(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080738 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09B 62/006, 62/008, 62/01

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02794

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2003 (18.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 771.9 22. März 2002 (22.03.2002) DE

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

(72) Erfinder; und

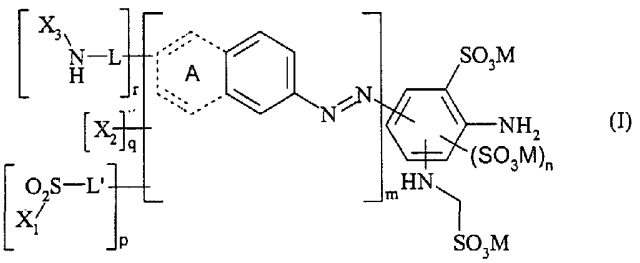
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MEIER, Stefan** [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE). **RUSS, Werner** [DE/DE]; Bad-Weilbach-Strasse 9, 65439 Flörsheim-Wicker (DE). **EHRENBERG, Stefan** [DE/DE]; Kelsterbacher Strasse 2c, 60528 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

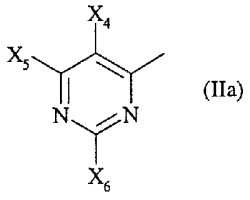
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WATER-SOLUBLE REACTIVE MONO- AND DI-AZO DYES

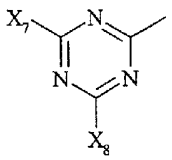
(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE REAKTIVE MONO- UND DISAZOFARBSTOFFE



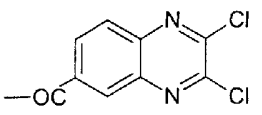
(I)



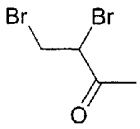
(IIa)



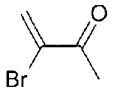
(IIb)



(IIc)



(IId)



(IIe)

(57) Abstract: The invention relates to dyes of general formula (I), where X_1 = $-CH_2CH_2Z$ or $-CH=CH_2$, Z = a group which can be eliminated by the action of alkali, X_2 = alkyl, alkoxy, halogen, COOM or SO_3M, X_3 = a heterocyclic reactive group of general formula (IIa) or (IIb), or a reactive group of formula (IIc), (IId) or (IIe), whereby said variables are as defined in claim 1, methods for production and use thereof for dyeing and printing of material comprising hydroxy- and/or carboxamide groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), worin X_1 für einen Rest $-CH_2CH_2Z$ oder $-CH=CH_2$ steht, worin Z für eine Gruppierung steht, die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann, X_2 Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOM oder SO_3M bedeutet, X_3 eine heterocyclische Reaktivgruppe der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb) oder eine Reaktivgruppe der Formel (IIc), (IId) oder (IIe) bedeutet, wobei die genannten Variablen wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material.

WO 03/080738 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

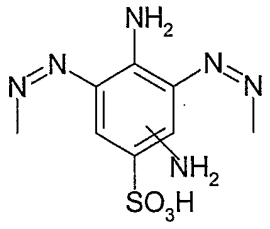
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

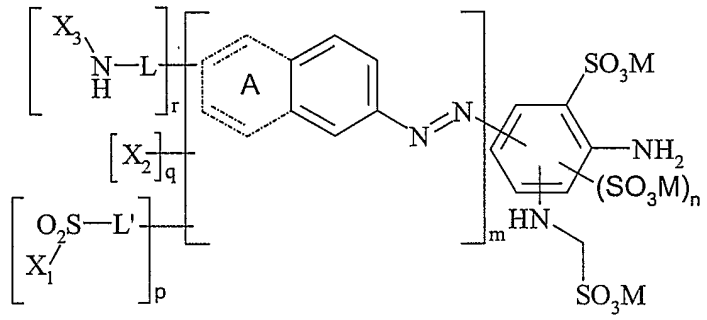
Beschreibung

Wasserlösliche Mono- und Disazofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.
Aus der EP-A 785 237 sind Reaktivfarbstoffe bekannt, die das Strukturelement



enthalten.
Die vorliegende Erfindung betrifft nun Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin

m 1 oder 2,

n 0 oder 1,

q 0, 1, 2 oder 3 und

p 0, 1 oder 2,

r 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei

p + r gleich 1 oder 2 ist und

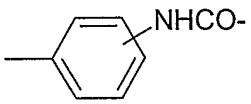
X_1 für einen Rest $-CH_2CH_2Z$ oder $-CH=CH_2$ steht, worin Z für eine Gruppierung steht, die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann,

M Wasserstoff, Ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls,

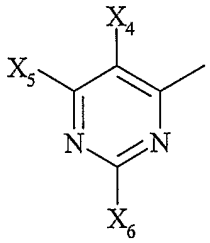
X_2 Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOM oder SO_3M,

L eine direkte Bindung oder Alkylen,

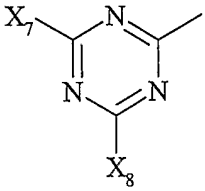
L' eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel



X_3 eine heterocyclische Reaktivgruppe der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)

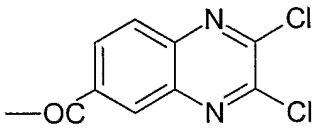


(IIa)

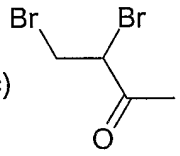


(IIb)

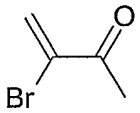
oder eine Reaktivgruppe der Formel (IIc), (IId) oder (IIe)



(IIc)



(IId)



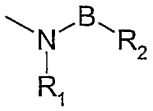
(IIe)

bedeuten, worin

X_4 bis X_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Rest X_4 bis X_6 Halogen ist,

X_7 Halogen oder X_8 bedeutet und

X_8 für einen Substituenten der allgemeinen Formel (III) steht



(III)

worin

R_1 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B für Alkylen, durch ein Sauerstoffatom unterbrochenes Alkylen, Arylen oder Arylalkylen und

R_2 für einen Rest SO_3M, SO_2-CH_2CH_2Z oder SO_2-$CH=CH_2$ steht,

worin Z wie oben angegeben definiert ist

und wobei der mit A gekennzeichnete Ring entweder abwesend oder anwesend ist.

In der Verbindung der allgemeinen Formel (I) kann ein für M stehendes Alkalimetall insbesondere Lithium, Natrium und Kalium sein, während als Erdalkalimetall insbesondere Calcium in Frage kommt. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

Für X_2, X_4 bis X_6 und X_7 stehendes Halogen bedeutet insbesondere Fluor oder Chlor.

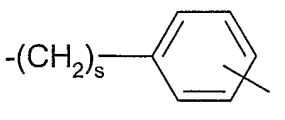
Für R_1 oder X_2 stehendes Alkyl ist bevorzugt (C_1-C_8)-Alkyl und besonders bevorzugt (C_1-C_4)-Alkyl. Beispiele für derartige Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Ganz besonders bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für für R_1 oder X_2 stehendes Alkoxy. Ganz besonders bevorzugte Alkoxy-Gruppen sind also Methoxy und Ethoxy.

Für R_1 stehendes Aryl ist insbesondere Phenyl, das auch durch zum Beispiel (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, Chlor, Fluor oder die SO_3H-Gruppe ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

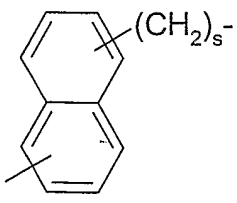
Für B oder L stehendes Alkylen ist bevorzugt (C_1-C_8)-Alkylen und besonders bevorzugt (C_1-C_4)-Alkylen. Beispiele für derartige Alkylengruppen sind Methylen, Ethylen, n-Propylen, i-Propylen und Butylen. Durch ein Sauerstoffatom unterbrochenes Alkylen ist insbesondere – $(CH_2)_u$-O-$(CH_2)_v$-, worin u und v unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 3 stehen.

Für B stehendes Arylen ist insbesondere Phenylen und Naphthylen, wobei meta- und para-Phenylen bevorzugt sind.

Für B stehendes Arylalkylen ist bevorzugt eine Gruppe der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



(IVa)



(IVb)

worin s für eine Zahl von 1 bis 4 steht und die freie Valenz am aromatischen Kern sowohl an N, als auch an R_2 gebunden sein kann.

Für Z stehende Reste, die durch Einwirkung von Alkali, d.h. also unter Färbebedingungen, eliminiert werden können, sind beispielsweise Chlor, Brom, Sulfato, Thiosulfato, Phosphato, (C_2-C_5)-Alkanoyloxy wie z.B. Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfobenzoyloxy oder p-Toluylsulfonyloxy, wobei Sulfato bevorzugt ist.

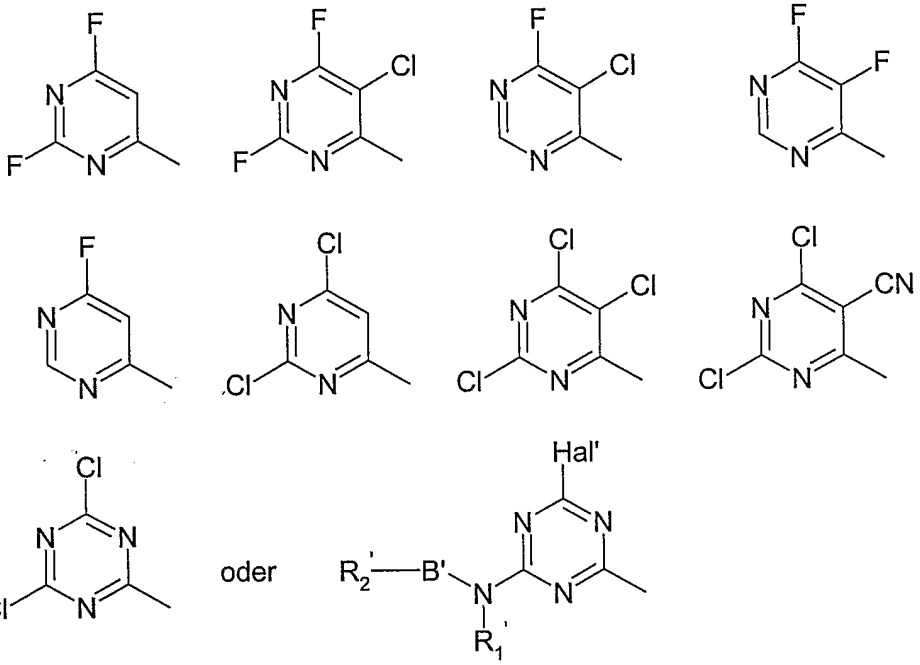
Die Gruppen "Sulfato", "Thiosulfato" und "Phosphato" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß entsprechen Thiosulfatogruppen der allgemeinen Formel -S-SO_3M, Phosphatogruppen der allgemeinen Formel -OPO_3M_2 und Sulfatogruppen der allgemeinen Formel -OSO_3M, in welchen M die obengenannte Bedeutung besitzt.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfüllen die Bedingung $p+r=1$, während besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die Bedingung $p+r=2$ erfüllen. Falls $m=1$ ist, ist bevorzugt $p+r=1$.

X_2 bedeutet bevorzugt (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy oder SO_3M und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder SO_3M, worin M für Wasserstoff oder Natrium steht.

L und L' stehen bevorzugt für eine direkte Bindung.

X_3 steht bevorzugt für eine Gruppe der Formel



wobei

Hal' für Chlor oder Brom,

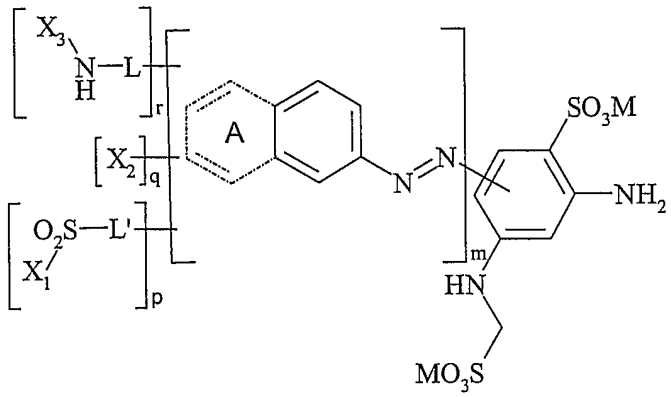
R_1' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

B' für Ethylen, Propylen oder – CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- und

R_2' für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$ oder -$SO_2CH=CH_2$ steht.

Falls r für 2 steht, können die Reste X_3 gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Ebenso können die Reste X_2 gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben, falls q 2 oder 3 bedeutet und können die Reste X_1 gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben, falls p für 2 steht.

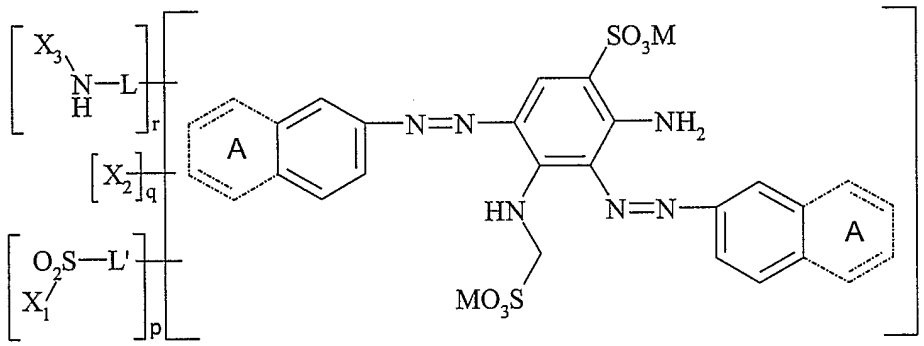
Besonders bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) entsprechen der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

worin X_1 bis X_3, A, L, L', M, m, r, p und q wie oben angegeben definiert sind.

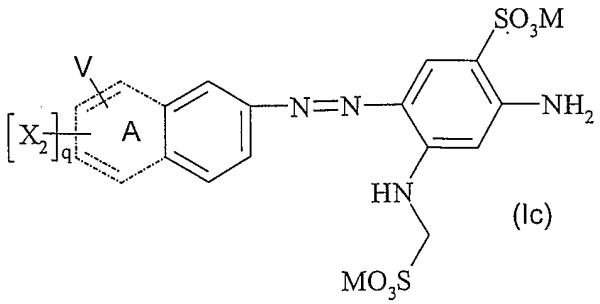
Besonders bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) entsprechen außerdem der allgemeinen Formel (Ib)



(Ib)

worin X_1 bis X_3, A, L, L', M, r, p und q wie oben angegeben definiert sind.

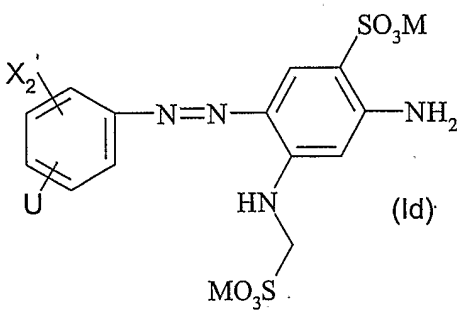
Besonders bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) entsprechen weiterhin der allgemeinen Formel (Ic)



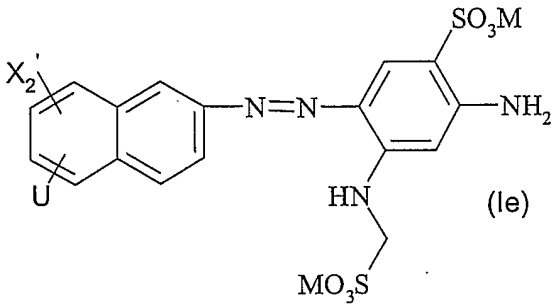
(Ic)

worin M, X_2 und q wie oben angegeben definiert sind und V für X_3-NH-L- oder X_1-O_2S-L'- steht, wobei X_1, X_3, A, L und L' wie oben angegeben definiert sind.

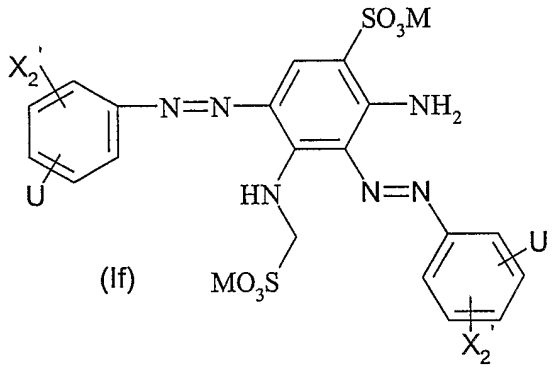
Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) entsprechen den nachfolgenden allgemeinen Formeln (Id) bis (Iq)



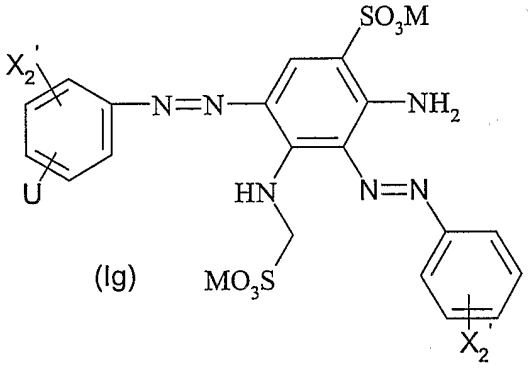
(Id)



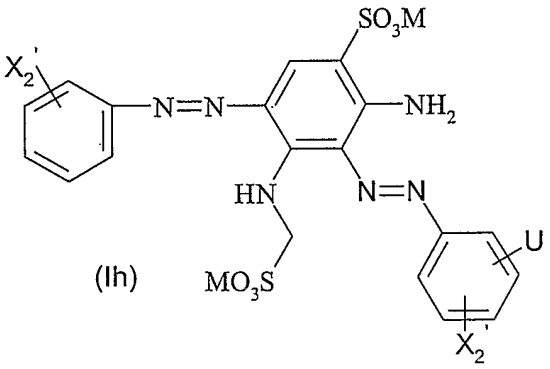
(Ie)



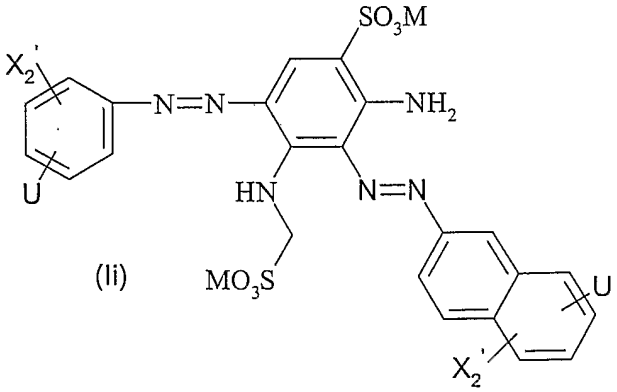
(If)



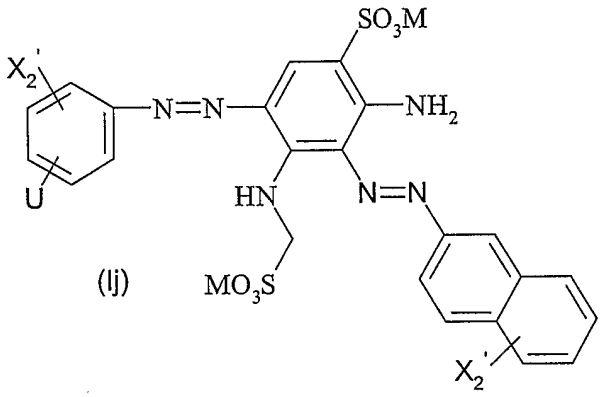
(Ig)



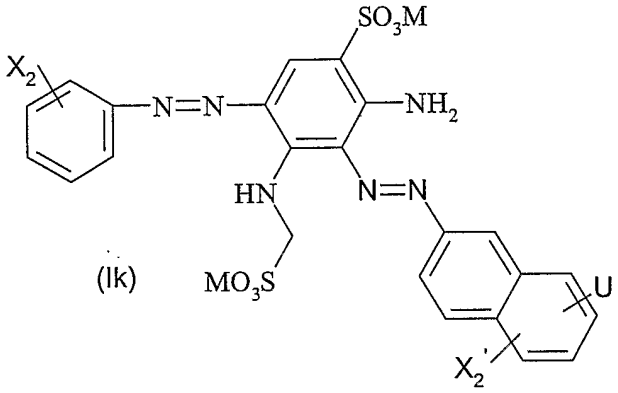
(Ih)



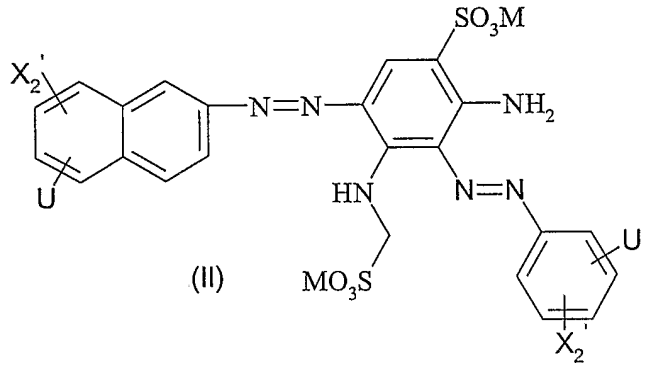
(Ii)



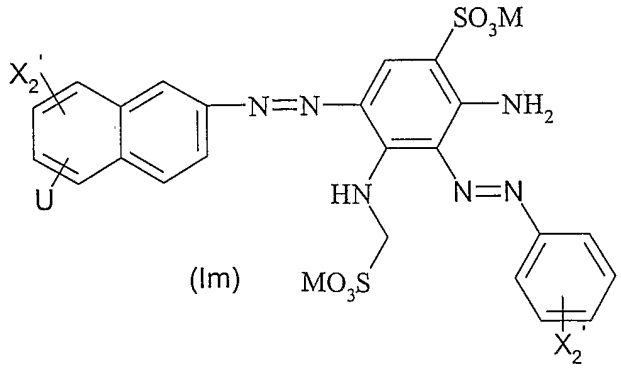
(Ij)



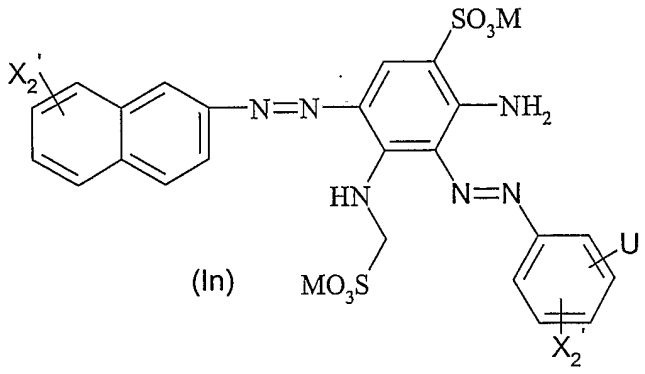
(Ik)



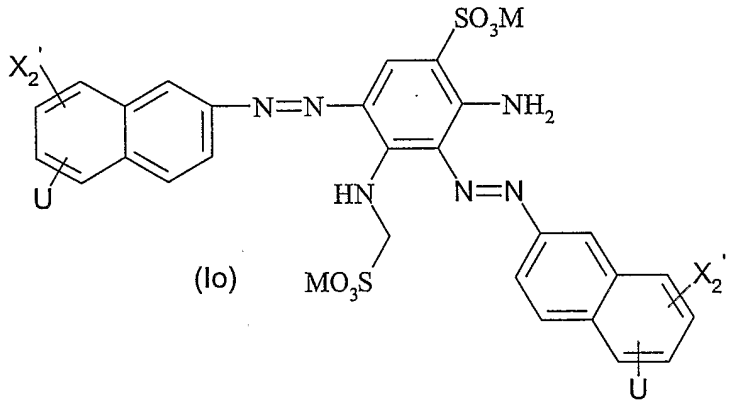
(Il)



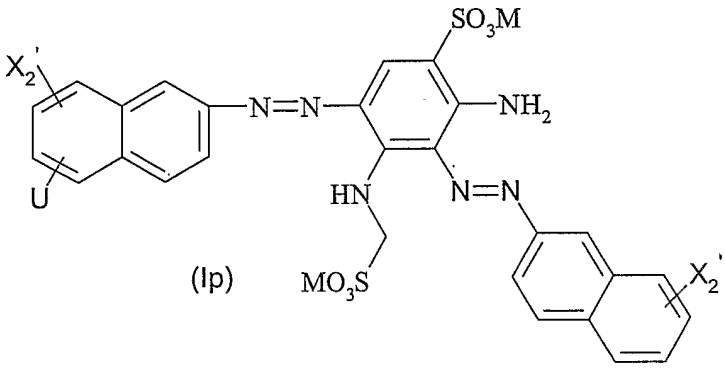
(Im)



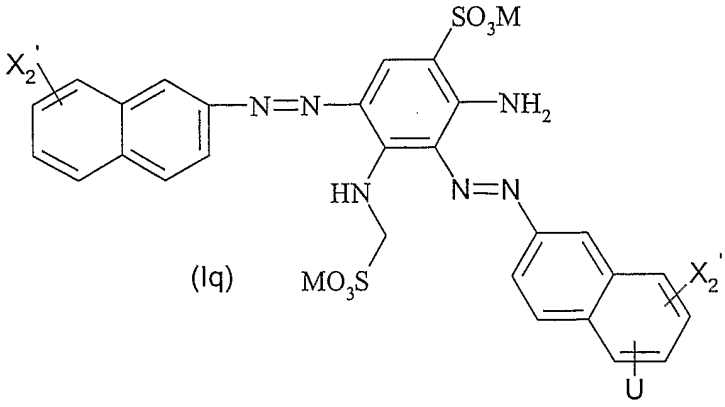
(In)



(Io)



(Ip)



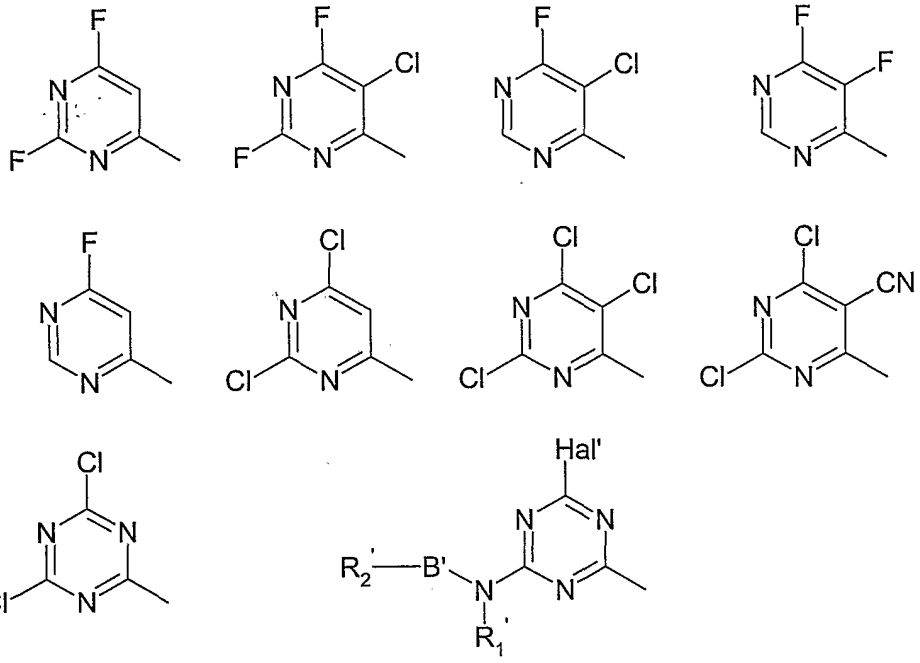
(Iq)

worin jeweils

M Wasserstoff oder Natrium und

X_2' Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, COOM oder SO_3M bedeuten und

U für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$, $-SO_2CH=CH_2$ oder – NH-U' steht, worin M Wasserstoff oder Natrium bedeutet und U' für eine der Formeln



steht, wobei

Hal' für Chlor oder Fluor,

R_1' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

B' für Ethylen, Propylen oder – CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- und

R_2' für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$ oder $-SO_2CH=CH_2$ steht.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) liegen in der Regel als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vor. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat,

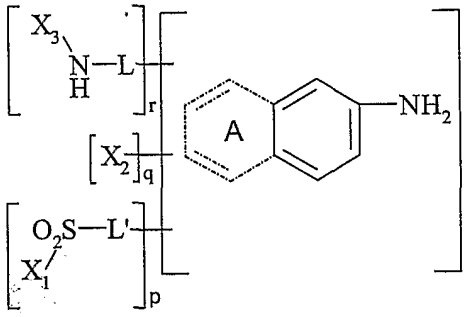
Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtricitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

Bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) als Farbstoffpulver oder als Farbstoffgranulat mit einem Gehalt von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Pulver bzw. das Granulat, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Granulate weisen insbesondere Korngrößen von 50 bis 500 m auf. Diese festen Präparationen können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation enthalten. Sofern die Farbstoffe in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%., wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt. Die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), in denen $p \neq 0$ ist und/oder die eine Gruppe der Formel (IIb) enthalten, worin X_8 für eine Gruppe der Formel (III) steht, können bei gleichem Chromophor hinsichtlich der faserreaktiven Gruppe SO_2X_1 bzw. R_2 unterschiedliche Struktur besitzen. Insbesondere kann bei gleichem Chromophor SO_2X_1 bzw. R_2 zum einen $-SO_2CH=CH_2$ und zum anderen $-SO_2CH_2CH_2Z$, besonders bevorzugt ß-Sulfatoethylsulfonyl, bedeuten. Dabei kann der Anteil des Farbstoffes in Vinylsulfonyl-Form bei bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf den jeweiligen Farbstoffchromophor, liegen. Bevorzugt liegt der Anteil an Vinylsulfonyl-Farbstoff zu ß-ethylsubstituiertem Farbstoff im Molverhältnis zwischen 5:95 und 30:70.

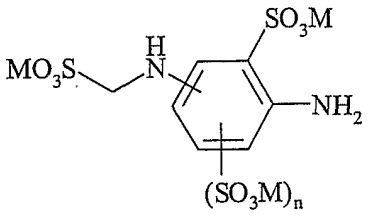
Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel I können

beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V)



(V)

worin p, q, r, A, L, X_1, X_2 und X_3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, diazotiert und auf eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



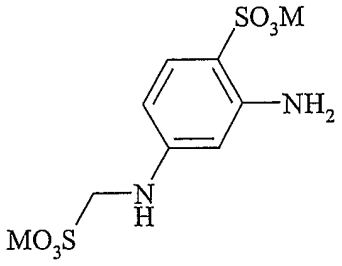
(VI)

kuppelt.

Setzt man bei diesem Herstellungsverfahren pro Äquivalent Verbindung der allgemeinen Formel (VI) ein Äquivalent Verbindung der allgemeinen Formel (V) ein, so entstehen erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), in denen m für 1 steht. Setzt man dagegen pro Äquivalent Verbindung der allgemeinen Formel (VI) zwei Äquivalente Verbindung der allgemeinen Formel (V) ein, so entstehen erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), in denen m für 2 steht.

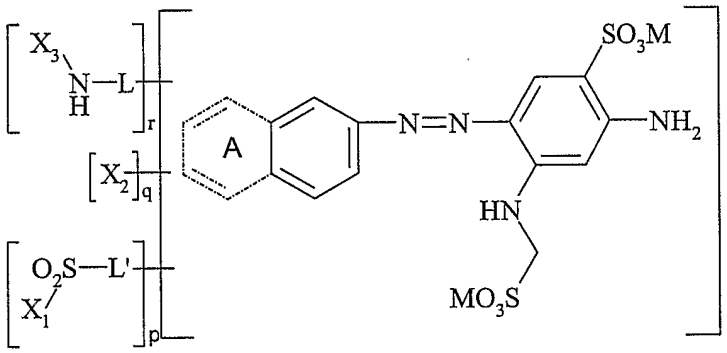
Soll eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der m für 2 steht, hergestellt werden, so gilt in den aromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel (V) die Bedingung $p+r=1$ oder 2 nicht. p und r sind vielmehr so zu wählen, daß die erhaltene erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel (I) die Bedingung $p+r=1$ oder 2 erfüllt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird zunächst ein Äquivalent aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V) diazotiert und mit einem Äquivalent einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIa)



(VIa)

worin M wie oben angegeben definiert ist, im pH-Bereich zwischen 0 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, gekuppelt. Die dabei erhaltenen Monoazofarbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel (Ir)



(Ir)

worin p, q, r, A, L, X_1, X_2, X_3 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben. Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (Ir) färben Baumwolle in goldgelben bis rotstichig-gelben Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

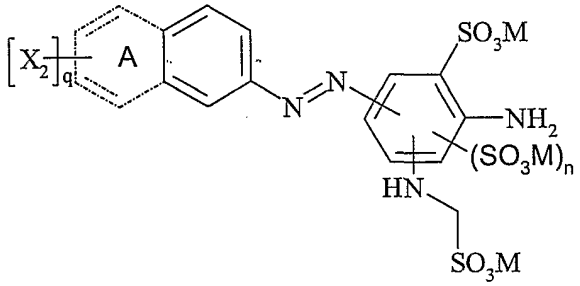
Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (Ir) können falls gewünscht nun mit einem zweiten Äquivalent des aromatischen Amins der allgemeinen Formel (V), welches zuvor nach bekannten Methoden diazotiert wurde, zu Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) umgesetzt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen m = 2 ist, können die beiden Äquivalente aromatisches Amin bezüglich der Variablen p, q, r, L, L', X_1, X_2 und X_3 gleich oder verschieden sein. Falls die beiden Äquivalente aromatisches Amin bezüglich der Variablen p, q, r, L, L', X_1, X_2 und X_3 gleich sind, so ist es besonders bevorzugt, die Umsetzung in einem Eintopfverfahren ("Eintopfkupplung") zu bewerkstelligen. In diesem Fall

werden dann zwei Äquivalente des aromatischen Amins der allgemeinen Formel (V) diazotiert und auf ein Äquivalent Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gekuppelt.

Die gemäß Eintopfkupplung erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind identisch mit den Verbindungen, die gemäß "serieller Kupplung", das heißt durch zweimaliges, hintereinander erfolgendes Ankuppeln jeweils eines Äquivalentes aromatischen Amins der allgemeinen Formel (V) derselben chemischen Struktur, erhalten werden.

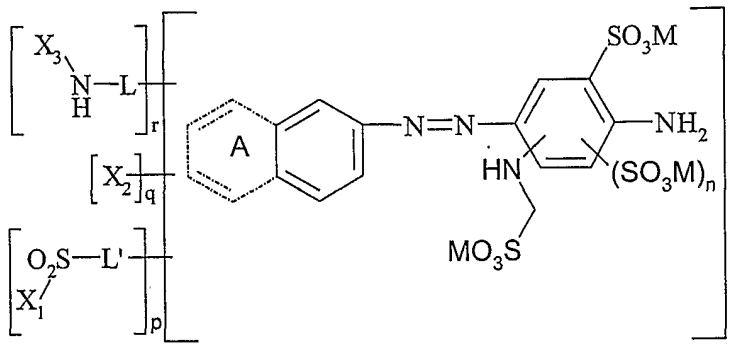
Erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), in denen m für 2 steht und p + r = 1 ist, können dadurch hergestellt werden, daß ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V), in dem p + r = 0 ist, diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



(VII)

worin q, n, A, X_2 und M wie oben angegeben definiert, umgesetzt werden. In einem zweiten Schritt wird dann ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V), in dem p + r = 1 ist, diazotiert und mit der verbindung der allgemeinen Formel (VII) zum erfindungsgemäßen Disazofarbstoff weitergekuppelt.

Umgekehrt lässt sich natürlich auch zunächst ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V), in dem p + r = 1 ist, diazotieren und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) zu erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (Is)



(Is)

worin n, p, q, r, A, L, X_1, X_2, X_3 und M wie oben angegeben definiert sind und worin p + r = 1 ist, kuppeln. Im zweiten Schritt wird dann ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V), in dem p + r = 0 ist, diazotiert und zum erfindungsgemäßen Disazofarbstoff weitergekuppelt.

In beiden Fällen erhält man monofunktionelle Disazoreaktivfarbstoffe, die bei geeigneter Wahl von erster und zweiter Diazokomponente isomer zueinander sind.

Bevorzugte aromatische Amine der allgemeinen Formel (V), in denen p + r = 0 ist, sind Anilin- oder Naphthylamin-Derivate, insbesondere aber deren Sulfonsäuren. Als Beispiele seien Anilin-2-sulfonsäure, Anilin-3-sulfonsäure, Anilin-4-sulfonsäure, 4-Methylanilin-2-sulfonsäure, 4-Methylanilin-3-sulfonsäure, 4-Methylanilin-2,5-disulfonsäure, 4-Methoxyanilin-2-sulfonsäure, 4-Methoxyanilin-2,5-disulfonsäure, 2-Chloranilin-5-sulfonsäure, 2-Chloranilin-4-sulfonsäure, 2-Methoxy-5-methylanilin-4-sulfonsäure, 2,5-Dimethoxyanilin-4-sulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, 2-Methoxyanilin-5-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5,7-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-

Aminonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure und 2-Aminonaphthalin-3,6,8-disulfonsäure genannt.

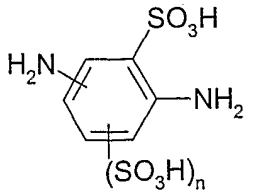
Bevorzugte aromatische Amine der allgemeinen Formel (V), in denen $p+r \neq 0$ ist, entsprechen den vorgenannten Verbindungen, tragen aber zusätzlich die entsprechende Anzahl von Substituenten – L'– SO_2X_1 bzw. – L-NH-X_3.

Die zur Herstellung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) notwendigen Diazotierungs- und Kupplungsreaktionen sind dem Fachmann an sich bekannt und können in allgemein üblicher, in der einschlägigen Literatur ausführlich beschriebenen Art und Weise ausgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) werden bei den angegebenen Herstellungsverfahren als Lösung oder Suspension erhalten und können beispielsweise durch Aussalzen isoliert werden. Die Farbstoffe können auch sprühgetrocknet werden, aber auch ein Eindampfen der Lösung oder Suspension ist möglich.

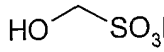
Die aromatischen Amine der allgemeinen Formel (V) sind an sich bekannt und können nach dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind zum Teil ebenfalls beschrieben (beispielsweise 3-Sulfomethylaminoanilin-6-sulfonsäure in JP 60 243157 und JP 61 57650). Sie können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)



(VIII)

worin n 0 oder 1 bedeutet, mit Formaldehydbisulfit der Formel (IX)



(IX)

worin M die oben angegebene Bedeutung hat. Üblicherweise wird bei dieser Umsetzung eine Lösung der Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) bei einem pH-Wert von 3 bis 9 mit Formaldehydbisulfit versetzt und bei einer

Reaktionstemparatur von 30° bis 80°C kondensiert.

Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (1) besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber in Form von Fasern der genannten Materialien verwendet. Bevorzugt werden sie zum Färben und Bedrucken cellulosehaltiger Fasermaterialien aller Art verwendet. Außerdem eignen sie sich auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z. B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Es ist auch möglich, mit ihnen Textilien oder Papier nach dem Inkjet-Verfahren zu bedrucken.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) zum Färben oder Bedrucken der genannten Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man einen oder mehrere erfindungsgemäße Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) als Farbmittel einsetzt.

Vorteilhafterweise können die bei der Synthese anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Konzentrieren oder Verdünnen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Bevorzugt kommen die genannten Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.
Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen

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

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (I) lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.
So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten, Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

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

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben demüblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittels sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.
Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (1) zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen, sehr gutes Aufbauvermögen,

sowie hohe Licht- und Schweißlichtechtheit aus. Sie können daher nach dem Ausziehfärbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d. h. der Seifverlust sehr gering ist. Sie eignen sich auch besonders zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z. B. von Wolle oder Seide oder von Mischgeweben, die Wolle oder Seide enthalten.

Des weiteren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel (1) darin aus, daß sich nach dem Färbeprozeß auf dem Fasermaterial nicht fixierte Farbstoffanteile sehr leicht auswaschen lassen, ohne daß Weißwäsche, die sich mit in dem Waschprozeß befindet, durch den sich ablösenden Farbstoff angeschmutzt wird. Hieraus ergeben sich Vorteile für den Färbeprozeß, indem Waschzyklen und damit Kosten eingespart werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffen der allgemeinen Formel (1) hergestellten Färbungen und Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Naßechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweißechtheiten sowie gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.
Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säure angegeben. Im allgemeinen werden sie aber in Form ihrer Alkalimetallsalze, wie Lithium-, Natrium oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und

in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

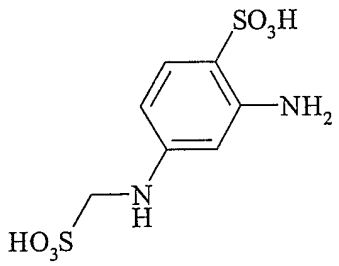
Die für die erfindungsgemäßen Farbstoffe angegebenen Absorptionsmaxima (λ_{max}) im sichtbaren Bereich wurden anhand ihrer Alkalimetallsalze in wäßriger Lösung ermittelt.

Beispiel 1:

Synthese einer Verbindung der Formel (VI) (Vorprodukt)

18.8 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 150 Teilen Wasser suspendiert und durch Zugabe von 20%iger Natriumhydroxid-Lösung neutral gelöst. Bei 20°C gibt man 14.7 g Formaldehydbisulfit (Na-Salz) zu und erwärmt auf 50°C. Bei pH 5.0 bis 5.5 wird 4 Stunden nachgerührt. Die erhaltene Lösung wird eingedampft oder direkt weiter umgesetzt.

Der nach Eindampfen erhaltene, gelbliche Rückstand entspricht der Verbindung der Formel (VIa)



(VIa)

^{1}H-NMR (400 MHz, d_6-DMSO): δ (ppm) = 3.77 (d, 2 H, ^{3}J= 6.6 Hz, CH_2), 5.28 (s, 2 H, NH_2), 5.54 (t, 1 H, ^{3}J= 6.6 Hz, NH), 5.82 (dd, 1 H, ^{3}J= 8.1 Hz, ^{4}J= 2.2 Hz, H_{ar}), 5.86 (d, 1 H, ^{4}J= 2.2 Hz, H_{ar}), 7.08 (d, 1 H, ^{3}J= 8.1 Hz, H_{ar}).

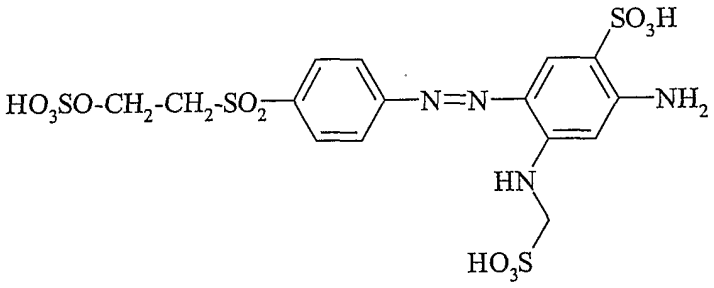
Beispiel 2:

In eine Suspension von 28.1 g 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 200 Teilen Wasser trägt man bei 15°C nacheinander 0.5 g eines handelsüblichen Dispergiermittels und 21 Teile 31%iger Salzsäure ein und rührt 15 Minuten nach.

Anschließend tropft man 13.2 Teile einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung in Wasser zu und rührt bei Überschuß Nitrit 60 Minuten nach. Überschüssiges Nitrit wird sodann durch Zugabe von 10%iger Amidoschwefelsäure zerstört. In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man anschließend die unter Beispiel 1 hergestellte Lösung der Verbindung der Formel (VIa).

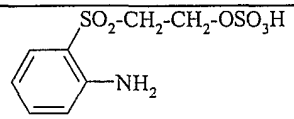
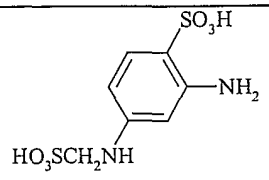
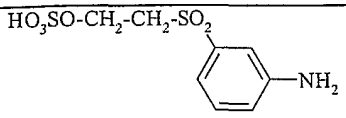
Dann wird der pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Natriumcarbonat-Lösung auf 5 bis 6 gestellt und bei 20°C ausgekuppelt.

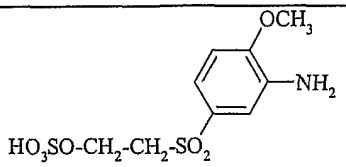
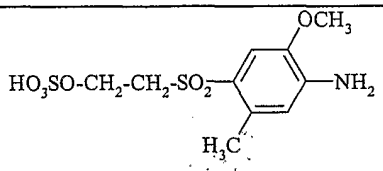
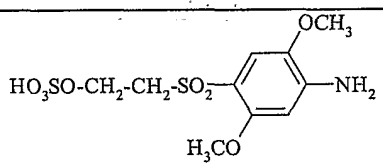
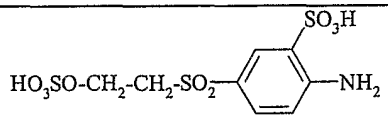
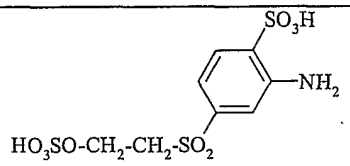
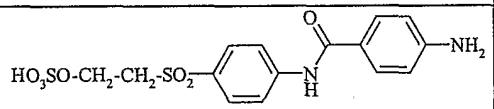
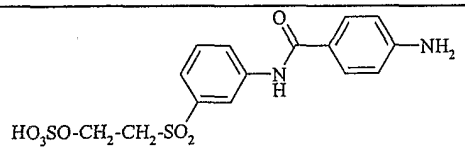
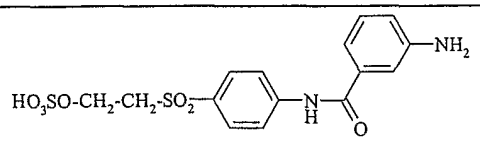
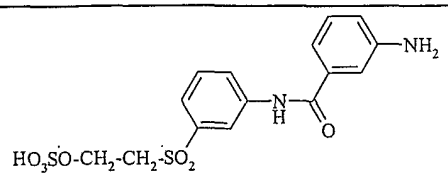
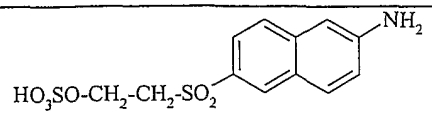
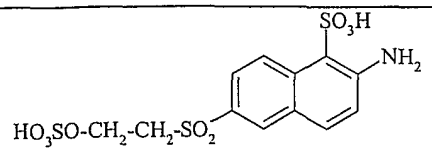
Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man einen Farbstoff der Formel (Ie)

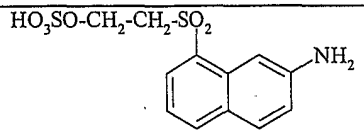
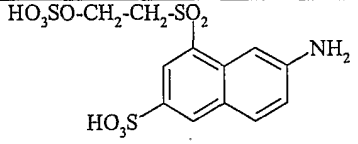


der Baumwolle in rotstichig gelben Tönen mit guten Echtheiten färbt bzw. bedruckt λ_{max} = 445 nm.

In analoger Weise werden die Farbstoffe der Beispiele (3) bis (17) erhalten, wenn man Amine R-NH_2 nach der in Beispiel 2 beschriebenen Weise diazotiert und auf die Verbindung (VIa) kuppelt.

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
3)			gelb	416
4)		- " -	gelb	422

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
5)		- " -	gelb	406
6)		- " -	gelb	428
7)		- " -	gelb	446
8)		- " -	gelb	412
9)		- " -	gelb	409
10)		- " -	gelb	407
11)		- " -	gelb	404
12)		- " -	gelb	408
13)		- " -	gelb	405
14)		- " -	gelb	436
15)		- " -	gelb	438

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
16)		- " -	gelb	429
17)		- " -	gelb	430

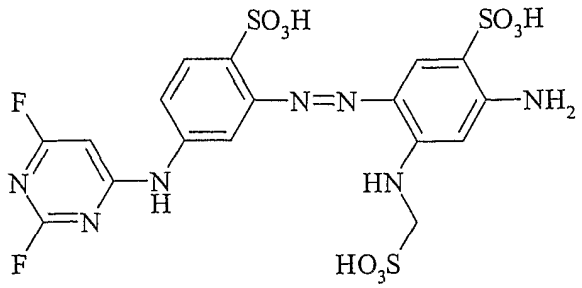
Beispiel 18

18.8 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 150 Teilen Wasser suspendiert und durch Zugabe von Lithiumhydroxid-Lösung neutral gelöst. Man kühlt auf 10°C ab und tropft in einer Stunde 17.4 Teile 2,4,6-Trifluor-pyrimidin zu, wobei mit 15% iger Sodalösung ein pH-Wert von 5.5 gehalten wird. Nach beendeter Zugabe lässt man auf 20° bis 25°C aufwärmen und rührt noch eine Stunde nach. Anschliessend wird filtriert und mit 6.9 Teilen Natriumnitrit versetzt.

Das Filtrat kühlt man durch Einwerfen von Eis auf 10°C ab und tropft es in 30 Minuten auf eine Vorlage von 100 Teilen Eis und 60 Teilen konz. Salzsäure (31%). Man rührt 1 Stunde nach und zerstört den Nitrit-Überschuss durch Zugabe von Amidoschwefelsäure.

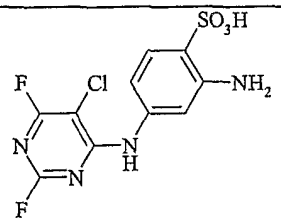
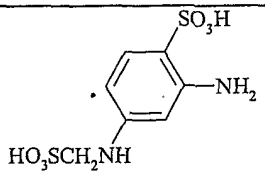
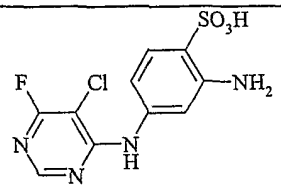
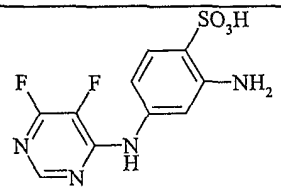
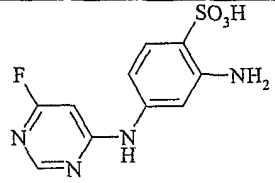
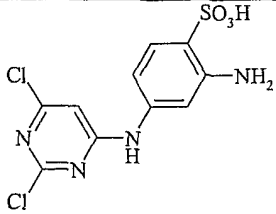
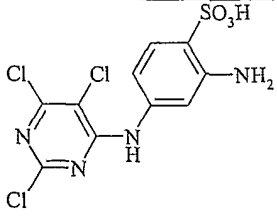
In die saure Diazotierung tropft man anschließend die in Beispiel 1 beschriebene Lösung der Verbindung (VIa) und stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 5.0 bis 5.5 ein.

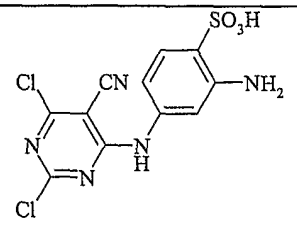
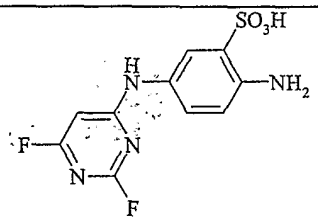
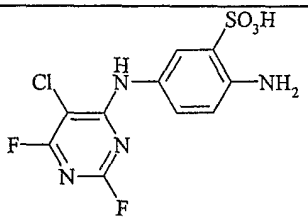
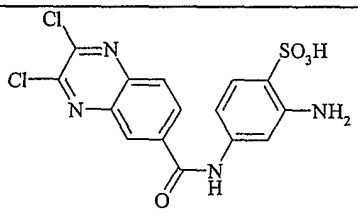
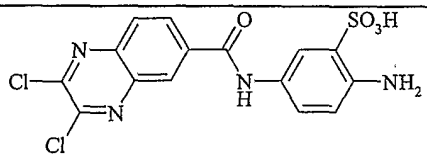
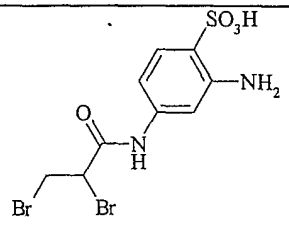
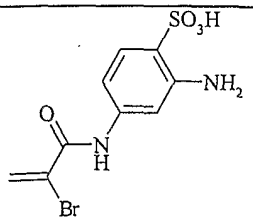
Die erhaltene Lösung wird eingedampft. Man erhält eine Farbstoff der Formel,

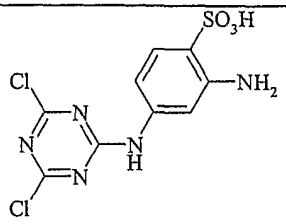


der Baumwolle in gelben Tönen (λ_{max} = 406 nm) mit guten Echtheiten färbt bzw. bedruckt.

In analoger Weise werden die Farbstoffe der Beispiele (19) bis (32) erhalten, wenn man die in der nachfolgenden Tabelle angegebene Aminoverbindungen R-NH_2 nach der in Beispiel 18 angegebenen Weise diazotiert und kuppelt.

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
19)			gelb	417
20)		- " -	gelb	416
21)		- " -	gelb	418
22)		- " -	gelb	417
23)		- " -	gelb	421
24)		- " -	gelb	418

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
25)		- " -	gelb	415
26)		- " -	gelb	412
27)		- " -	gelb	415
28)		- " -	gelb	414
29)		- " -	gelb	412
30)		- " -	gelb	412
31)		- " -	gelb	415

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
32)		- " -	gelb	414

Beispiel 33

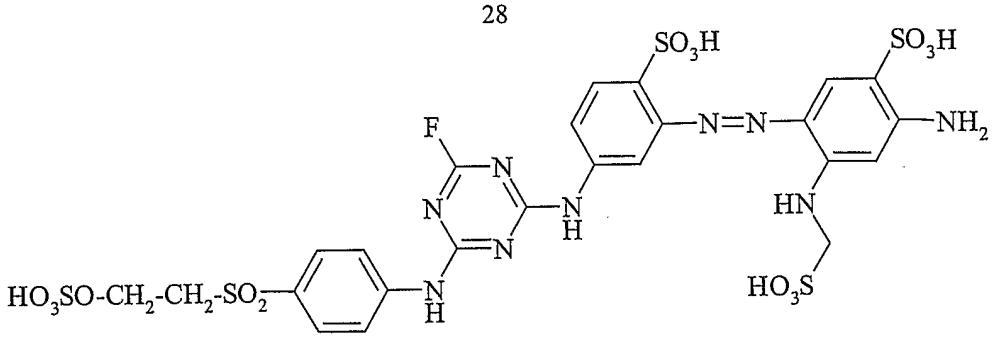
Man löst 28.1 Teile 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 250 Teilen Wasser durch Neutralisation mit festem Natriumhydrogencarbonat. In die Lösung gibt man 4.2 Teile Natriumfluorid und kühlt anschließend durch Zugabe von Eis auf 0° bis 5°C ab.

Man tropft nun innerhalb von 5 Minuten 13.5 Teile Trifluortriazin zu, wobei der pH-Wert zunächst schnell abfällt und sich anschließend bei 4.5 bis 5.0 einpendelt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 15 Minuten nach. Dann tropft man eine neutralisierte Lösung von 18.8 Teilen 2,4-Diaminobenzol-sulfonsäure in Wasser zu und stellt den pH-Wert auf 6.0 bis 6.5 ein. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man auf 30° bis 35°C und rührt 60 Minuten nach. Die erhaltene Lösung wird filtriert und mit 6.9 Teilen Natriumnitrit versetzt. Die erhaltene Lösung kühlt man durch Einwerfen von Eis auf 10°C ab und tropft sie in 30 Minuten auf eine Vorlage von 100 Teilen Eis und 60 Teilen konz. Salzsäure (31%). Man rührt 1 Stunde nach und zerstört den Nitrit-Überschuss durch Zugabe von Amidoschwefelsäure.

In die saure Diazotierung tropft man anschließend die in Beispiel 1 beschriebene Lösung der Verbindung (VIa).

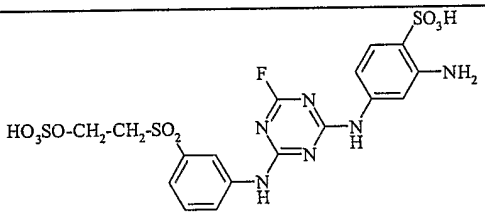
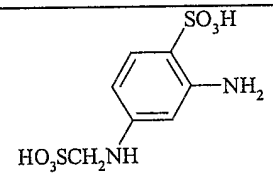
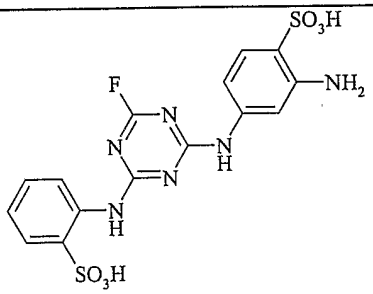
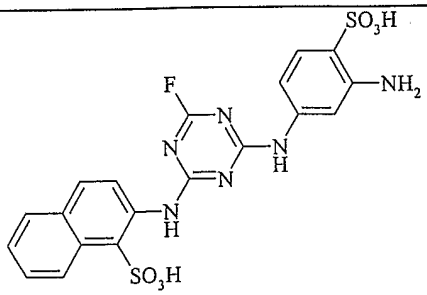
Es stellt sich ein pH-Wert von 2.0 bis 2.5 ein. Nach 1 Stunde Nachrühren wird mit Sodalösung auf pH 5.5 gestellt und anschließend mit NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 gepuffert. Die erhaltene Lösung wird eingedampft.

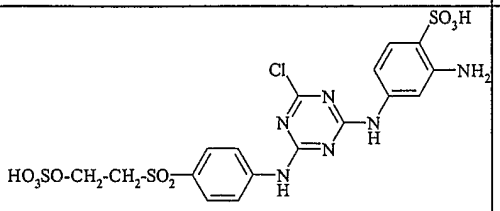
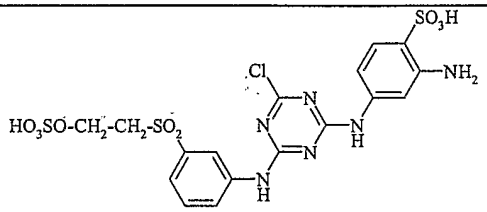
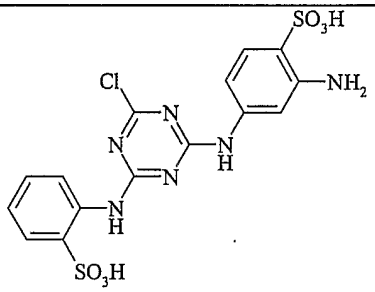
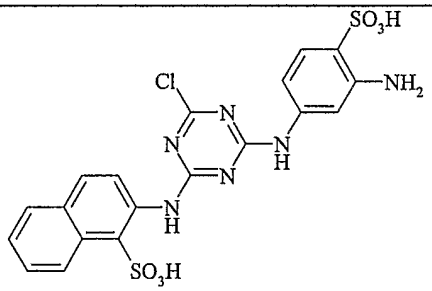
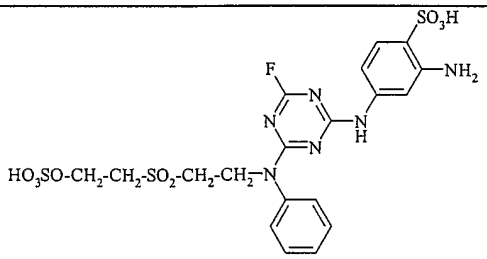
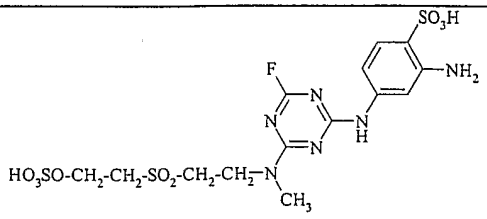
Man erhält einen Farbstoff der Formel

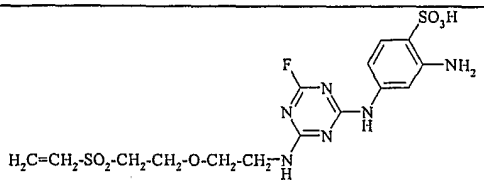
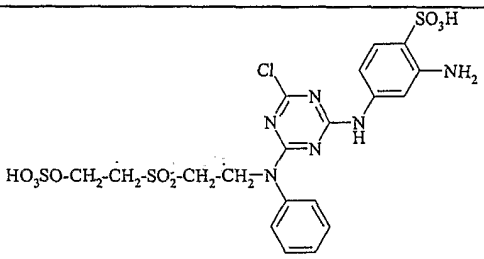
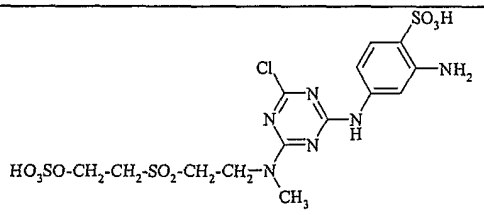
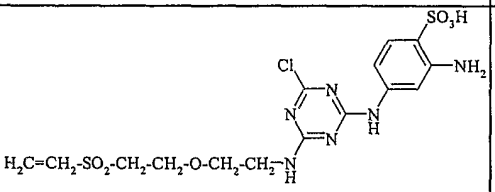
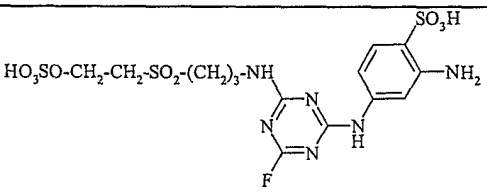


der Baumwolle in gelben Tönen (λ_{max} = 408) nm mit guten Echtheiten färbt bzw. bedruckt.

In analoger Weise werden die Farbstoffe der Beispiele (35) bis (47) erhalten, wenn man die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Aminoverbindungen R-NH_2 nach der in Beispiel 31 angegebenen Weise diazotiert und kuppelt.

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
34)			gelb	416
35)		- " -	gelb	414
36)		- " -	gelb	419

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
37)		- " -	gelb	419
38)		- " -	gelb	421
39)		- " -	gelb	422
40)		- " -	gelb	422
41)		- " -	gelb	419
42)		- " -	gelb	418

Bsp.	R-NH_2	Kupplungskomponente	Farb-ton	λ_{max} (nm)
43)		- " -	gelb	408
44)		- " -	gelb	409
45)		- " -	gelb	407
46)		- " -	gelb	409
47)		- " -	gelb	411

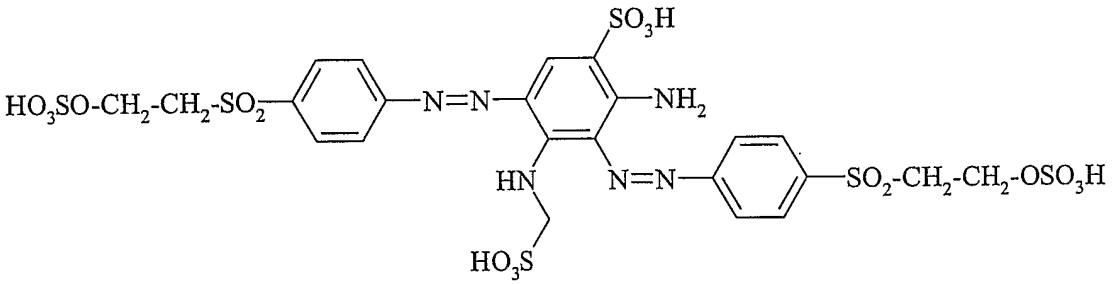
Beispiel 48

In eine Suspension von 33.7 g 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 250 Teilen Wasser trägt man bei 15°C nacheinander 0.5 g eines handelsüblichen Dispergiermittels und 25 Teile 31%iger Salzsäure ein und rührt 15 Minuten nach. Anschließend tropft man 16 Teile einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung in Wasser zu und rührt bei Überschuß Nitrit 60 Minuten nach.

Überschüssiges Nitrit wird sodann durch Zugabe von 10%iger Amidoschwefelsäure zerstört. In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man anschließend die unter Beispiel 2 beschriebene Farbstofflösung und rührt 15 Minuten nach.

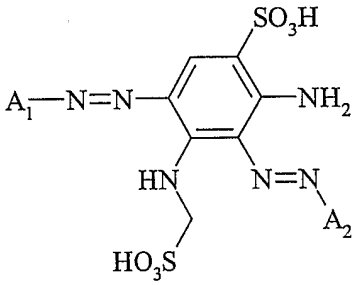
Dann stellt man den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 5.0 bis 5.5 ein und kuppelt aus.

Die erhaltene Lösung wird eingedampft. Man erhält einen Farbstoff der Formel,

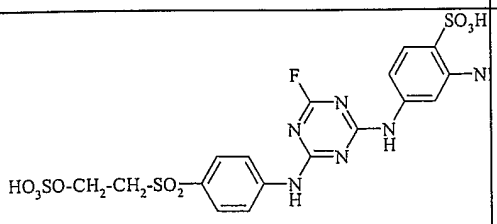
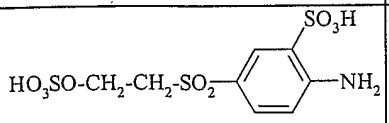


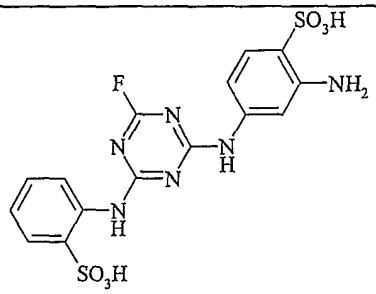
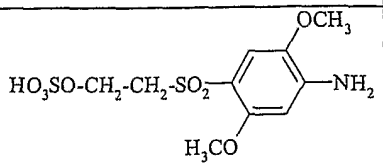
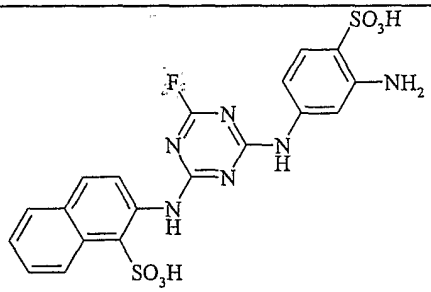
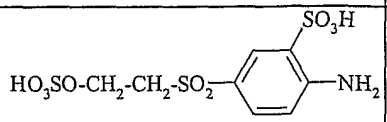
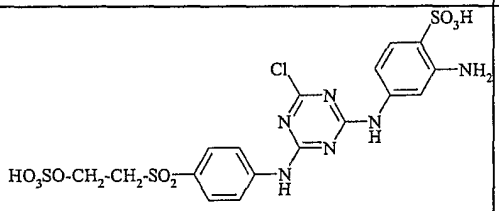
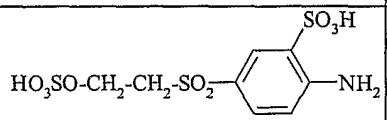
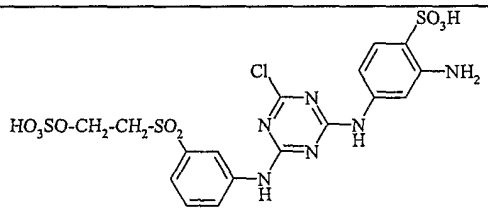
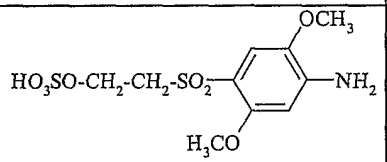
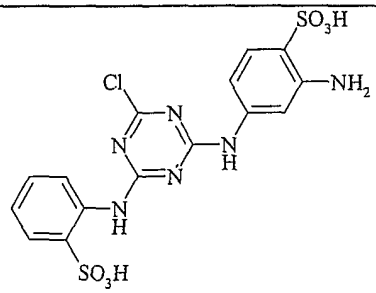
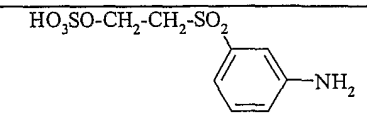
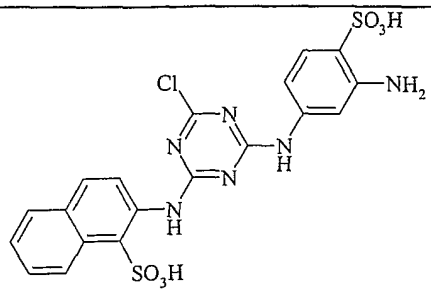
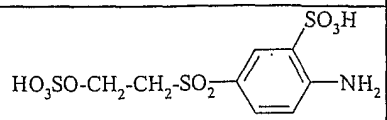
der Baumwolle in einem trüben Orange färbt bzw. bedruckt (λ_{max} = 428 nm).

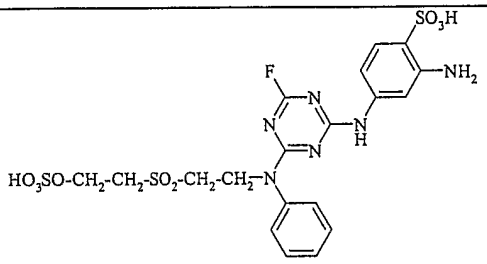
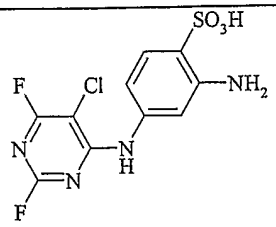
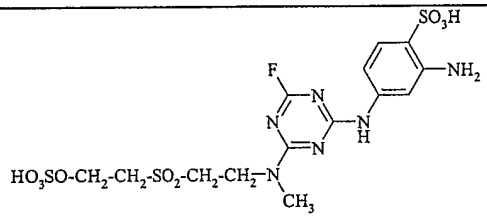
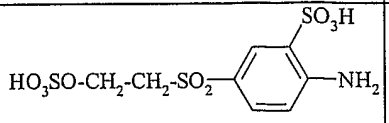
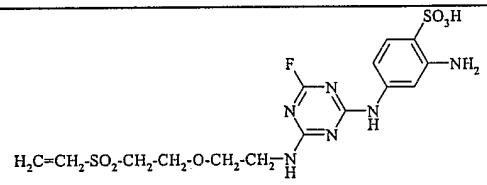
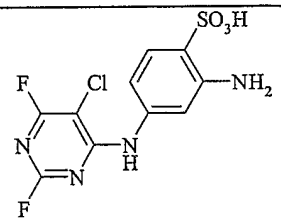
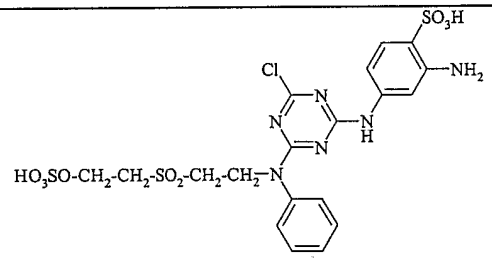
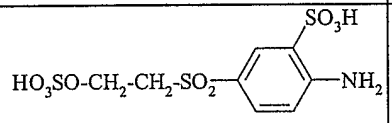
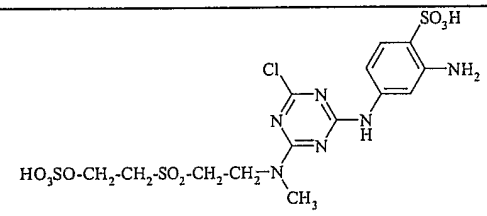
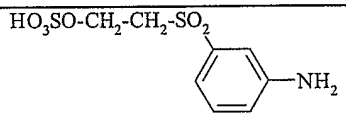
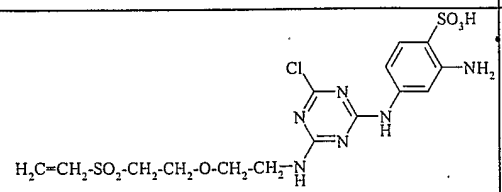
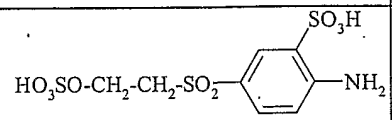
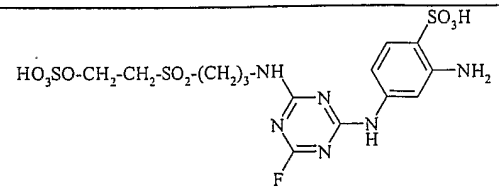
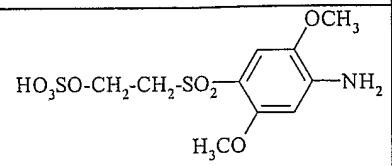
Die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Farbstoffe der allgemeinen Formel

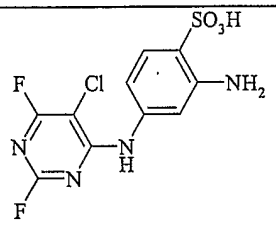
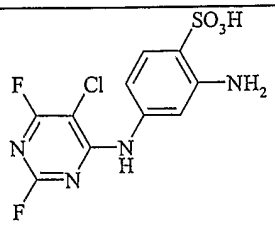
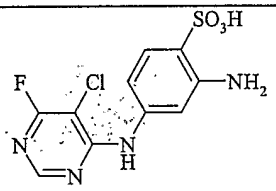
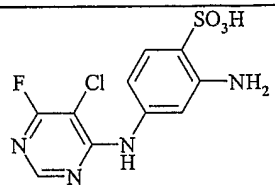
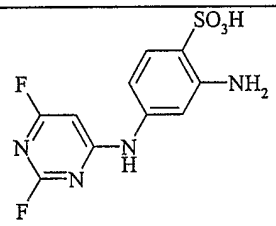
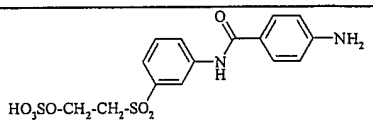
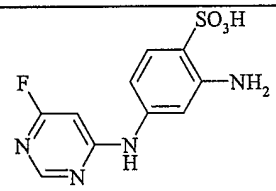
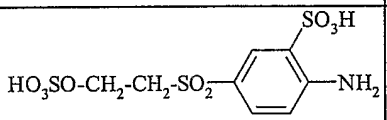
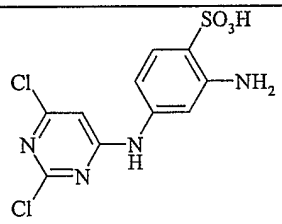
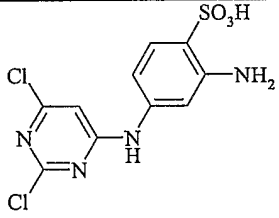
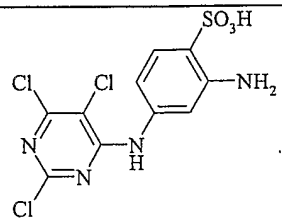
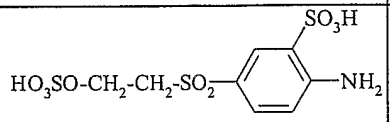
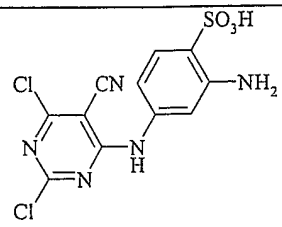
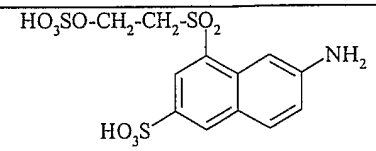


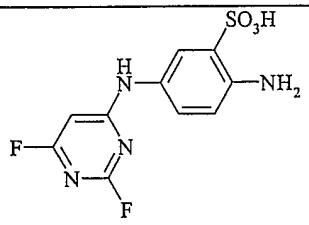
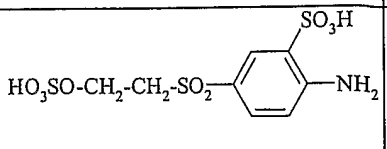
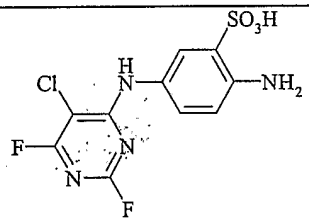
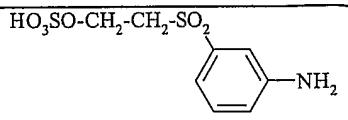
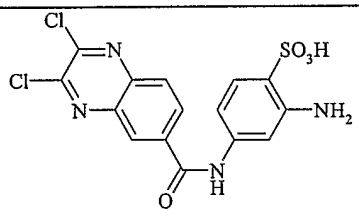
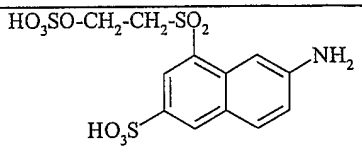
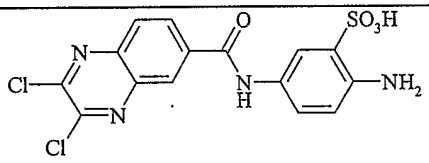
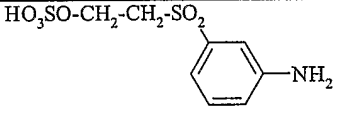
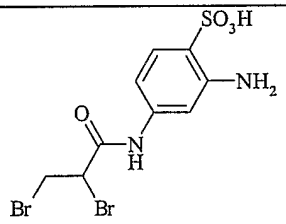
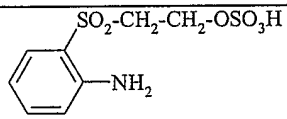
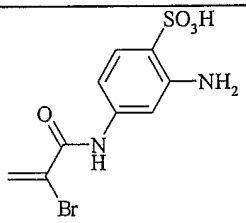
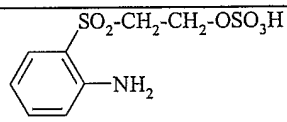
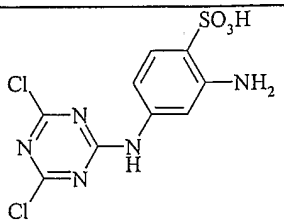
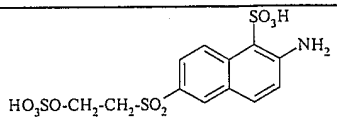
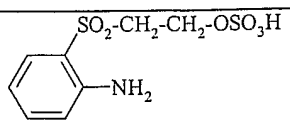
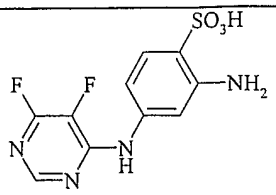
werden erhalten, wenn man die gemäß Beispiel 1 hergestellte Verbindung zuerst wie in Beispiel 2 beschrieben mit einem Amin A_1-NH_2 und anschließend wie in Beispiel 48 beschrieben mit einem Amin A_2-NH_2 umsetzt

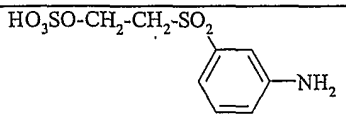
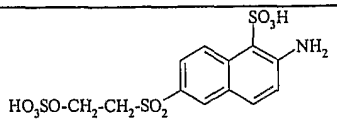
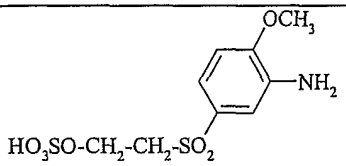
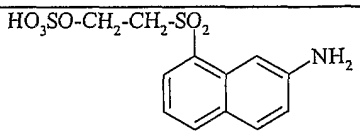
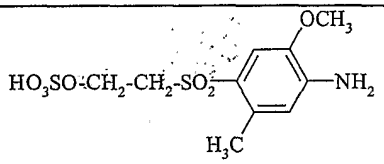
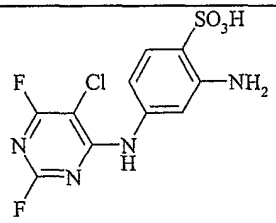
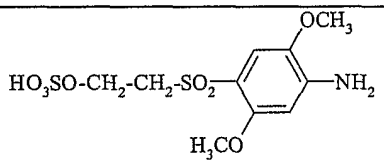
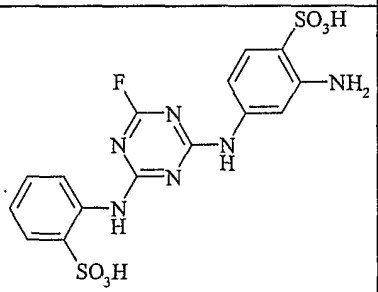
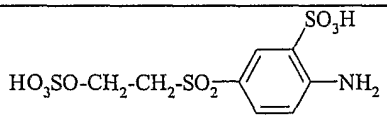
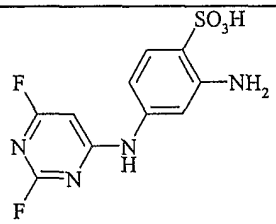
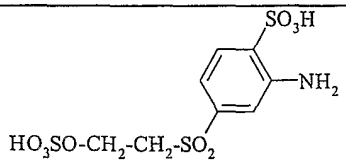
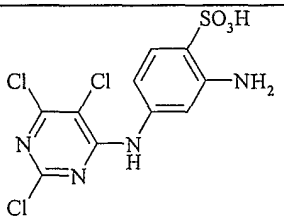
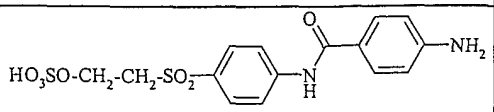
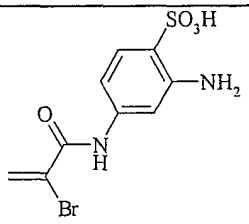
Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
49)			trüb orange

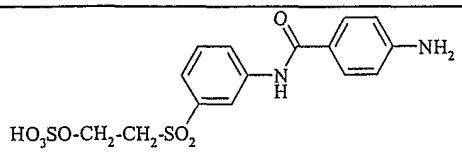
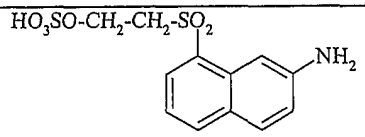
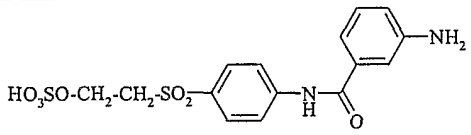
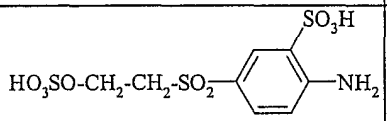
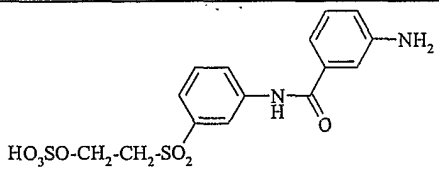
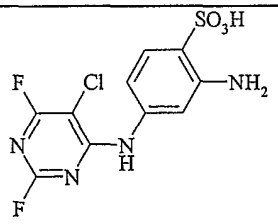
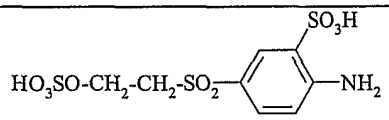
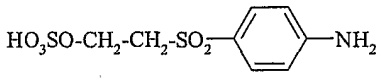
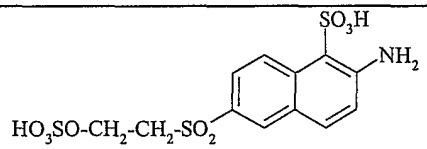
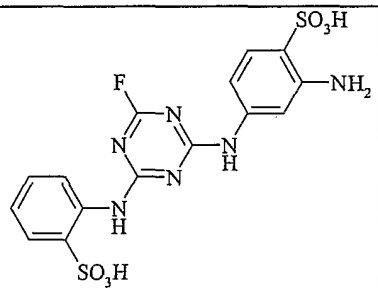
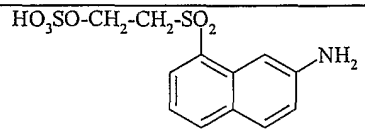
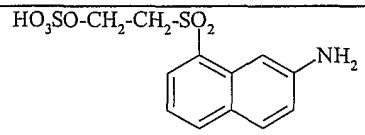
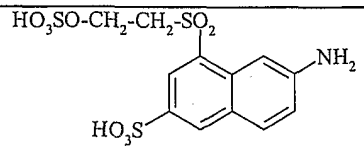
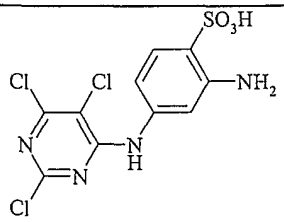
Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
50)			trüb orange
51)			trüb orange
52)			trüb orange
53)			trüb orange
54)			trüb orange
55)			trüb orange

Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
56)			trüb orange
57)			trüb orange
58)			trüb orange
59)			trüb orange
60)			trüb orange
61)			trüb orange
62)			trüb orange

Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
63)			trüb orange
64)			trüb orange
65)			trüb orange
66)			trüb orange
67)			trüb orange
68)			trüb orange
69)			trüb orange

Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
70)			trüb orange
71)			trüb orange
72)			trüb orange
73)			trüb orange
74)			trüb orange
75)			trüb orange
76)			trüb orange
77)			trüb orange

Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
78)			trüb orange
79)			trüb orange
80)			trüb orange
81)			trüb orange
82)			trüb orange
83)			trüb orange
84)			trüb orange

Bsp.	A_1-NH_2	A_2-NH_2	Farbton
85)			trüb orange
86)			trüb orange
87)			trüb orange
88)			trüb orange
89)			trüb orange
90)			trüb orange
91)			trüb orange

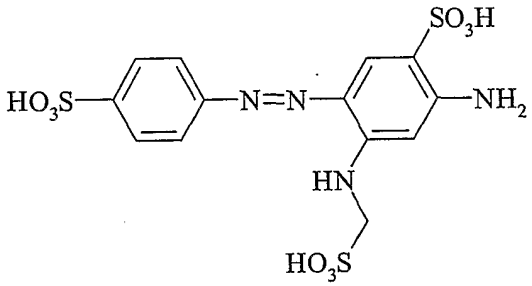
Beispiel 92

17.3 Teile Anilin-4-sulfonsäure werden in 200 Teilen Wasser gelöst und durch Zugabe von 21 Teilen Salzsäure 31%ig angesäuert. Man kühlt mit Eis auf 10°

bis 15°C ab und tropft anschließend 13.2 Teile 40%ige Natriumnitritlösung zu. Bei Nitritüberschuß wird 60 Minuten nachgerührt. Danach wird der Überschuß durch Zusatz von wenigen Tropfen 10%iger Amidoschwefelsäure-Lösung zurückgenommen.

In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man nun die gemäß Beispiel 1 erhaltene Lösung, stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 4 bis 5 ein und kuppelt aus.

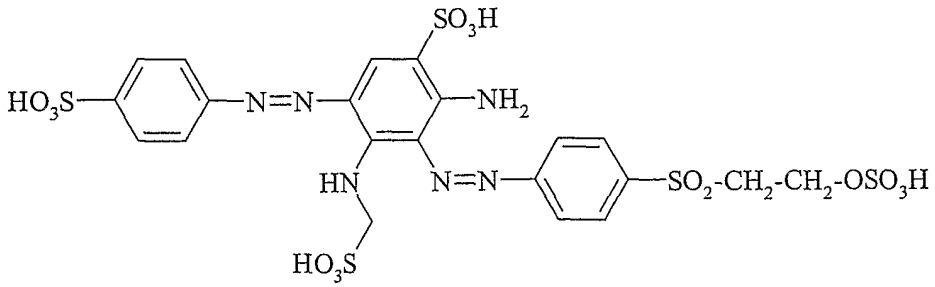
Man erhält die Lösung eines Farbstoffes der Formel.



In eine Suspension von 33.7 g 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 250 Teilen Wasser trägt man bei 15°C nacheinander 0.5 g eines handelsüblichen Dispergiermittels und 25 Teile 31%iger Salzsäure ein und rührt 15 Minuten nach. Anschließend tropft man 16 Teile einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung in Wasser zu und rührt bei Überschuß Nitrit 60 Minuten nach.

Überschüssiges Nitrit wird sodann durch Zugabe von 10%iger Amidoschwefelsäure zerstört. In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man anschließend die obige Farbstofflösung und rührt 15 Minuten nach. Dann stellt man den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 5.0 bis 5.5 ein und kuppelt aus.

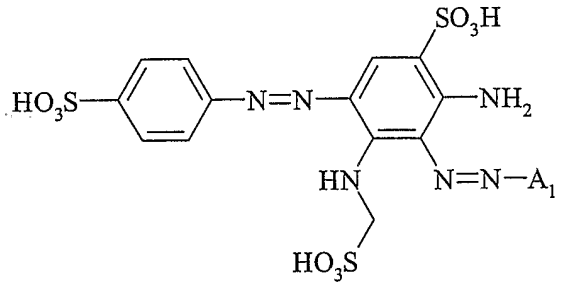
Die erhaltene Lösung wird eingedampft. Man erhält einen Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in gelbstichig braunen Tönen (λ_{max} = 431 nm) färbt bzw. bedruckt.

Beispiele 93 bis 135

Trüb orange Farbstoffe der Formel



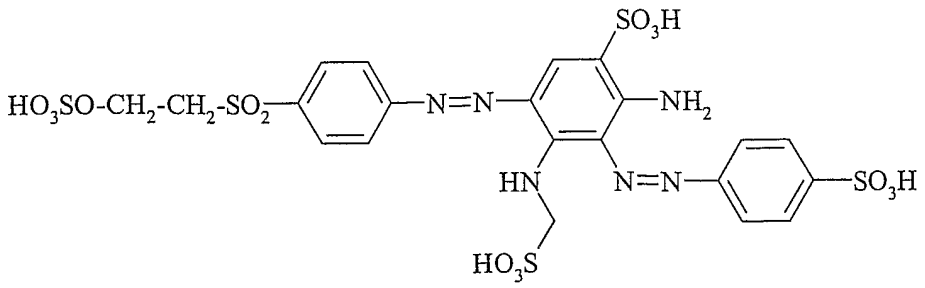
erhält man analog der in Beispiel 92 beschriebenen Vorgehensweise, wenn man statt 4-(2'-Sulfatoethyl-sulfonyl)-anilin ein reaktives Amin A_1-NH_2 entsprechend der Beispiele 49 bis 91 diazotiert und in zweiter Stufe kuppelt.

Beispiel 136

19.1 Teile Anilin-4-sulfonsäure werden in 220 Teilen Wasser gelöst und durch Zugabe von 23 Teilen Salzsäure 31%ig angesäuert. Man kühlt mit Eis auf 10° bis 15°C ab und tropft anschließend 14.5 Teile 40%ige Natriumnitritlösung zu. Bei Nitritüberschuß wird 60 Minuten nachgerührt. Danach wird der Überschuß durch Zusatz von wenigen Tropfen 10%iger Amidoschwefelsäure-Lösung zurückgenommen.

In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man nun die unter Beispiel 2 beschriebene Farbstofflösung, stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 4 bis 5 ein und kuppelt aus.

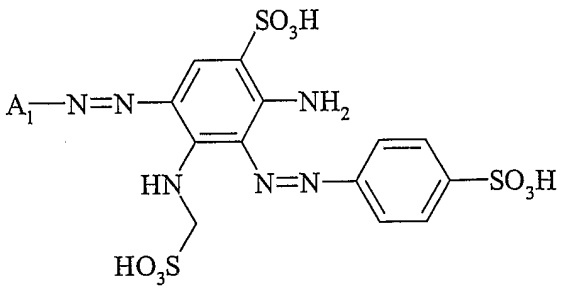
Die erhaltene Lösung wird durch Eindampfen getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



der Baumwolle in orange-braunen Tönen (λ_{max} = 435 nm) färbt bzw. bedruckt

Beispiele 137 bis 181

Trüb orange Farbstoffe der Formel



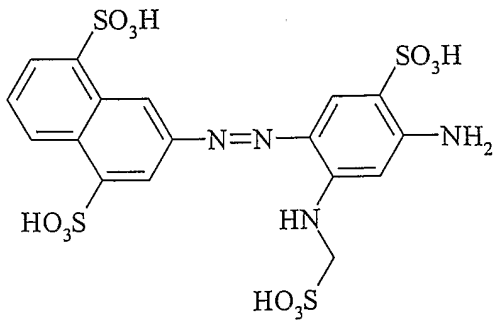
erhält man analog der in Beispiel 136 beschriebenen Vorgehensweise, wenn man statt der in Beispiel 2 beschriebenen Farbstofflösung eine Lösung eines Farbstoffes gemäß Beispielen 3 bis 47 einsetzt.

Beispiel 182

30.3 Teile 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure werden in 300 Teilen Wasser gelöst und durch Zugabe von 21 Teilen Salzsäure 31%ig angesäuert. Man kühlt mit Eis auf 10° bis 15°C ab und tropft anschließend 13.2 Teile 40%ige Natriumnitritlösung zu. Bei Nitritüberschuß wird 60 Minuten nachgerührt. Danach wird der Überschuß durch Zusatz von wenigen Tropfen 10%iger Amidoschwefelsäure-Lösung zurückgenommen.

In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man nun die gemäß Beispiel 1 erhaltene Lösung, stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 4 bis 5 ein und kuppelt aus.

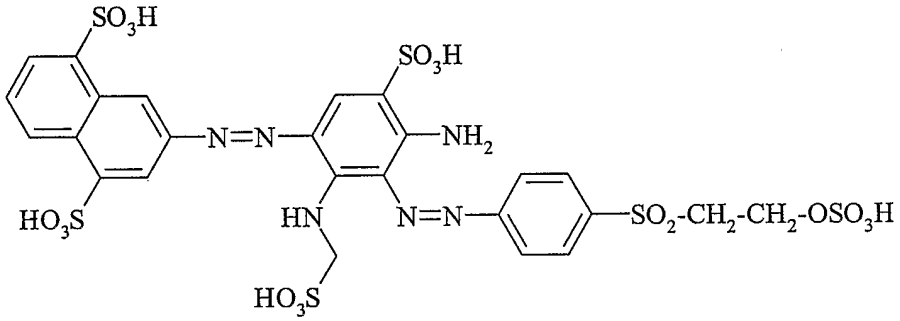
Man erhält die Lösung eines Farbstoffes der Formel.



In eine Suspension von 33.7 g 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 250 Teilen Wasser trägt man bei 15°C nacheinander 0.5 g eines handelsüblichen Dispergiermittels und 25 Teile 31%iger Salzsäure ein und rührt 15 Minuten nach. Anschließend tropft man 16 Teile einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung in Wasser zu und rührt bei Überschuß Nitrit 60 Minuten nach.

Überschüssiges Nitrit wird sodann durch Zugabe von 10%iger Amidoschwefelsäure zerstört. In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man anschließend die obige Farbstofflösung und rührt 15 Minuten nach. Dann stellt man den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 5.0 bis 5.5 ein und kuppelt aus.

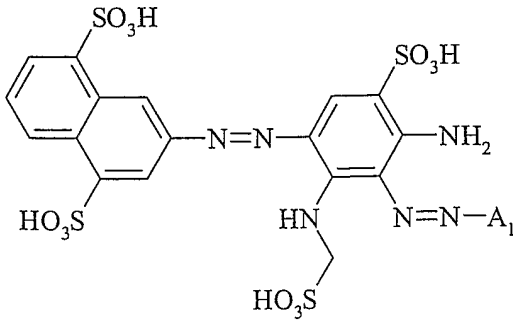
Die erhaltene Lösung wird eingedampft. Man erhält einen Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in gelbstichig braunen Tönen (λ_{max} = 439 nm) färbt bzw. bedruckt.

Beispiele 183 bis 225

Trüb orange Farbstoffe der Formel



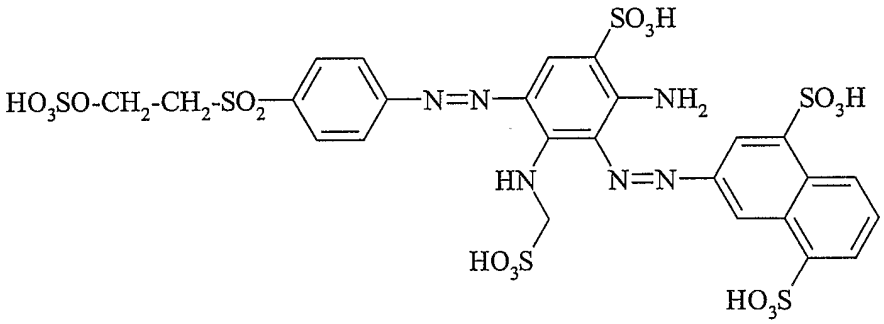
erhält man analog der in Beispiel 182 beschriebenen Vorgehensweise, wenn man statt 4-(2'-Sulfatoethyl-sulfonyl)-anilin ein reaktives Amin A_1-NH_2 entsprechend der Beispiele 49 bis 91 diazotiert und in zweiter Stufe kuppelt.

Beispiel 226

33.3 Teile 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure werden in 350 Teilen Wasser gelöst und durch Zugabe von 25 Teilen Salzsäure 31%ig angesäuert. Man kühlt mit Eis auf 10° bis 15°C ab und tropft anschließend 14.5 Teile 40%ige Natriumnitritlösung zu. Bei Nitritüberschuß wird 60 Minuten nachgerührt. Danach wird der Überschuß durch Zusatz von wenigen Tropfen 10%iger Amidoschwefelsäure-Lösung zurückgenommen.

In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man nun die unter Beispiel 2 beschriebene Farbstofflösung, stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 4 bis 5 ein und kuppelt aus.

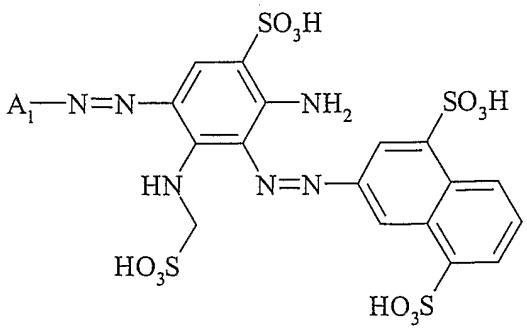
Die erhaltene Lösung wird durch Eindampfen getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



der Baumwolle in gelb bis orange-braunen Tönen (λ_{max} = 429 nm) färbt bzw. bedruckt.

Beispiele 227 bis 271

Trüb orange Farbstoffe der Formel



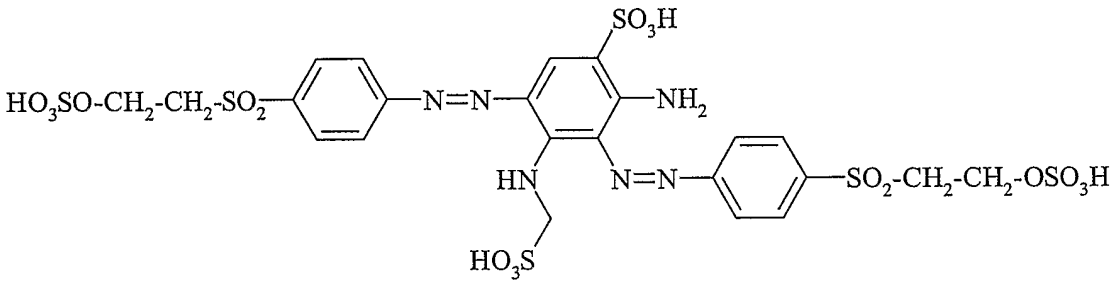
erhält man analog der in Beispiel 226 beschriebenen Vorgehensweise, wenn man statt der in Beispiel 2 beschriebenen Farbstofflösung eine Lösung eines Farbstoffes gemäß Beispielen 3 bis 47 einsetzt.

Beispiel 272

In eine Suspension von 61.8 g 4-(2'-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 500 Teilen Wasser trägt man bei 15°C nacheinander 0.5 g eines handelsüblichen Dispergiermittels und 50 Teile 31%iger Salzsäure ein und rührt 15 Minuten nach. Anschließend tropft man 32 Teile einer 40%igen Natriumnitrit-Lösung in Wasser zu und rührt bei Überschuß Nitrit 60 Minuten nach.

Überschüssiges Nitrit wird sodann durch Zugabe von 10%iger Amidoschwefelsäure zerstört. In die Suspension des Diazonium-Salzes gibt man anschließend die gemäß Beispiel 1 erhaltene Lösung und rührt 15 Minuten nach. Dann stellt man den pH-Wert durch Zugabe von 15%iger Sodalösung auf 5.0 bis 5.5 ein und kuppelt aus.

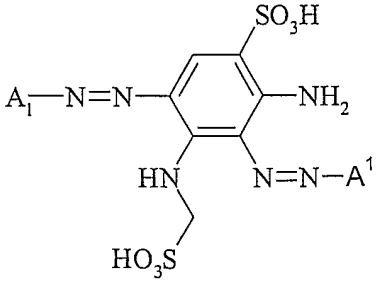
Die erhaltene Lösung wird eingedampft. Man erhält den Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in einem trüben Trüb orange bis Orange (λ_{max} = 428 nm) färbt bzw. bedruckt.

Beispiele 273 bis 317

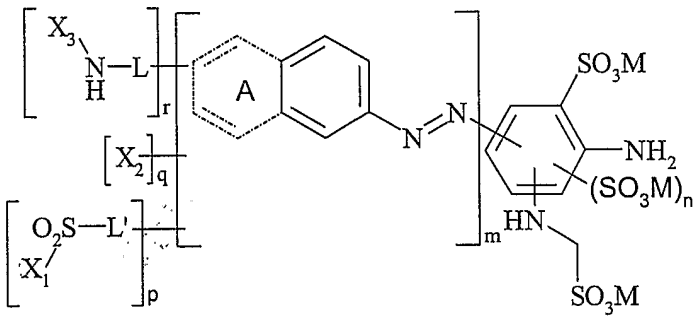
Trüb orange Farbstoffe der Formel



erhält man analog der in Beispiel 272 bechriebenen Vorgehensweise, wenn man statt 4-(2'-Sulfatoethyl-sulfonyl)-anilin 2.2 Äquivalente eines reaktiven Amines A_1-NH_2 entsprechend der Beispiele 49 bis 91 diazotiert und mit einem Äquivalent des Kupplers aus Beispiel 1 zur Reaktion bringt.

Patentansprüche

1. Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin

m 1 oder 2,

n 0 oder 1,

q 0, 1, 2 oder 3 und

p 0, 1 oder 2,

r 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei

p + r gleich 1 oder 2 ist und

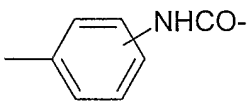
X_1 für einen Rest $-CH_2CH_2Z$ oder $-CH=CH_2$ steht,worin Z für eine Gruppierung steht, die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann,

M Wasserstoff, Ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls,

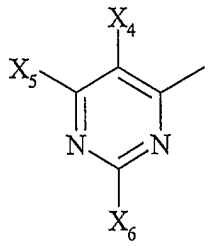
X_2 Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOM oder SO_3M,

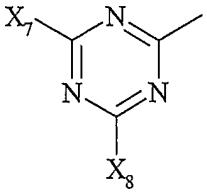
L eine direkte Bindung oder Alkylen,

L' eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel

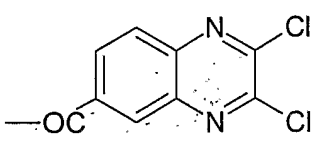


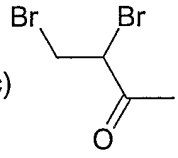
X_3 eine heterocyclische Reaktivgruppe der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)

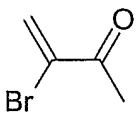

(IIa)


(IIb)

oder eine Reaktivgruppe der Formel (IIc), (IId) oder (IIe)


(IIc)


(IId)

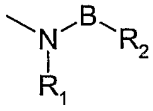

(IIe)

bedeuten, worin

X_4 bis X_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Rest X_4 bis X_6 Halogen ist,

X_7 Halogen oder X_8 bedeutet und

X_8 für einen Substituenten der allgemeinen Formel (III) steht


(III)

worin

R_1 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B für Alkylen, durch ein Sauerstoffatom unterbrochenes Alkylen, Arylen oder Arylalkylen und

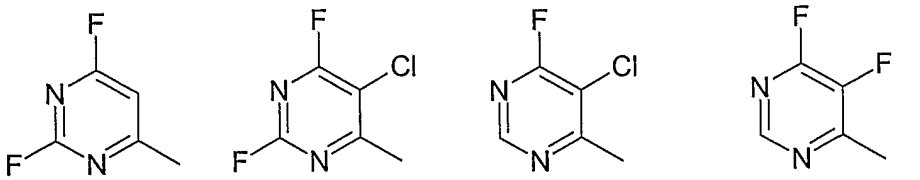
R_2 für einen Rest SO_3M, SO_2-CH_2CH_2Z oder SO_2-$CH=CH_2$ steht,

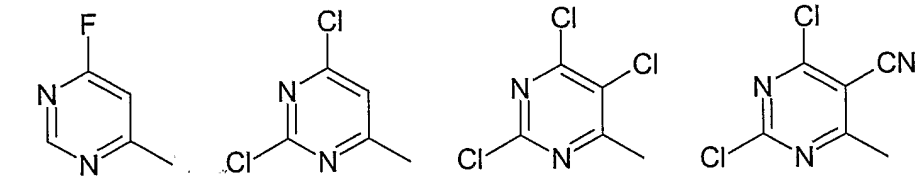
worin Z wie oben angegeben definiert ist und wobei

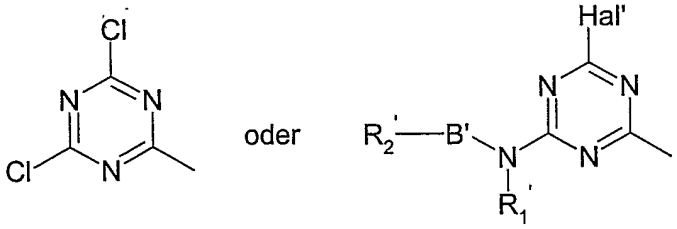
der mit A gekennzeichnete Ring entweder abwesend oder anwesend ist.

2. Farbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X_2 (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy oder SO_3M bedeutet, wobei M wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist.

3. Farbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X_3 für eine Gruppe der Formel







steht, wobei

Hal' für Chlor oder Brom,

R_1' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

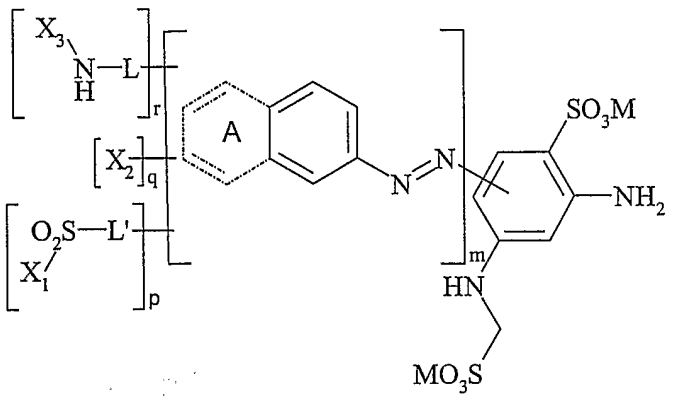
B' für Ethylen, Propylen oder – CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- und

R_2' für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$ oder -$SO_2CH=CH_2$ steht.

4. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß m = 1 ist.

5. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß m = 2 ist.

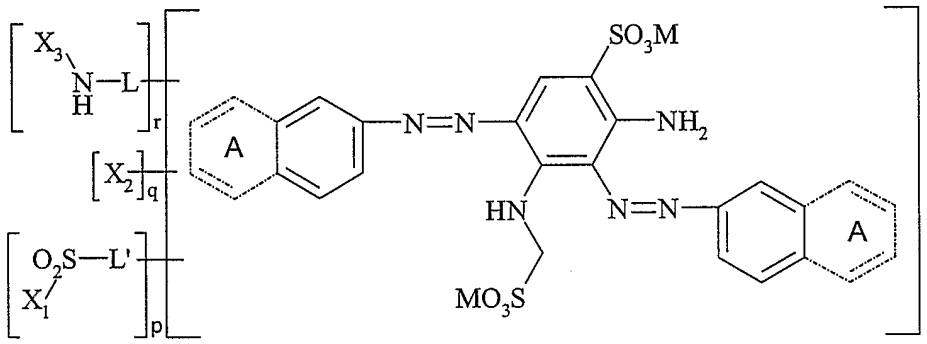
6. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

entspricht, worin X_1 bis X_3, A, L, L', M, m, r, p und q wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

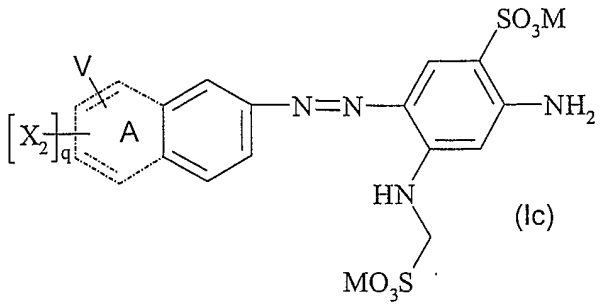
7. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 oder 4-6, dadurch gekennzeichnet, daß er der allgemeinen Formel (Ib)



(Ib)

entspricht, worin X_1 bis X_3, A, L, L', M, r, p und q wie oben angegeben definiert sind.

8. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß er der allgemeinen Formel (Ic)

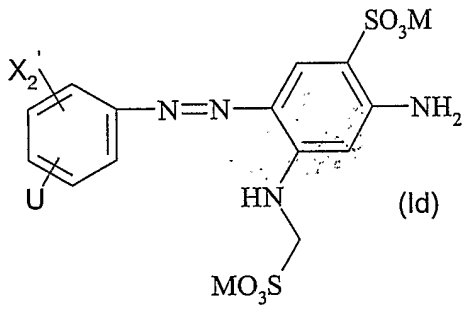


(Ic)

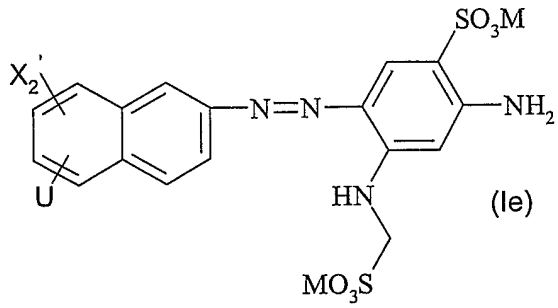
entspricht, worin M, A, X_2 und q wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind

und V für X_3-NH-L- oder X_1-O_2S-L'- steht, wobei X_1, X_3, L und L' wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

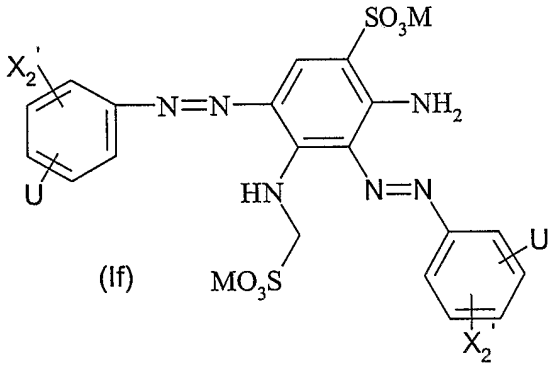
9. Farbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er einer allgemeinen Formeln (Id) bis (Iq)



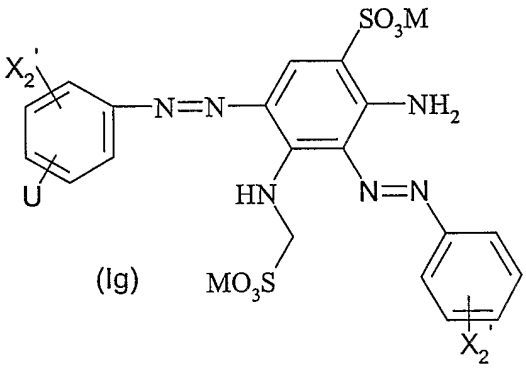
(Id)



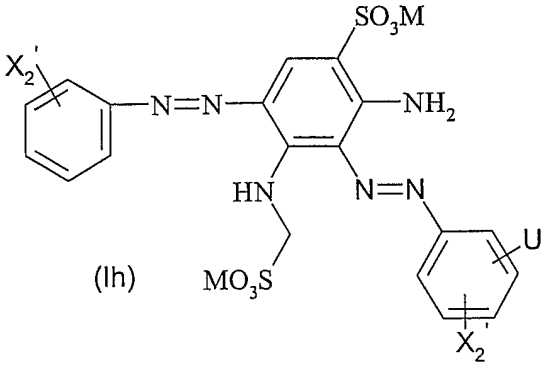
(Ie)



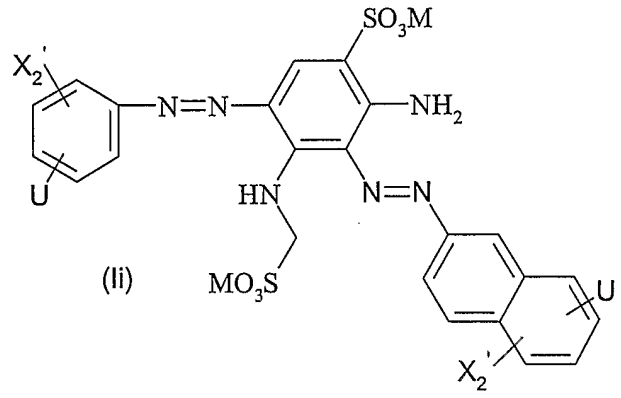
(If)



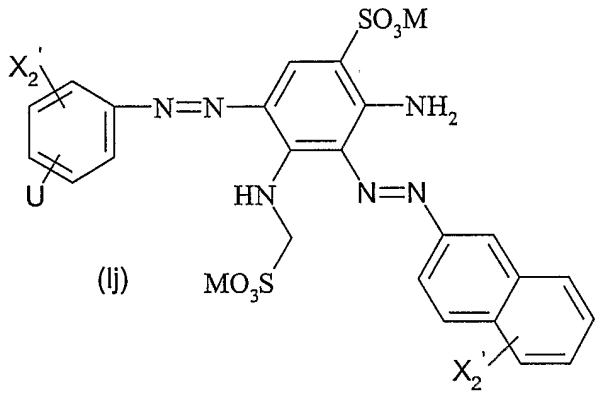
(Ig)



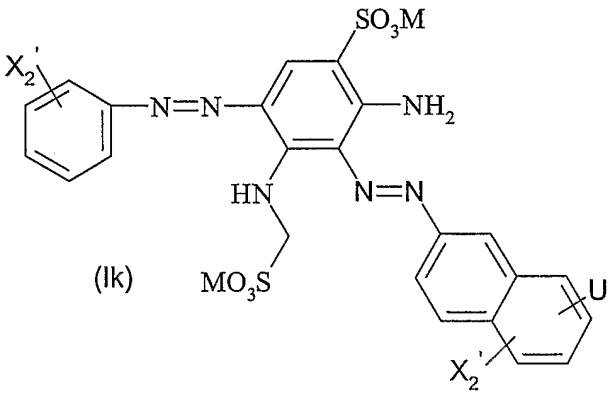
(Ih)



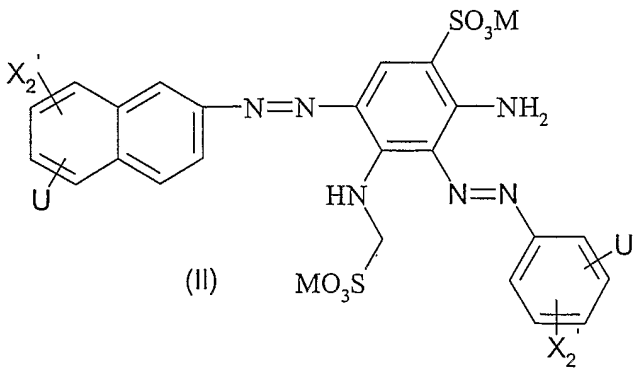
(Ii)



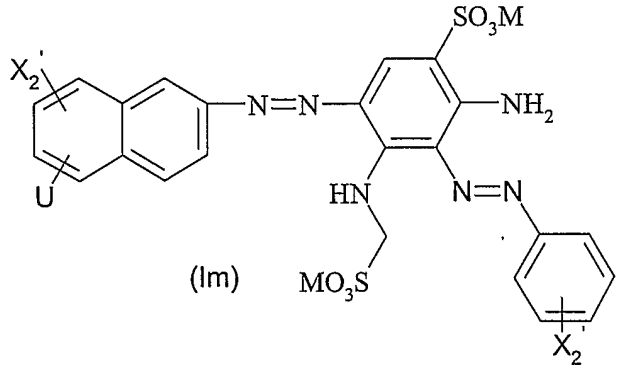
(Ij)



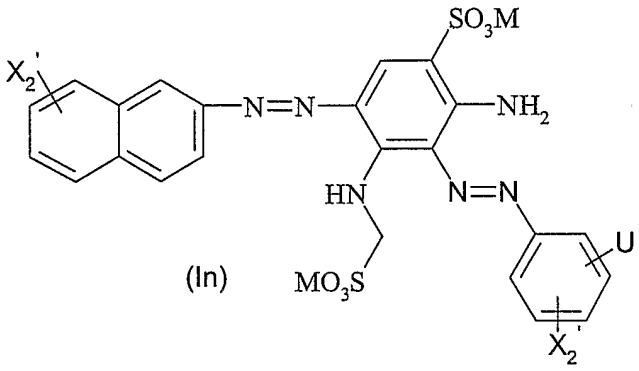
(Ik)



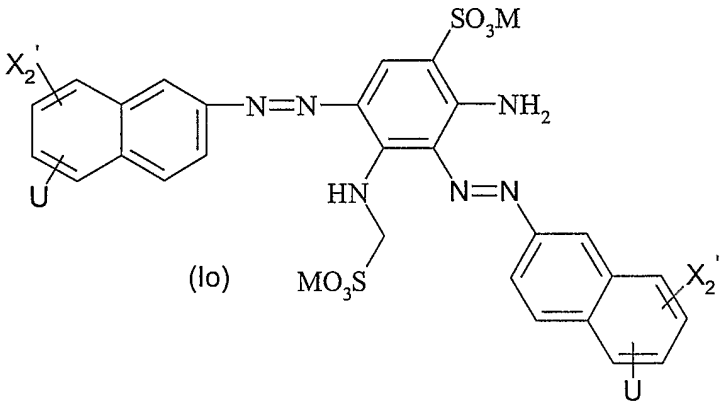
(Il)



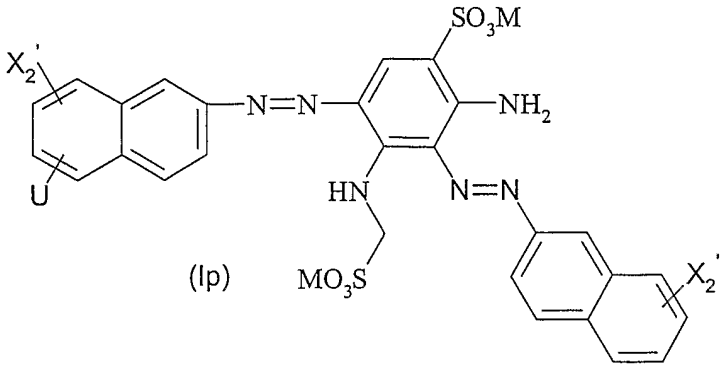
(Im)



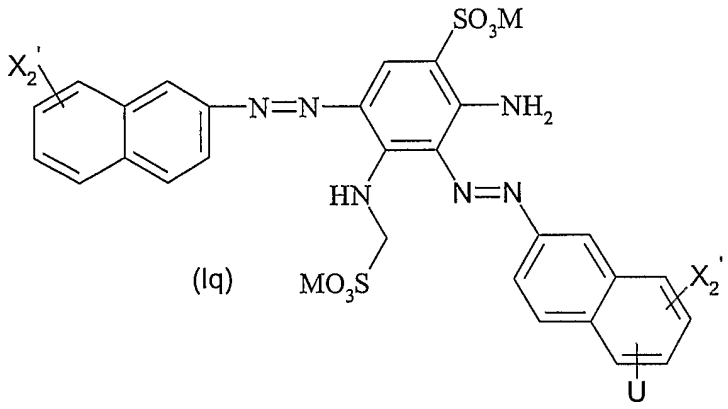
(In)



(Io)



(Ip)



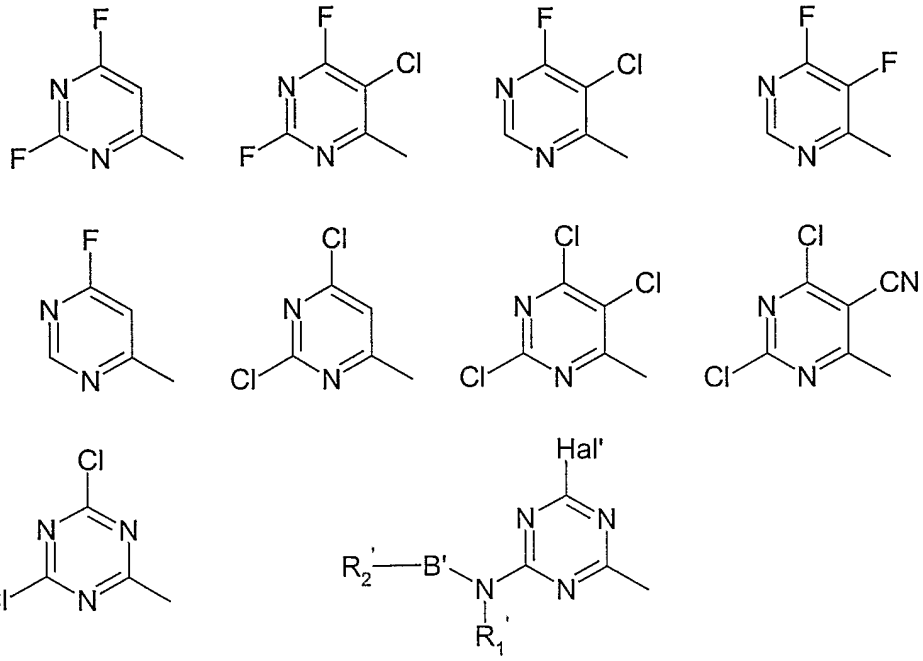
(Iq)

entspricht, worin jeweils

M Wasserstoff oder Natrium und

X_2' Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, COOM oder SO_3M bedeuten und

U für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$, $-SO_2CH=CH_2$ oder – NH-U' steht, worin M Wasserstoff oder Natrium bedeutet und U' eine für eine der Formeln



steht, wobei

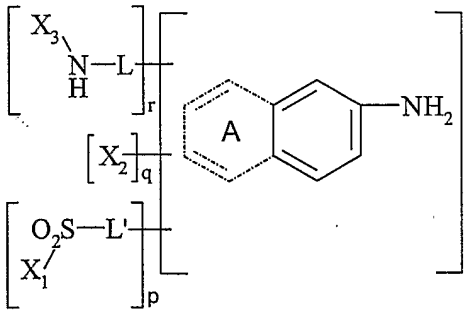
Hal' für Chlor oder Fluor,

R_1' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,

B' für Ethylen, Propylen oder – CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- und

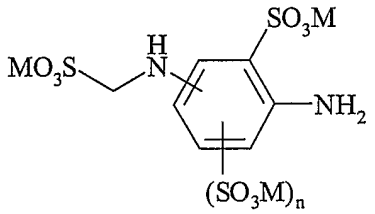
R_2' für – $SO_2CH_2CH_2OSO_3M$ oder $-SO_2CH=CH_2$ steht.

10. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel (V)



(V)

worin p, q, r, L, X_1, X_2 und X_3 wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, diazotiert und auf eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

kuppelt.

11. Verwendung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B62/006 C09B62/008 C09B62/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 785 237 A (CIBA GEIGY AG) 23 July 1997 (1997-07-23) cited in the application the whole document ---	1-3,5,7, 9,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198618 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1986-116715 XP002251222 & JP 61 057650 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 24 March 1986 (1986-03-24) cited in the application Farbstoff Nr.:10,11,19,27 abstract --- -/--	1,5,7,9

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August 2003	26/08/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Ketterer, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	'DATABASE' WPI Section Ch, Week 198603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1986-018581 XP002251221 & JP 60 243157 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 3 December 1985 (1985-12-03) cited in the application Farbstoff Nr.: 10,11,19,27 abstract ----	1,5,7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ial Application No
PCT/EP 03/02794

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0785237 A	23-07-1997	CN 1163291 A ,B	29-10-1997
		DE 59703980 D1	16-08-2001
		EP 0785237 A1	23-07-1997
		ES 2159826 T3	16-10-2001
		JP 9194749 A	29-07-1997
		PT 785237 T	28-12-2001
		SG 79212 A1	20-03-2001
		TW 454030 B	11-09-2001
		US 5817779 A	06-10-1998
JP 61057650 A	24-03-1986	NONE	
JP 60243157 A	03-12-1985	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02794

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B62/006 C09B62/008 C09B62/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 785 237 A (CIBA GEIGY AG) 23. Juli 1997 (1997-07-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-3,5,7, 9,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198618 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1986-116715 XP002251222 & JP 61 057650 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 24. März 1986 (1986-03-24) in der Anmeldung erwähnt Farbstoff Nr.:10,11,19,27 Zusammenfassung --- -/--	1,5,7,9

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. August 2003	26/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02794

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1986-018581 XP002251221 & JP 60 243157 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 3. Dezember 1985 (1985-12-03) in der Anmeldung erwähnt Farbstoff Nr.: 10,11,19,27 Zusammenfassung _____	1,5,7,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02794

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0785237 A	23-07-1997	CN 1163291 A ,B	29-10-1997
		DE 59703980 D1	16-08-2001
		EP 0785237 A1	23-07-1997
		ES 2159826 T3	16-10-2001
		JP 9194749 A	29-07-1997
		PT 785237 T	28-12-2001
		SG 79212 A1	20-03-2001
		TW 454030 B	11-09-2001
		US 5817779 A	06-10-1998
JP 61057650 A	24-03-1986	KEINE	
JP 60243157 A	03-12-1985	KEINE	