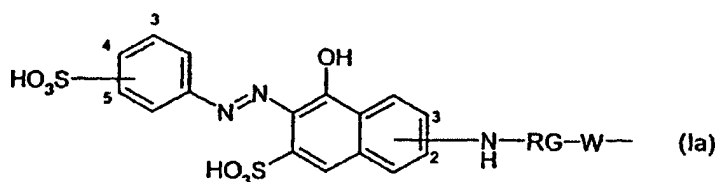
oder ein Salz davon, wobei sich die Sulfonsäuregruppe am Phenylring in 3-, 4- oder 5-Stellung befinden kann, und RG am Naphthalinring in 2- oder 3-Stellung steht und



bezeichnet, wobei X Chlor oder Fluor, Y -NR₄R₅ und R₄ und R₅ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein weiteres unter O, N oder S ausgewähltes Heteroatom enthält, oder R₄ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R₅ gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl oder SO₃H substituiertes C₁₋₄-Alkyl, oder R₅ eine Gruppe -A-SO₂-B, wobei A für eine unter C₂₋₃-Alkylen oder C₅₋₈-Cycloalkylen ausgewählte divalente Gruppe und B für eine unter -CH=CH₂, -CH=CH-Z, -CH₂CH₂-Z oder -CH(CH₂Z)-CH₂Z ausgewählte Gruppe steht, wobei Z für eine durch Einwirkung von Alkali ausspaltbare Gruppe steht,

oder X Cl oder F bedeuten und

Y einen Rest der Formel (Ia)

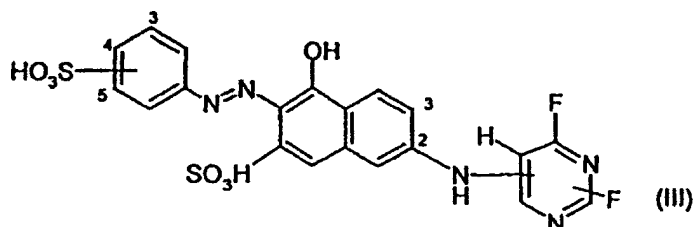


bedeutet, wobei W ein C₁₋₆-Alkyl bedeutet und alle Substituenten die oben genannte Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass W zwei identische Reste verbindet.

2. Farbstoff gemäss der Formel (I) nach Anspruch 1, bei dem die Sulfonsäuregruppe in 4-Stellung steht.
 3. Farbstoff nach Anspruch 1 oder 2, bei dem X Fluor bedeutet und Y für den als β-Sulfoethylamino, Mor-

pholino und Ethylamino definierten Rest $-NR_4R_5$ steht.

4. Farbstoff nach Anspruch 1 oder 2, bei dem X Chlor bedeutet und Y die in Anspruch 3 genannte Bedeutung hat.
5. Farbstoff nach Anspruch 3, bei dem Y als Rest $-NR_4R_5$ Morpholino bedeutet.
6. Farbstoff nach Anspruch 1 oder 2 entsprechend der Formel (III)



wobei das Difluorpyrimidin am Naphthylring in 2- Stellung steht.

7. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man einen Farbstoff der Phenylazonaphthalinreihe mit einem reaktiven Aminowasserstoffatom mit einem Reagenz R_g-X umsetzt, wobei R_g einen labiles Halogen enthaltenden Pyrimidin- oder Triazinylrest RG gemäss Anspruch 1 und X ein unter F, Cl oder Br ausgewähltes Halogen bedeutet.
8. Verfahren zum Färben oder bedrucken von hydroxygruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, von denen man einen Farbstoff gemäss Anspruch 1 oder 2 einsetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von Drucktinten, bei dem man einen Farbstoff gemäss Anspruch 1 oder 2 einsetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen