

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.²: D 06 P 1/382
//
D 06 P 3/66

12

AUSLEGESCHRIFT A3

11

609 823 G

- 21 Gesuchsnummer: 579/75
61 Zusatz von:
62 Teilgesuch von:
22 Anmeldungsdatum: 17. 01. 1975
30 Priorität: Japan, 17. 01. 1974 (49-8032)

- 42 Gesuch bekanntgemacht: }
44 Auslegeschrift veröffentlicht: } 30. 03. 1979

- 71 Patentbewerber: Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Tokyo (Japan)

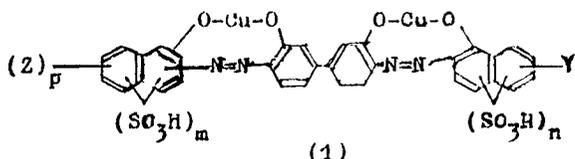
- 74 Vertreter: Walter Fr. Moser, Patent Service S.A., Genf

- 72 Erfinder: Kisukey Aoki, Tokyo, Teruhito Sotogoshi und Masahiro Hiraki,
Yono-shi/Saitama-ken (Japan)

- 56 Recherchenbericht siehe Rückseite

54 **Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilfaserprodukten**

- 57 Man verwendet einen Farbstoff der Formel (1), der mindestens eine Monohalogen-triazinylgruppe, die über eine Aminobridge mit dem Chromophor verknüpft ist, aufweist.
Das Verfahren eignet sich besonders für Cellulosefasern.





RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

579/75

I.I.B. Nr.: HO 11 237

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<p><u>DE - A - 1 156 916 (ICI)</u></p> <p>- Spalte 1, 2. Absatz; Spalte 2, Zeile 32 bis Spalte 3, Zeile 21; Spalte 4, Zeile 11 und 19-20; Spalte 6, Zeile 4-14; Spalte 8, 2. Absatz; Beispiele 7,8,9</p>	Patent- anspruch
	<p><u>DE - A - 2 109 900 (ICI)</u></p> <p>- Seite 1, 1. Absatz; Seite 2, 1. Absatz; Seite 7, 3. Absatz bis Seite 8, 1. Absatz.</p>	Patent- anspruch
<p>Domains techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)</p>		
<p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>		

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

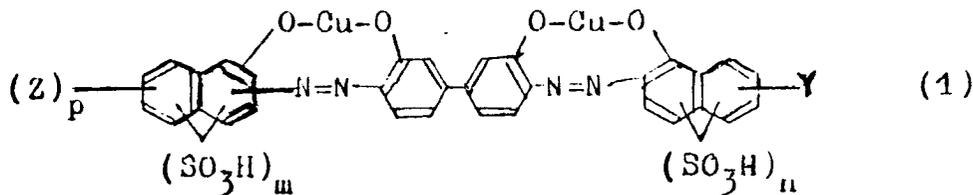
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

18. November 1975

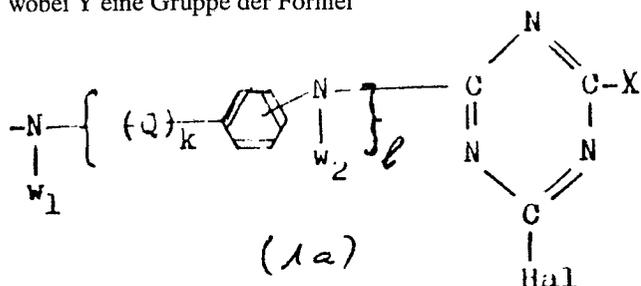
Examineur I.I.B./I.I.B Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

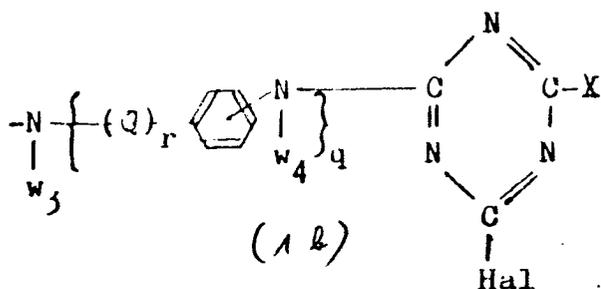
1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilfasern, insbesondere von Cellulosefasern, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der folgenden allgemeinen Formel (1) verwendet:



wobei Y eine Gruppe der Formel

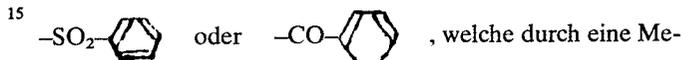


und wobei Z eine Gruppe der allgemeinen Formel



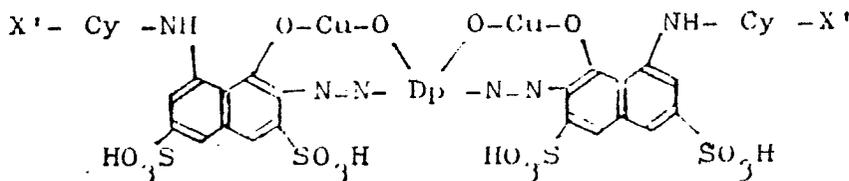
oder eine Gruppe der Formel -NHR bedeutet, wobei w₁, w₂, w₃ und w₄ Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten, wobei Q -SO₂- oder -CO- bedeutet und wobei k, r, l und q

1 oder 0 bedeuten und wobei R ein Wasserstoffatom, eine Gruppe der Formel -COCH₃ oder eine Gruppe der Formeln



thylgruppe oder ein Chloratom substituiert sein kann, bedeutet, oder wobei R eine Phenylgruppe bedeutet, welche durch eine Sulfo- oder eine Carboxylgruppe substituiert sein kann, oder wobei R eine Gruppe der Formel -CH₂CH₂OH bedeutet und wobei Hal ein Chloratom oder Bromatom bedeutet und wobei X eine Aminogruppe oder eine Mono- oder Dialkylaminogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bedeutet oder eine Mono- oder Dihydroxyalkylaminogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder eine Anilino- oder eine Carboxymethylaminogruppe, eine β-Sulfoäthylaminogruppe, eine N-(β-Hydroxyäthyl)-methylaminogruppe, eine Naphthylaminogruppe, welche durch eine Sulfo- oder eine Methylgruppe substituiert sein kann, oder eine Morpholinogruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxygruppe, welche durch ein Chloratom, eine Nitrogruppe, eine Sulfo- oder eine Methylgruppe substituiert sein kann, oder die N-Methyl-carboxymethylaminogruppe eingesetzt, bedeutet, und wobei p 0 oder 1 ist und wobei m eine Zahl von 1 bis 3 ist und wobei n eine Zahl von 1 bis 2 ist.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Farbstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel



verwendet, wobei X' für eine Di-(β-Hydroxyäthylamino)-gruppe, eine Methylaminogruppe, eine β-Hydroxyäthylaminogruppe, eine durch eine Sulfo- oder eine Methylgruppe oder eine Carboxylgruppe oder ein Chloratom oder eine Methoxygruppe substituierte Anilino- oder eine Carb-

oxymethylaminogruppe oder eine β-Sulfoäthylaminogruppe oder eine Morpholinogruppe oder eine Methoxygruppe, Dp für die p-Diphenylengruppe und Cy für die Chlor- oder Bromtriazinogruppe steht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilfaserprodukten mit reaktiven Farbstoffen, welche reaktive Triazin-Gruppen aufweisen.

