



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 653 203 G A3

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤ Int. Cl.4: C 09 B 29/085
C 09 B 67/48
C 09 B 67/22
D 06 P 1/18

// D 06 P 1/20

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑲ Gesuchsnummer: 6779/79

⑳ Anmeldungsdatum: 20.07.1979

⑳ Priorität(en): 21.07.1978 JP 53-89716
28.07.1978 JP 53-92879
22.09.1978 JP 53-117108
04.10.1978 JP 53-122818
04.10.1978 JP 53-122819
26.10.1978 JP 53-132209
10.05.1979 JP 54-57878

㉔ Gesuch bekanntgemacht: 31.12.1985

㉔ Auslegeschrift veröffentlicht: 31.12.1985

㉔ Patentbewerber: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka-shi/Osaka (JP)

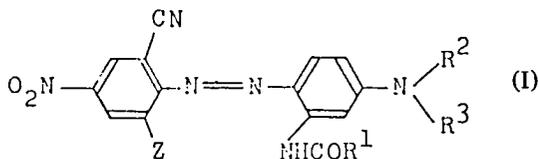
㉔ Erfinder: Hashimoto, Kiyoyasu, Ibaraki-shi (JP)
Yoshinaga, Kenji, Toyonaka-shi (JP)
Sato, Katsunobu, Toyonaka-shi (JP)
Mori, Yoshio, Toyonaka-shi (JP)
Seino, Junzaburo, Kishiwada-shi (JP)
Kenmochi, Hirohito, Takatsuki-shi (JP)
Ohshima, Taizo, Tondabayashi-shi (JP)

㉔ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

㉔ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ Blaue Dispersionsfarbstoffe der Monoazoreihe.

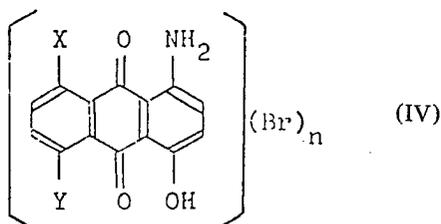
⑤⑦ Die Farbstoffe entsprechen der Formel:



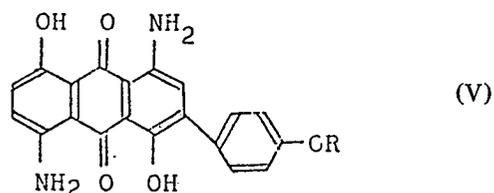
worin R¹, R², R³ und Z die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Sie werden hergestellt durch Kupplung eines entsprechenden diazotierten p-Nitroanilins mit einem entsprechenden 3-Acylamino-N,N-dialkylanilin.

Die Farbstoffe der Formel I und Farbstoffmischungen, die 98 bis 5 Gew.-% eines Anthrachinonfarbstoffes der Formel:



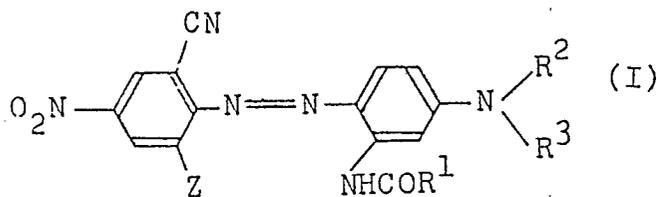
oder der Formel



sowie 2 bis 95 Gew.-% einer Verbindung der Formel I enthalten, eignen sich ausgezeichnet für das Färben von hydrophoben Fasern in brillanten blauen Färbtönen. Die Verbindungen der Formel I haben eine hervorragende Beständigkeit in Färbeflotten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel:

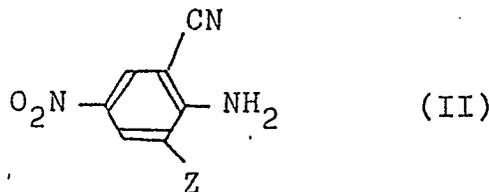


worin R¹ Methyl oder Äthyl bedeutet, R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils für einen Alkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen und Z Chlor oder Cyano darstellt.

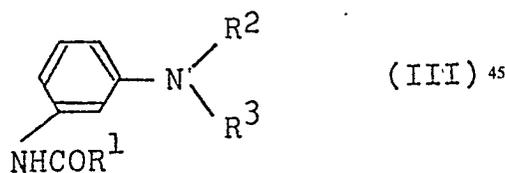
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils für einen unverzweigten Alkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen und Z Chlor darstellt.

3. 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer kristallinen Form vorliegt, die bei der Beugung von Cu-K_α-Röntgenstrahlen nach der Pulvermethode eine grosse relative Intensität bei den Winkeln 2° = 14,0°, 18,5°, 21,4° und 25,6° und eine mittlere relative Intensität bei den Winkeln 2θ = 11,2°, 12,6°, 16,0°, 17,6°, 19,2°, 23,5°, 24,2° und 26,4° zeigt.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine diazotierte Verbindung der Formel:



worin Z die obige Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel:

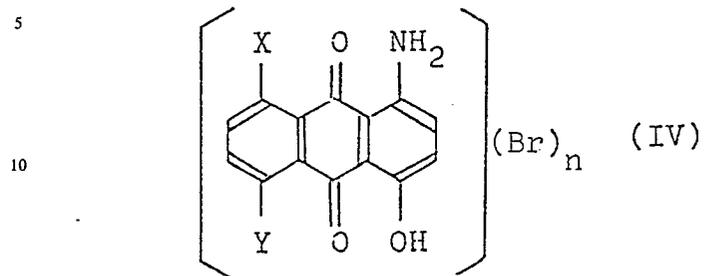


worin R¹, R² und R³ die obigen Bedeutungen haben, umgesetzt.

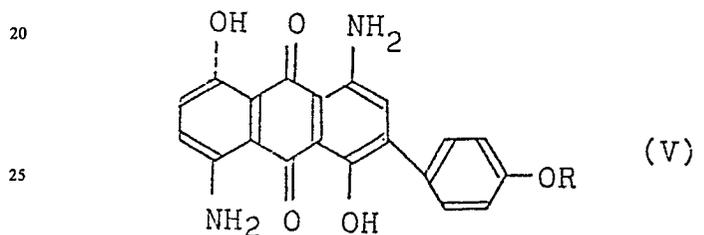
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung durchführt, indem man die Verbindung der Formel III in einer Mineralsäure oder einem organischen Lösungsmittel löst und die erhaltene Lösung dann bei einer Temperatur von 10°C oder darunter mit der diazotierten Verbindung der Formel II versetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 zur Herstellung der Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotiertes 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin mit 3-Acetylamino-N,N-di-n-pentylanilin zu der Monoazoverbindung 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol umsetzt und die erhaltene Monoazoverbindung dann, gegebenenfalls in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels, in einem wässrigen Medium oder einem organischen Lösungsmittel erhitzt, vorzugsweise auf eine Temperatur von 80° bis 100°C.

7. Handelsfähige Farbstoffmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie 98 bis 5 Gew.-% eines Anthrachinonfarbstoffs der Formel:



worin eines der Symbole X und Y für Amino und das andere für Hydroxyl steht und n eine die Gleichung $0 \leq n < 2$ erfüllende Zahl darstellt, oder der Formel:



worin R Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest bedeutet, und 2 bis 95 Gew.-% einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

8. Farbstoffmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung nach Anspruch 3 enthält.

9. Verfahren zum Färben von hydrophoben Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrophoben Fasern mit einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Berührung bringt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die hydrophoben Fasern mit einer Farbstoffmischung nach Anspruch 7 oder 8 in Berührung bringt.

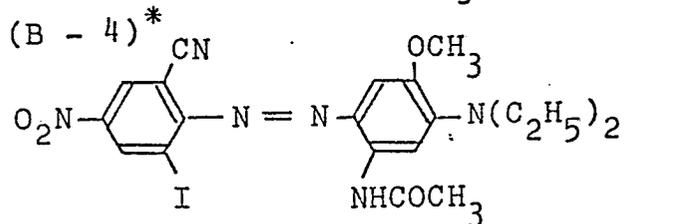
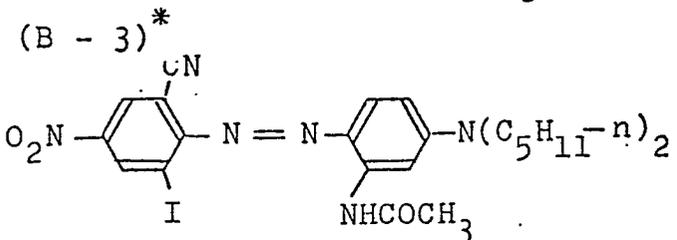
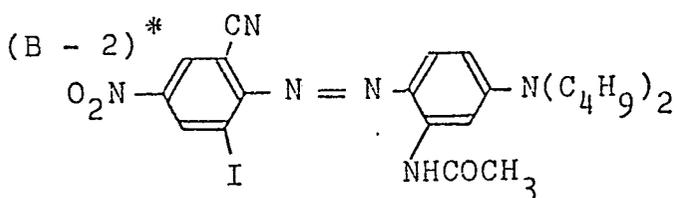
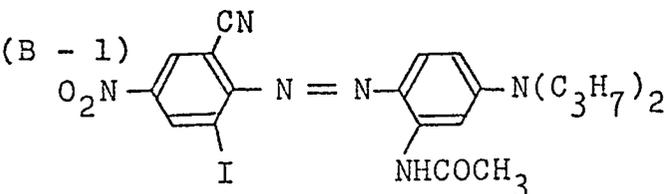
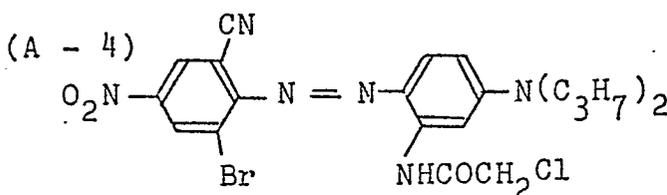
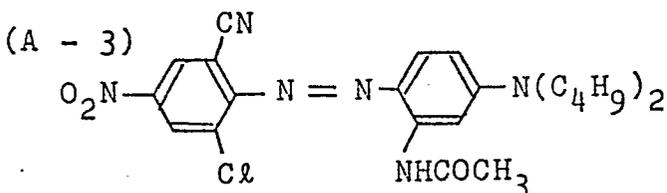
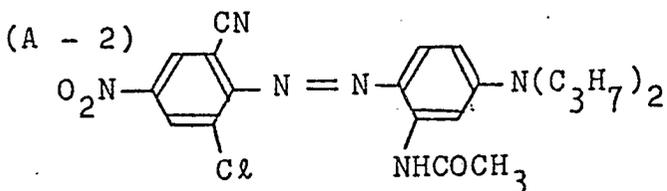
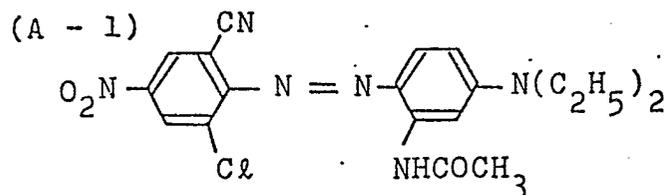
11. Hydrophobe Fasern, gefärbt nach dem Verfahren nach Anspruch 9 oder 10.

Die Erfindung betrifft neue Monoazodispersionsfarbstoffe zum Blaufärben hydrophober Fasern oder Garne, insbesondere Polyester- und Celluloseesterfasern oder -garne.

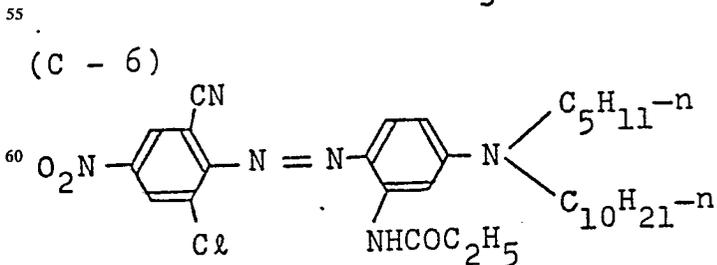
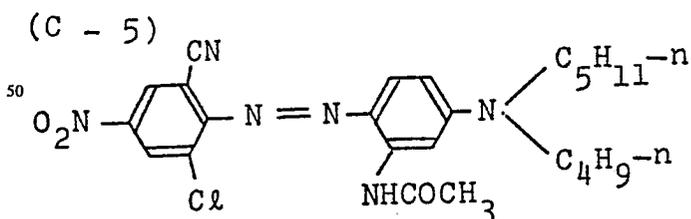
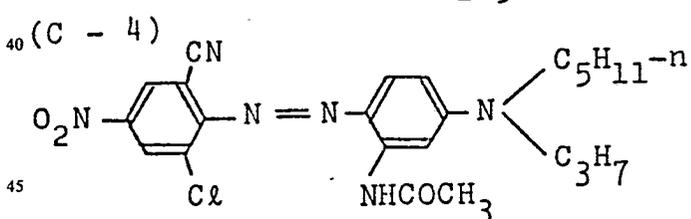
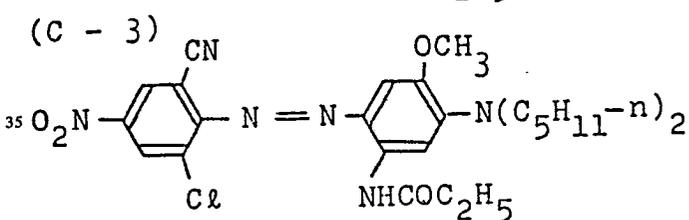
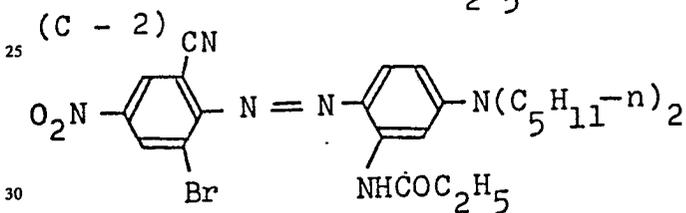
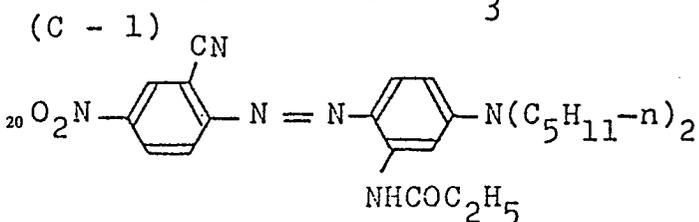
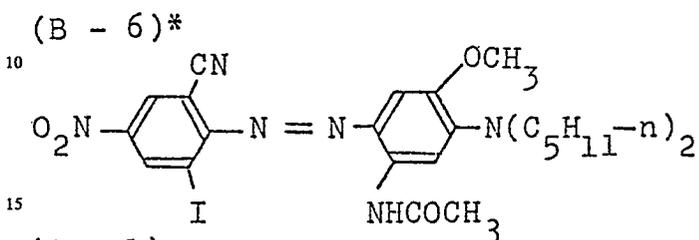
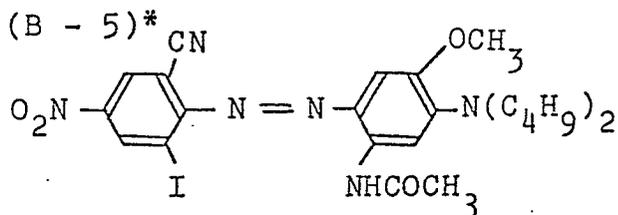
Zum Anfärben hydrophober Fasern oder Garne, wie Polyester- oder Celluloseesterfasern oder -garne, gelangen ungeachtet ihres niedrigen molaren Absorptionskoeffizienten oftmals Anthrachinondispersionsfarbstoffe zum Einsatz, da sie in Färbeflotten hervorragend stabil, d. h. nur geringfügig pH-empfindlich und von hervorragender Zersetzungsbeständigkeit sind und darüber hinaus leuchtend gefärbte Artikel hoher (Farb-) Echtheit liefern. Anthrachinondispersionsfarbstoffe sind jedoch in der Regel teuer, was aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein ernsthaftes Problem darstellt, so dass ein erheblicher Bedarf an vergleichbaren, preisgünstigeren Farbstoffen besteht.

Azofarbstoffe kosten in der Regel nicht viel, zeigen einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten und verleihen den damit angefärbten Artikeln eine zumindest ebenso gute (Farb-) Echtheit wie die Anthrachinondispersionsfarbstoffe, nachteilig an Azodispersionsfarbstoffen ist jedoch, dass sie in Färbeflotten nur wenig stabil sind und keine leuchtend gefärbten Artikel liefern. Aus den verschiedensten Literaturstellen, nämlich den JA-OS 6910/1966 (A) und 16 554/1976

(B), der GB-PS 1 489 016 (C) und der FR-OS 2 292 746, Beispiel 2 (D), sind die verschiedensten Azodispersionsfarbstoffe der folgenden Formeln bekannt:

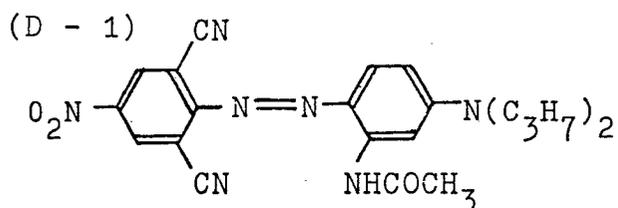


4



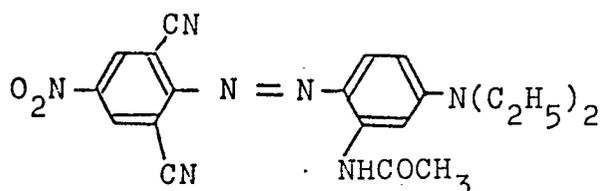
65

* Diese Verbindung ist in der JA-OS 16 554/1976 zwar nicht explizit offenbart, sie fällt jedoch unter das Konzept dieser Literaturstelle.