Bei den reaktiven Farbstoffen mit reaktiven Triazin-Gruppen unterscheidet man zwei verschiedene Typen, nämlich Dihalogentriazin-Farbstoffe und Monohalogentriazin-Farbstoffe.

Dihalogentriazin-Farbstoffe erfordern niedrige Färbetemperaturen, während Monohalogentriazin-Farbstoffe höhere Färbetemperaturen erfordern. Bei den Monohalogentriazin-

Farbstoffen ist eine Position des Triazinrings mit einem die Farbstoffeigenschaften in gewünschter Weise modifizierenden Substituenten besetzt. Aus der DT-AS 1 156 916 sind Dichlortriazin-Farbstoffe bekannt. Gemäss den Beispielen 7 bis 9 dieser Entgegnung ist der Gehalt an Chlor etwas herabgesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Verlaufe der Herstellung dieser Farbstoffe ein Teil der Chloratome durch Hydroxygruppen substituiert wird. Eine Substitution mit organischen Aminogruppen tritt nicht ein.

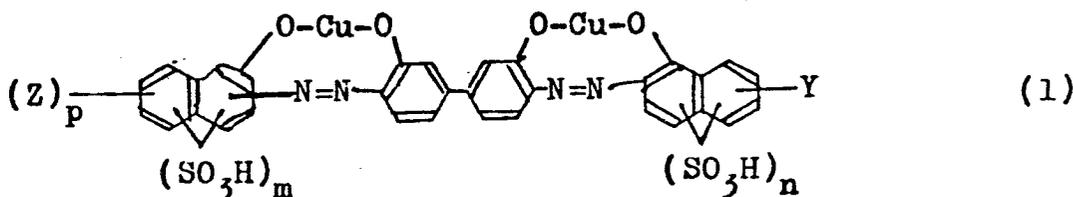
Aus der DT-OS 2 109 900 sind Reaktivfarbstoffe in Form von Bis-1:1-Kupferkomplexen von Dihydroxydiphenyl-Disazo-Dinaphthol-Verbindungen bekannt, welche zwei Monohalogen-triazin-Ringe tragen. Diese Triazin-Ringe tragen wiederum einen modifizierenden Substituenten, welcher eine mit Cellulose reaktionsfähige Gruppe aufweisen muss. Durch diese zusätzliche reaktionsfähige Gruppe in der Seitenkette des Triazin-Rings wird der Farbstoff wesentlich verteuert, zumal die reaktive Gruppe bei der Herstellung des Farbstoffs in einer gesonderten Reaktionsstufe eingeführt werden muss.

Es sind bereits verschiedenste Farbstoffe mit Monohalogen-triazin-Gruppen bekannt. Auf Grund der Anwesenheit dieser reaktiven Gruppe reagieren die Farbstoffe gut mit Cellulosefasern in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Natriumcarbonat. Wenn zum Beispiel das Verhältnis von Flotte zu Ware relativ lang ist, so erzielt man mit diesen Farbstoffen nach der Tauchfärbemethode rasch praktisch brauchbare Färbungen, wenn man die Fasern in dem Färbebad bei erhöhter Temperatur von 60 bis 90°C in Gegenwart eines Salzes und eines säurebindenden Mittels behandelt. Wenn man diese Farbstoffe andererseits bei Färbeverfahren mit relativ kurzem Flottenverhältnis einsetzt, z. B. beim Pad-Färbeverfahren, oder bei Druckverfahren, so kommt es zu einer befriedigenden Fixierung auf der Cellulosefaser, wenn die Dampfheizbehandlung oder Trockenheizbehandlung während kurzer Zeit in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt wird. Bei den bekannten Farbstoffen mit Monohalogen-triazin-Gruppen ist es praktisch unmöglich, den gesamten absorbier-

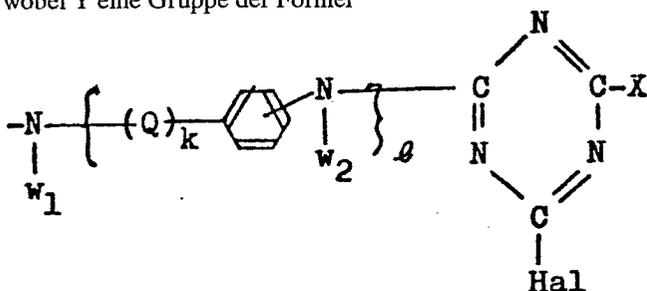
ten Farbstoff zur vollständigen Fixierung auf den Cellulosefasern zu bringen und die Cellulosefasern enthalten stets eine beträchtliche Menge nicht fixierten Farbstoffes. Die gefärbten Fasern haben daher eine sehr geringe Nassechtheit, insbesondere bei Durchführung des Waschechtheits-Tests (JIS L-0844) oder des Wasserechtheits-Tests (JIS L-0846). Zur Erzielung einer hohen Nassechtheit unter Entfernung der nicht fixierten Farbstoffmenge bedarf es einer Seifenbehandlung in der Hitze in Gegenwart eines geeigneten oberflächenaktiven Mittels. In der Praxis erfordert jedoch eine solche Seifenbehandlung in der Hitze eine lange Behandlungsdauer und einen erheblichen Arbeitsaufwand im Vergleich zur eigentlichen Färbestufe. Daher wurden Farbstoffe mit Monohalogen-triazin-Gruppen bisher als minderwertig angesehen, da sich das Färbeverfahren mit diesen Farbstoffen nicht günstig gestaltet.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilfaserprodukten mit Farbstoffen, welche Monohalogen-triazin-Gruppen enthalten, zu schaffen, welches eine ausgezeichnete Färbung mit grosser Nassechtheit liefert, ohne dass eine umständliche Seifenbehandlung in der Hitze erforderlich ist.

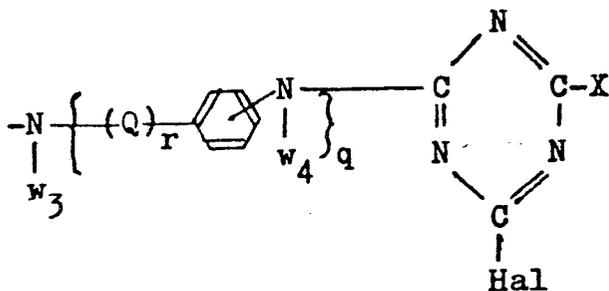
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilfasern und insbesondere von Cellulosefasern gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Farbstoff der folgenden allgemeinen Formel (1) verwendet



wobei Y eine Gruppe der Formel

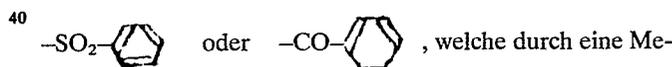


und wobei Z eine Gruppe der allgemeinen Formel



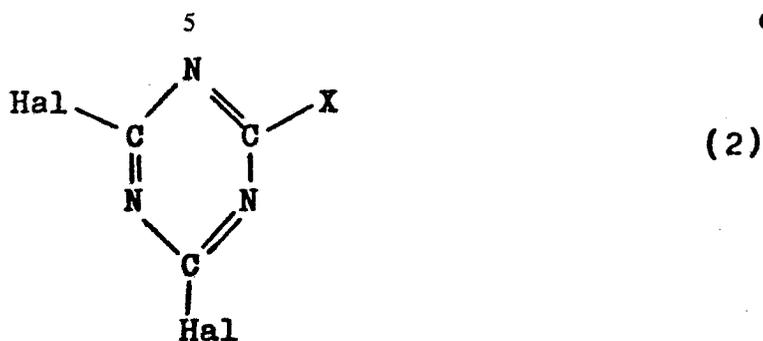
oder eine Gruppe der Formel $-\text{NHR}$ bedeutet, wobei w_1 , w_2 , w_3 und w_4 Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten, wobei Q $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{CO}-$ bedeutet und wobei k, r, l und q 1 oder 0 bedeuten und wobei R ein Wasserstoffatom, eine

Gruppe der Formel $-\text{COCH}_3$ oder eine Gruppe der Formeln

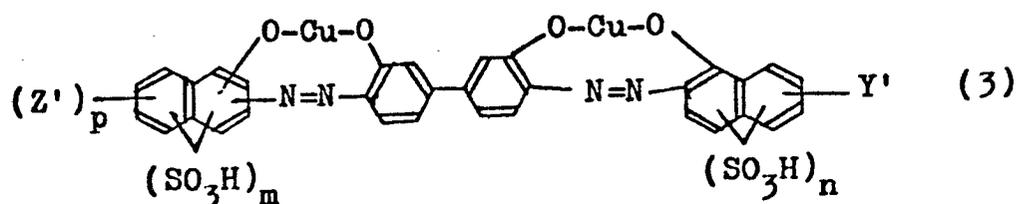


welche durch eine Methylgruppe oder ein Chloratom substituiert sein kann, bedeutet, oder wobei R eine Phenylgruppe bedeutet, welche durch eine Sulfogruppe oder durch eine Carboxylgruppe substituiert sein kann, oder wobei R eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ bedeutet und wobei Hal ein Chloratom oder Bromatom bedeutet und wobei X eine Aminogruppe oder eine Mono- oder Dialkylaminogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bedeutet oder eine Mono- oder Dihydroxyalkylaminogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder eine Anilino-Gruppe, welche durch Sulfo, Carboxyl, Methyl, Äthyl, Nitro, Methoxy, Äthoxy, Acetylaminogruppe, eine Naphthylaminogruppe, welche durch eine Sulfogruppe substituiert sein kann, oder eine Morpholinogruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder eine Phenoxygruppe, welche durch ein Chloratom, eine Nitrogruppe, eine Sulfogruppe oder eine Methylgruppe substituiert sein kann, oder die N-Methyl-carboxymethylaminogruppe eingesetzt, bedeutet, und wobei p 0 oder 1 ist und wobei m eine Zahl von 1 bis 3 ist und wobei n eine Zahl von 1 bis 2 ist.

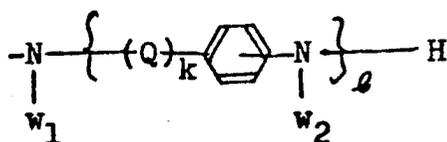
Die verwendeten Disazo-Farbstoffe können synthetisiert werden, indem man eine Triazinverbindung der folgenden Formel (2)



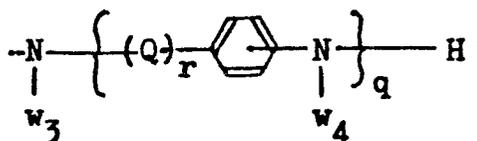
wobei Hal und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Disazoverbindung der folgenden Formel (3)



umsetzt, wobei Y' eine Gruppe der Formel



bedeutet und wobei Z' eine Gruppe der folgenden Formel



bedeutet oder eine Gruppe der Formel $-\text{NHR}$ bedeutet, wobei w_1 , w_2 , w_3 , w_4 , Q , k , r , l , q und R die oben angegebene Bedeutung haben und wobei p , m und n die oben angegebene Bedeutung haben. Man kann aber auch Cyanursäurechlorid oder Cyanursäurebromid mit einer Disazoverbindung der Formel (3) kondensieren und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einer Verbindung der Formel (4)



umsetzen, wobei X die oben angegebene Bedeutung hat.

Die als Ausgangsmaterial für die Synthese des Farbstoffs verwendete Disazoverbindung der Formel (3) kann durch Tetratizierung von o-Dianisidin und nachfolgendes Kuppeln des tetratizierten Produkts mit einer geeigneten Kupplungskomponente und durch nachfolgende Behandlung des Produkts mit einem Kupfer liefernden Mittel hergestellt werden. Letztere Stufe ist wohlbekannt und kann zum Beispiel gemäss dem britischen Patent Nr. 644 885 durchgeführt werden. Dabei erhält man die Kupferkomplexverbindung. Als Kupplungskomponente kann man vorzugsweise die folgenden Verbindungen einsetzen:

1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure, 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 3-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 2-N-methylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 2-N-methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure, 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-(4'-Methylbenzolsulfonylamino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-(4'-Aminobenzolsulfonylamino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Benzolsulfonylamino-

8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-(4'-Aminobenzoylamino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-(3'-Aminobenzoylamino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-(β -hydroxyäthylamino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 3-Acetylamino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 2-(3'-Sulfophenylamino)-8-naphthol-6-sulfonsäure und 2-(4'-Aminophenylamino)-8-naphthol-6-sulfonsäure. Die verwendbaren Kupplungskomponenten sind jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Die Kondensation einer Verbindung der Formel (4) mit dem Reaktionsprodukt, welches durch Kondensation von Cyanurchlorid oder Cyanurbromid mit der oben erwähnten Disazoverbindung der Formel (3) erhalten wurde, wird bei einer Temperatur von 20 bis 60°C durchgeführt, wobei man einen Überschuss des Amins einsetzt oder wobei man den pH durch Zugabe eines säurebindenden Mittels wie Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat auf 4,0 bis 8,5 einstellt.

Als Verbindung der Formel (4) kommen die folgenden Verbindungen beispielsweise in Frage:

Ammoniak, substituierte und unsubstituierte Alkylamine wie Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Glycin, Sacosin, Taurin, substituierte und unsubstituierte Aniline wie Anilin, Anilin-2-sulfonsäure, Anilin-3-sulfonsäure, Anilin-4-sulfonsäure, 4-Sulfoanthranilsäure, 5-Sulfoanthranilsäure, p-Toluidin-3-sulfonsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, 2-Methoxyanilin-4-sulfonsäure und 2-Chloranilin-4-sulfonsäure, Alkanolamine wie Monoäthanolamin, Diäthanolamin und N-Methyläthanolamin, Aminonaphthalinsulfonsäuren wie 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5,7-disulfonsäure und 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, Morpholin, Phenol, o-, m- und p-Chlorphenole, o-, m- und p-Nitrophenole, o-, m- und p-Sulfophenole, o-, m- und p-Kresole oder dergleichen.

Eine Triazinverbindung der Formel (2) kann erhalten werden, indem man Cyanurchlorid oder Cyanurbromid mit einer äquimolaren Menge einer Verbindung der Formel (4) kondensiert, und zwar vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 10°C. Als Triazinverbindung der Formel (2) können

beispielsweise die folgenden Verbindungen dienen: 2-Methoxy-4,6-dichlortriazin, 2-Äthoxy-4,6-dichlortriazin, 2-Propoxy-4,6-dichlortriazin, 2-Iso-propoxy-4,6-dichlortriazin, 2-Amino-4,6-dichlortriazin, 2-Alkylamino-4,6-dichlortriazin, 2- β -Hydroxyäthylamino-4,6-dichlortriazin, 2-Dialkylamino-4,6-dichlortriazin, 2- β -Sulfoäthylamino-4,6-dichlortriazin, 2-Sulfoanilino-4,6-dichlortriazin, 2-Sulfoanthranil-4,6-dichlortriazin, 2-Morpholino-4,6-dichlortriazin, 2-Carboxymethylamino-4,6-dichlortriazin und 2-Sulfonaphthylamino-4,6-dichlortriazin.

Die Kondensation einer solchen Triazinverbindung mit der Aminogruppe der Disazoverbindung der Formel (3) kann bei einer Temperatur von 20 bis 60° C durchgeführt werden und bei einem pH, welcher im Bereich von 2,0 bis 8,5 mittels Zugabe eines säurebindenden Mittels eingestellt wurde.

Bevorzugt werden reaktive Disazofarbstoffe der Formel (1) hergestellt, in denen Y, Z, R, m, p und w_3 die oben angegebene Bedeutung haben, wobei aber l und q = 0; n = 2 und w_1 ein Wasserstoffatom bedeuten und wobei die Naphthalin-Gruppe, welche die Gruppe (Z)_p- trägt, in 1-Position mit der Gruppe -O-Cu-O- und in 2-Position mit der Azogruppe verbunden ist, und wobei die Naphthalin-Gruppe, welche die Gruppe Y- trägt, in 8-Position mit Y-, in 3-Position und in 6-Position mit den Sulfonsäuregruppen und in 1-Position mit der Gruppe -O-Cu-O- und in 2-Position mit der Azogruppe verbunden ist.

Ferner sind solche Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, in denen Y, Z, R, m, n, p, w_1 , w_3 , Hal und X die oben angegebene Bedeutung haben, wobei aber l und q = 0 sind und wobei die Naphthalin-Gruppe, welche die Gruppe (Z)_p- trägt, in 1-Position mit -O-Cu-O- verbunden ist und in 2-Position mit der Azogruppe.

Die erhaltenen reaktiven Disazofarbstoffe eignen sich zum Färben von Faserprodukten aus Cellulosefasern und gemischtversponnenen Faserprodukten, welche Cellulosefasern enthalten. Insbesondere können diese Faserprodukte mit den neuen Farbstoffen nach den verschiedensten Färbemethoden gefärbt werden, insbesondere aber nach dem Tauchfärbverfahren, dem Druckverfahren und dem Pad-Färbverfahren, und zwar in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

Als säurebindendes Mittel für das Färbverfahren eignen sich z. B.: Natriumhydrogencarbonat, Natriummetaphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumorthosilikat, Natriummetasilikat, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd.

Falls die Farbstoffe bei Färbverfahren eingesetzt werden, bei denen ein relativ langes Flottenverhältnis vorliegt, zum Beispiel bei Tauchfärbverfahren im Chargenbetrieb oder im Stückbetrieb, so setzt man eine Färbeflotte ein, welche ein Salz enthält, zum Beispiel Natriumchlorid oder Natriumsulfat, und die Fasern werden in dieser Färbeflotte bei 30 bis 100° C während 10 bis 60 Minuten gefärbt, worauf ein säurebindendes Mittel der Färbeflotte zugesetzt wird und worauf die Fasern noch bei 60 bis 100° C während 20 bis 60 Minuten gefärbt werden. In diesem Fall kann das säurebindende Mittel der Färbeflotte schon zu Beginn der Färbeprozedur beigegeben werden. Es ist ferner möglich, ein Färbverfahren anzuwenden, bei dem die Fasern zunächst unter neutralen Bedingungen gefärbt werden und wobei sodann der absorbierte Farbstoff unter Einsatz eines anderen Bades mit einem säurebindenden Mittel fixiert wird.

Falls die Farbstoffe bei einem Färbverfahren eingesetzt werden, bei dem ein relativ kurzes Flottenverhältnis besteht, zum Beispiel beim kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Färbverfahren, so setzt man gewöhnlich eine Färbeflotte ein, welche unter Verwendung des Farbstoffs, eines säurebindenden Mittels, eines Penetrationsmittels und - falls erwünscht - von Harnstoff hergestellt wurde. Die Fasern werden während kurzer Zeit in diese Flotte eingetaucht, ausgepresst und dann

bei Zimmertemperatur oder einer erhöhten Temperatur stehengelassen oder einer Dampfhitzebehandlung oder Trockenhitzebehandlung während kurzer Zeit ausgesetzt. In einigen Fällen ist es möglich, Verfahren anzuwenden, bei denen die Fasern zunächst in eine Lösung des säurebindenden Mittels eingetaucht werden und dann mit einer neutralen Färbeflotte behandelt werden, und zwar nach dem Pad-Verfahren. Man kann ferner Verfahren anwenden, bei denen die Fasern zunächst nach dem Pad-Verfahren mit einer neutralen Färbeflotte behandelt werden und dann mit einer Lösung eines säurebindenden Mittels, welche mit einem anorganischen Salz gesättigt ist. Dann werden die behandelten Fasern stehengelassen oder einer Hitzebehandlung unterworfen.

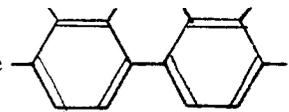
Falls die Farbstoffe für Druckzwecke eingesetzt werden sollen, so werden die Fasern im allgemeinen mit einer Farbpaste behandelt. Die Farbpaste wird hergestellt, indem man den Farbstoff, ein säurebindendes Mittel, Harnstoff und dergleichen, einer Grundpaste, zum Beispiel einer Natriumalginatpaste oder einer Emulsionspaste, zusetzt, und die bedruckten Fasern werden einer Zwischentrocknung unterworfen sowie einer Hitzebehandlung oder bei Zimmertemperatur stehengelassen oder unter Erhitzen stehengelassen, so dass der absorbierte Farbstoff fixiert wird. Falls erforderlich, kann man auch Verfahren anwenden, bei denen die Fasern zunächst in eine Lösung des säurebindenden Mittels getaucht werden und dann mit einer neutralen Farbpaste bedruckt werden und dann stehengelassen werden oder einer Hitzebehandlung unterworfen werden.

Die nach der Tauchfärbemethode oder der Pad-Färbemethode oder der Druckmethode gefärbten Fasern werden leicht mit Wasser gespült und dann mit einem handelsüblich erhältlichen Fixiermittel im Falle anionischer Farbstoffe behandelt und vorzugsweise mit einem Fixiermittel vom Typ des Polyäthylenpolyamins. Es ist möglich, die gefärbten Fasern direkt der Fixierbehandlung zuzuführen und das Spülen wegzulassen.

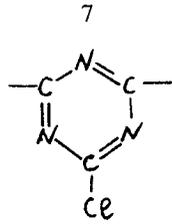
Ein wesentliches Merkmal der reaktiven Disazo-Farbstoffe besteht in der hohen Nassechtheit der damit erzielten Färbungen. Man erzielt z. B. eine hohe Nassechtheit vom Echtheitsgrad 4 beim Färben von Baumwolle, oder von einem höheren Echtheitsgrad, wenn man den Echtheits-Waschtest (JIS L-0844-1970, Methode A-4) durchführt, wenn man die Farbstoffe zum Färben von Baumwolle verwendet, und zwar selbst wenn man das Färben mit hohen Farbstoffkonzentrationen oberhalb der Standardfärbtiefe (JIS L-0808) und die Fixierbehandlung unter Verwendung eines handelsüblichen Fixiermittels durchführt und die Behandlung mit Seife in der Hitze nach der Färbung weglässt. Ferner kann man tiefblaue Färbungen mit ausgezeichneter Lichtechtheit, Chlorenchtheit und Farbechtheit erzielen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. In diesen Beispielen bezeichnen alle Strukturformeln Farbstoffe vom Typ der freien Säure. Alle Teilangaben und Prozentangaben sind Gewichtsteilangaben und Gewichtsprozentangaben.

In den Beispielen werden die Formeln der Disazo-Verbindungen in vereinfachter Schreibweise dargestellt. Das Symbol -Dp- steht für die Diphenyl-Gruppe. Das Symbol $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ steht

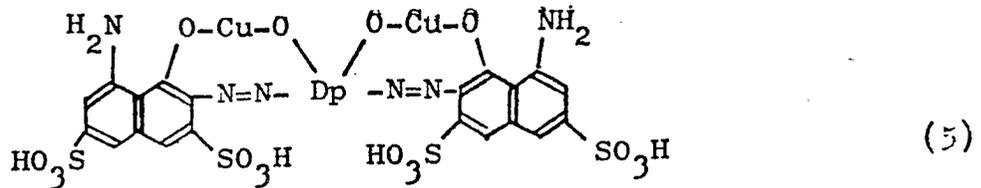
für die Gruppe , welche in den Positionen 4 und 4' mit den Azo-Gruppen verbunden ist und welche in den Positionen 3 und 3' mit Sauerstoff verbunden ist. Das Symbol -Cy- steht für eine Triazin-Gruppe der folgenden Formel

tionen 4 und 4' mit den Azo-Gruppen verbunden ist und welche in den Positionen 3 und 3' mit Sauerstoff verbunden ist. Das Symbol -Cy- steht für eine Triazin-Gruppe der folgenden Formel



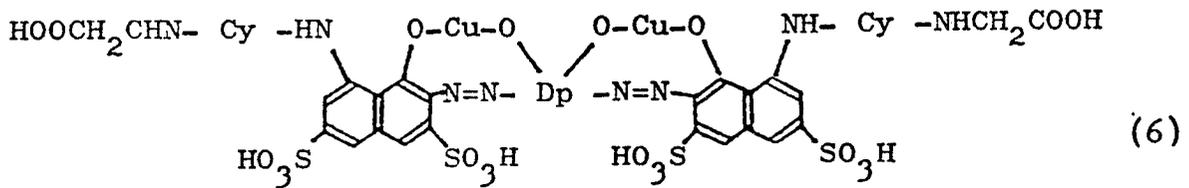
Beispiel 1

20 Teile einer Disazoverbindung der Formel (5)



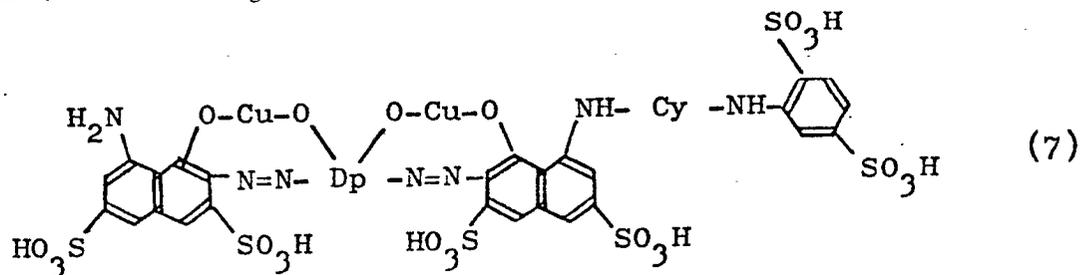
werden zu 300 Teilen Wasser gegeben, und die Mischung wird genügend gerührt. Sodann gibt man eine Lösung von 9,4 Teilen 2-Carboxymethylamino-4,6-dichlorotriazin in 200 Teilen Wasser zu der Mischung und die erhaltene Mischung wird bei 45° C stehengelassen und die Reaktion wird durchgeführt, während man den pH auf 7,5 bis 8,0 durch Zusatz von 10%iger Sodalösung hält. Nach beendeter Reaktion führt man eine

Aussalzung durch, indem man Natriumchlorid zu der Reaktionsmischung gibt, und der Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt und bei einer Temperatur unterhalb 80° C getrocknet. Der so gebildete Farbstoff hat die Struktur der Formel (6) und eignet sich zum Färben von Cellulosefasern, welche eine tiefblaue Färbung erhalten.



Das Verfahren wird wiederholt, wobei jedoch 8,5 Teile 2-(2,5-Disulfanilino)-4,6-dichlorotriazin anstelle der 9,4 Teile 2-Carboxymethylamino-4,6-dichlorotriazin eingesetzt werden.

Man erhält einen Farbstoff der nachfolgenden Strukturformel (7), welcher Cellulosefasern mit tiefblauer Färbung färbt.

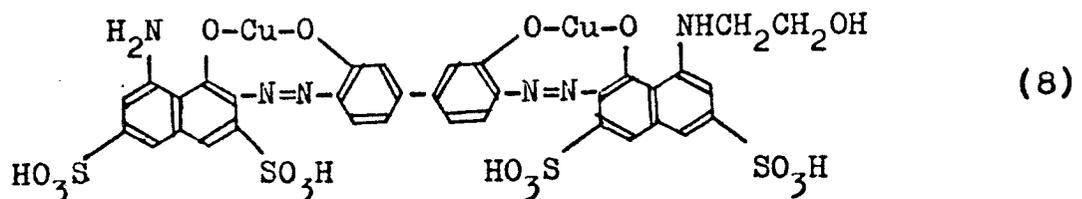


Der durch Formel (5) wiedergegebene Disazofarbstoff wird durch Tetrazotierung von o-Dianisidin und nachfolgendes Kuppeln von einem Mol der tetrazotierten Verbindung mit 2 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und nachfol-

gende Behandlung des Produkts mit Kupferammoniumsulfat in Gegenwart von Äthanolamin unter Umwandlung in den Kupferkomplex hergestellt.

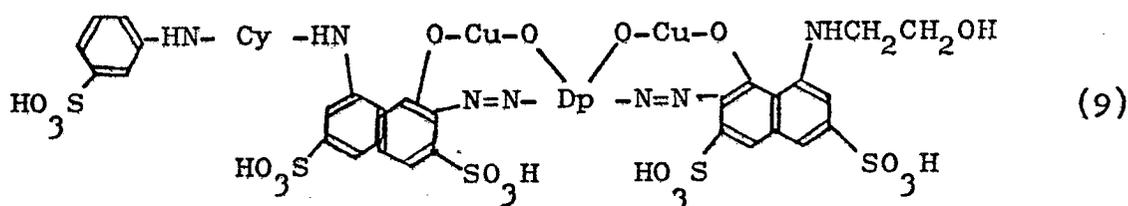
Beispiel 2

10,5 Teile einer Disazoverbindung der Formel (8)



werden in 300 Teilen Wasser aufgelöst und mit Soda neutralisiert. Eine Lösung von 3,4 Teilen 2-(3-Sulfanilino)-4,6-dichlorotriazin in 100 Teilen Wasser wird zu obiger Lösung gegeben. Die Reaktion wird durchgeführt, während die Mischung auf 45° C gehalten wird und während der pH durch Zugabe einer Lösung von Soda auf 7,5 bis 8,0 gehalten wird.

Nach beendeter Reaktion wird das Produkt durch Zugabe von Natriumchlorid zur Reaktionsmischung durch Aussalzen ausgefällt, und der Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt und bei einer Temperatur unter 80° C getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff hat die Strukturformel (9) und färbt Cellulosefasern mit tiefblauer Färbung.



Beispiel 3

Eine Färbeflotte wird unter Verwendung von drei Teilen des Farbstoffs der Formel (6), 80 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt, und 25 Teile Baumwollstrickware werden in diese Färbeflotte bei 90°C eingetaucht und während 30 Minuten behandelt. Sodann gibt man 20 Teile Natriumcarbonat zu der Färbeflotte und man färbt noch während weiterer 60 Minuten. Dann wird das gefärbte Produkt leicht mit Wasser gespült und dann bei 60°C während 20 Minuten in einem anderen Bad behandelt, welches unter Verwendung von 3 Teilen San Fix 555 (Fixiermittel vom Polyamintyp, hergestellt durch Sanyo Kasei Kogyo K.K.) und 1000 Teilen Wasser hergestellt wurde. Danach wird gespült und getrocknet. Man erhält gefärbte Ware mit tiefblauer Färbung und ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und insbesondere mit ausgezeichneter Nassechtheit. Insbesondere zeigt das gefärbte Produkt einen Echtheitsgrad von 4 oder mehr (Verfleckung auf Baumwolle) bei dem Echtheits-Waschtest JIS L-0844-1970, Methode A-4).

Beispiel 4

Gespinnene Rayonfasern (50 Teile) werden bei 30°C in eine Färbeflotte eingetaucht. Diese wurde aus 2 Teilen des Farbstoffs der Formel (9), einem Teil Liponox RNA (nicht-ionisches Penetrationsmittel, hergestellt durch Lion Yushi K.K.), 40 Teilen Natriumchlorid und 1000 Teilen Wasser hergestellt. Die Ware wird in dieser Färbeflotte während 30 Minuten behandelt. Dann gibt man 2 Teile Natriumhydroxyd zu der Färbeflotte und die Temperatur wird auf 95°C während 20 Minuten erhöht. Bei dieser Temperatur wird das Färben noch während 40 Minuten fortgesetzt. Die Ware wird nicht gespült. Die Fasern werden ausgequetscht, um die Flüssigkeit zu entfernen, und dann werden die Fasern mit einem anderen Bad behandelt, welches aus 2 Teilen Thioaset K (Fixiermittel vom Polyamintyp, hergestellt durch Asahi Senryo K.K.) und 1000 Teilen Wasser hergestellt wurde. Die Behandlung erfolgt

bei 60°C während 20 Minuten, gefolgt von einer Spülstufe und einer Trocknungsstufe.

Die so gefärbten Fasern zeigen eine tiefblaue Färbung mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und insbesondere mit ausgezeichneter Nassechtheit. Die gefärbten Fasern zeigen einen Echtheitsgrad von 4 (Verfleckung auf Baumwolle) oder höher bei dem Echtheits-Waschtest JIS L-0844-1970, Methode A-4.

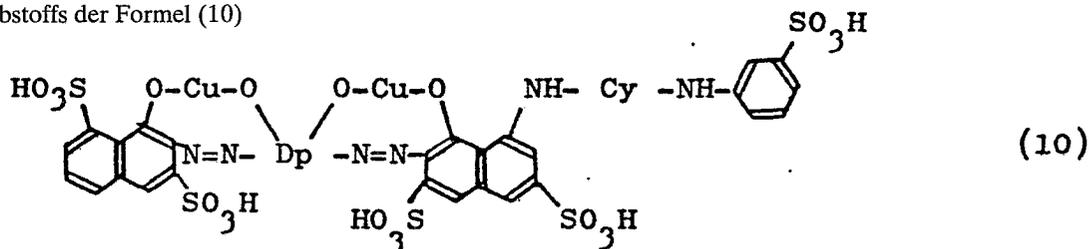
Beispiel 5

Ein Baumwolltuch wird durch eine Färbeflotte gezogen. Diese wurde hergestellt aus 20 Teilen Farbstoff der Formel (7), 200 Teilen Harnstoff und 740 Teilen Wasser. Ferner wurden 20 Teile einer Grundpaste, enthaltend 10% Natriumalginate und 20 Teile Natriumcarbonat, zu der Lösung gegeben. Das behandelte Baumwolltuch wurde ausgequetscht, und zwar bis auf das zweifache Gewicht des ursprünglichen Gewichts. Nach einer Zwischentrocknung wurde das Baumwolltuch einer Hitzebehandlung bei 160°C während 2 Minuten ausgesetzt und dann leicht mit Wasser gespült und dann bei 60°C während 20 Minuten in einem Bad behandelt, welches aus 2 Teilen Sprafix WF NEW (Fixiermittel vom Polyamintyp, hergestellt durch Nippon Senka K.K.) und 1000 Teilen Wasser hergestellt wurde. Danach wurde gespült und getrocknet. Man erhält ein blaugefärbtes Tuch mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und insbesondere mit guter Nassechtheit. Das gefärbte Tuch zeigt einen Echtheitsgrad von 4 oder höher (Verfärbung auf Baumwolle) beim Echtheits-Waschtest JIS L-0844-1970, Methode A-4.

Wenn in diesem Fall die Fixierungsbehandlung durchgeführt wird, indem man das gefärbte Tuch durch eine Lösung aus 20 Teilen Fixiermittel und 1000 Teilen Wasser zieht und nachfolgend ausquetscht, und zwar auf das Zweifache des ursprünglichen Gewichts, und nachfolgend eine Hitzebehandlung bei 100°C während 2 Minuten durchführt, so erzielt man ein ähnliches Ergebnis.

Beispiel 6

20 Teile eines Farbstoffs der Formel (10)



2 Teile Liponox OCS (nichtionisches Penetrationsmittel, hergestellt durch Lion Yushi K.K.), 20 Teile Natriumcarbonat und 200 Teile Harnstoff werden in 505 Teilen Wasser aufgelöst und 250 Teile einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumalginate werden zu obiger Lösung gegeben und die Mischung wird genügend bewegt, wobei eine Farbpaste erhalten wird. Die so erhaltene Farbpaste wird zum Bedrucken eines Baumwolltuchs verwendet und das bedruckte Tuch wird einer Zwischentrocknung unterworfen und dann einer Dampfbehandlung bei 102°C während 20 Minuten unterworfen. Dann wird das Tuch in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 mit Wasser gespült und einer Fixierbehandlung unterzogen und dann wie-

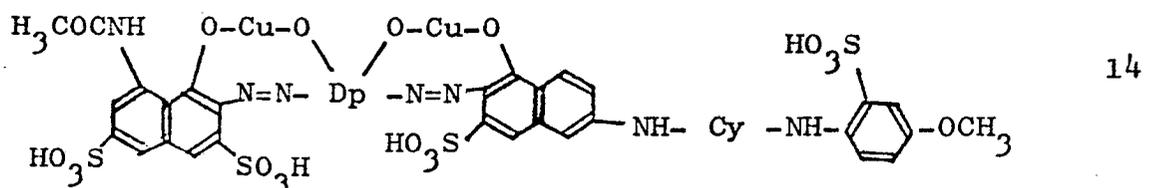
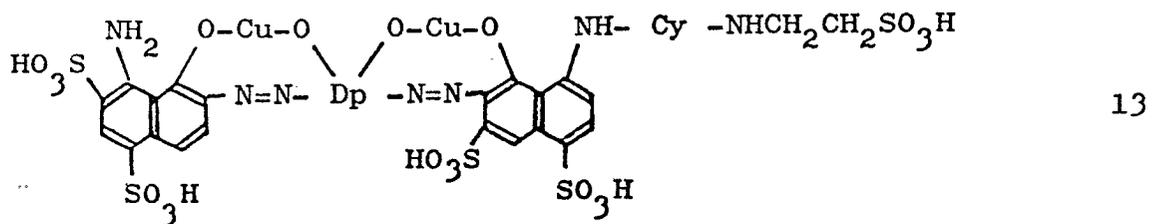
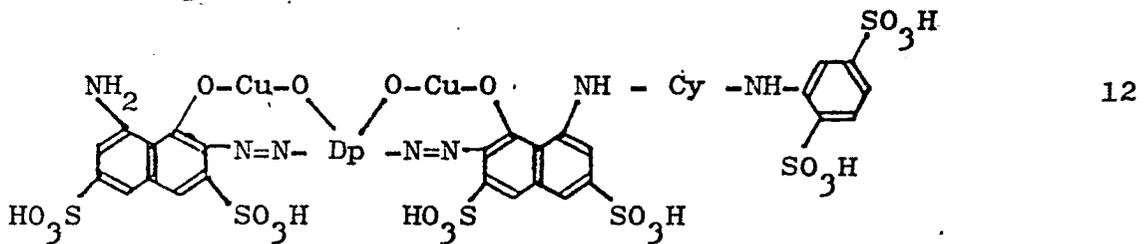
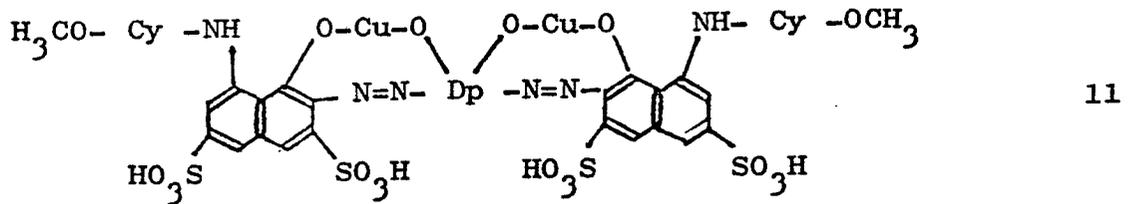
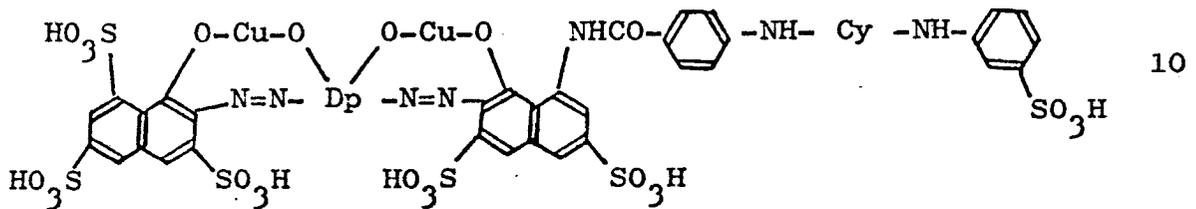
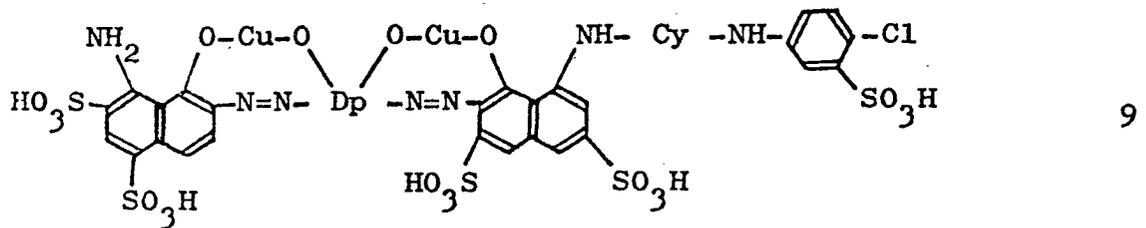
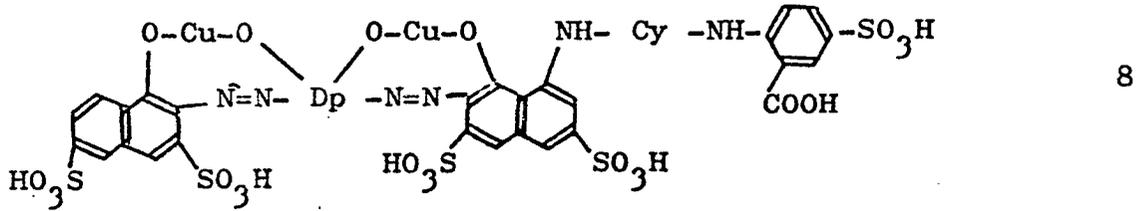
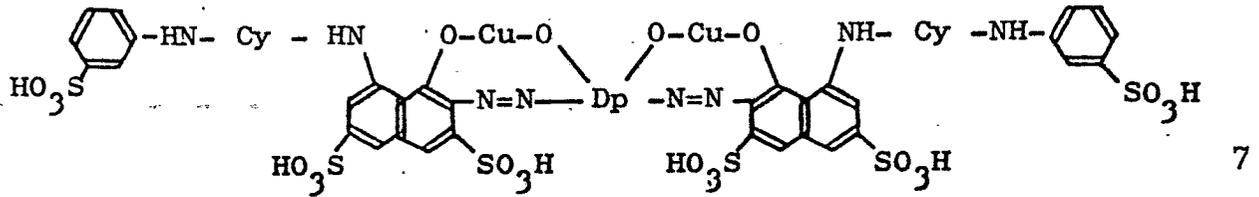
derum mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält ein blaugefärbtes Tuch mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und insbesondere mit ausgezeichneter Nassechtheit. Das gefärbte Tuch zeigt einen Echtheitsgrad von 4 oder höher (Verfleckung von Baumwolle) beim Echtheits-Waschtest JIS L-0844-1970, Methode A-4.

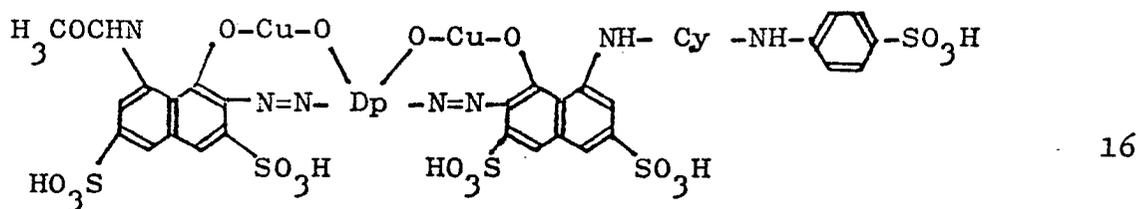
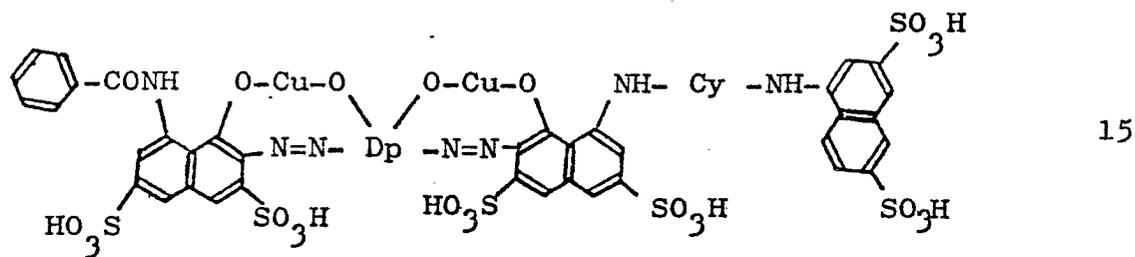
Beispiele 7 bis 16

Man färbt gemäss Beispielen 3 bis 6, wobei man Farbstoffe der nachstehenden Strukturformeln einsetzt. Man erhält gefärbte oder gedruckte Waren mit tiefblauer Färbung und ausgezeichneter Nassechtheit wie bei den Beispielen 3 bis 6. Die

verwendeten Farbstoffe können nach den Beispielen 1 bis 2 hergestellt werden.

Die nachfolgenden Strukturformeln geben die jeweils freie Säure wieder.





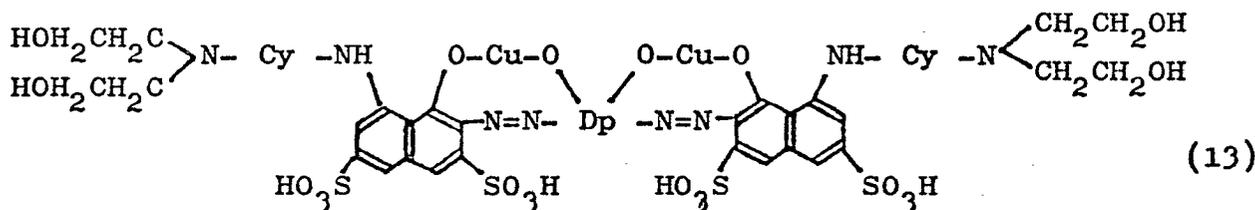
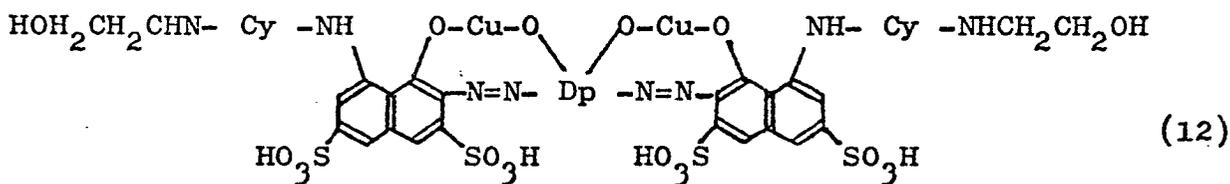
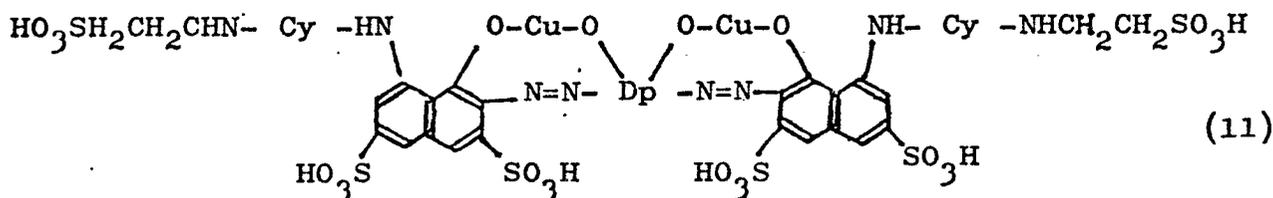
Beispiel 17

30 Teile der Disazoverbindung (5) werden in 500 Teilen Wasser aufgelöst und Eis wird zu der Lösung gegeben, wodurch sie auf 0 bis 5° C gehalten wird. Dann gibt man 0,5 Teile eines Dispergiermittels zu der Lösung, und diese wird genügend gerührt, worauf 11,5 Teile Cyanurchlorid zu der Lösung gegeben werden.

Die Reaktionsmischung wird mit 10%iger Sodalösung neutralisiert, wodurch der pH auf 6,5 bis 7,0 gehalten wird. Bei diesem pH wird die Umsetzung bei 0 bis 5° C während 4 Stunden durchgeführt. Nach beendeter Reaktion werden 9 Teile Taurin zu der Reaktionsmischung gegeben, und die Temperatur wird auf 50° C gehalten, und dann wird die Reaktion unter Beibehaltung eines pH's im Bereich von 7,0 bis 7,5 durch

geführt. Die Reaktion ist nach etwa 7 Stunden beendet. Dann erfolgt das Aussalzen des Reaktionsprodukts unter Zugabe von Natriumchlorid zu der Reaktionsmischung. Der Niederschlag wird durch Fixieren abgetrennt und bei einer Temperatur unter 80° C getrocknet. Der erhaltene Farbstoff hat die Strukturformel (11). Er färbt Cellulosefasern mit tiefblauer Färbung.

Die Arbeitsweise dieses Beispiels wird in gleicher Weise wiederholt, wobei jedoch 5,5 Teile Äthanolamin oder 9,5 Teile Diäthanolamin anstelle der 9 Teile Taurin eingesetzt werden. Man erhält Farbstoffe mit den Strukturformeln (12) und (13), welche Cellulosefasern mit tiefblauer Färbung färben.



Beispiele 18 bis 35

Farbstoffe, deren freie Säuren durch nachfolgende Strukturformeln wiedergegeben sind, werden sodann zur Durchführung der Färbverfahren gemäss Beispielen 3 bis 6 verwendet. Man erhält gefärbte oder bedruckte Waren mit tiefblauer Färbung

und ausgezeichneter Nassechtheit. Jedes der erhaltenen gefärbten oder bedruckten Materialien zeigt einen blauen Farbton. Die verwendeten Farbstoffe können nach dem Verfahren des Beispiels 17 hergestellt werden.