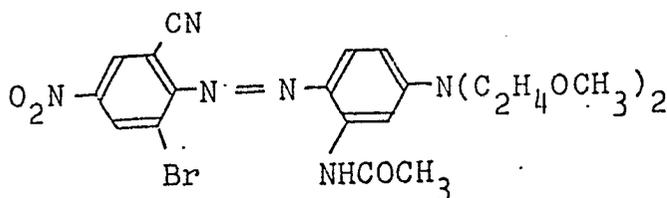
Der folgende im Handel erhältliche blaue Azodispersionsfarbstoff ist aus Beispiel 1 der US-PS 3 536 439 und aus Beispiel 3 der FR-OS 2 292 746 bekannt:

Verbindung I:

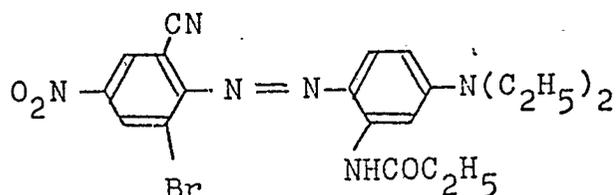


Ferner sind die folgenden blauen Azodispersionsfarbstoffe im Handel erhältlich:

Verbindung II:



Verbindung III:



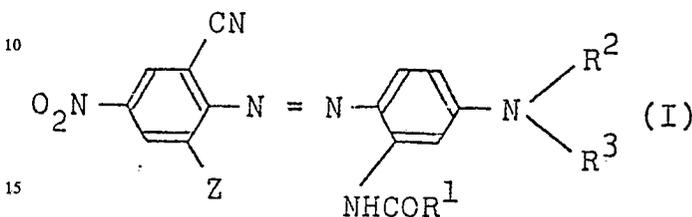
Sämtliche der angegebenen Azodispersionsfarbstoffe sind jedoch mit den geschilderten Nachteilen behaftet.

Um nun den in höchst nachteiliger Weise hohen Kosten von Anthrachinondispersionsfarbstoffen zu begegnen, wurden bereits preisgünstige Farbstoffmischungen aus Anthrachinondispersionsfarbstoffen und Azodispersionsfarbstoffen entwickelt. In der Praxis lassen sich jedoch preisgünstige Farbstoffgemische der beschriebenen Art nicht ohne Schwierigkeiten gewinnen. In der Regel verlieren Farbstoffgemische aus Anthrachinon- und Azofarbstoffen die Brillanzeigenschaften von Anthrachinonfarbstoffen und liefern lediglich gefärbte Gegenstände oder Artikel schlechter (Farb-) Reproduzierbarkeit. Dies ist auf die Zersetzung der Azofarbstoffe während des Färbvorgangs zurückzuführen.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, neue blaue Azodispersionsfarbstoffe hervorragenden Färbemögens, ausgezeichneter Stabilität in Färbeflotten, d. h. niedriger pH-Empfindlichkeit, und hervorragender Zersetzungsbeständigkeit, guter Sublimationsbeständigkeit und hoher (Licht-) Echtheit zu entwickeln, die gegebenenfalls zusammen mit blauen Anthrachinondispersionsfarbstoffen (ohne Beeinträchtigung von deren Brillanzeigenschaften in handelsfähigen Farbstoffmischungen) zum Anfärben insbesondere hydrophober Fasern und Garne in brillanten und tiefen Farbtönen herangezogen werden können. Insbesondere

sollen die neuen blauen Monoazodispersionsfarbstoffe eine stabile, neue Kristallform aufweisen, die dafür verantwortlich ist, dass es während des Färbvorgangs nicht zu einem Verlust der Dispergierbarkeit und auch zu keiner Aggregation kommt.

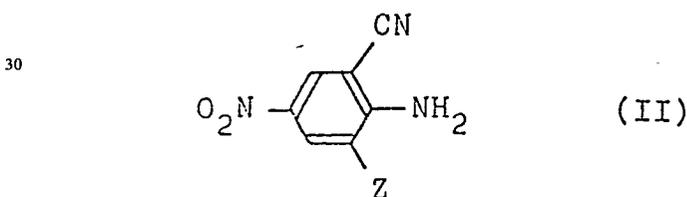
Gegenstand der Erfindung sind somit neue blaue Monoazodispersionsfarbstoffe der Formel:



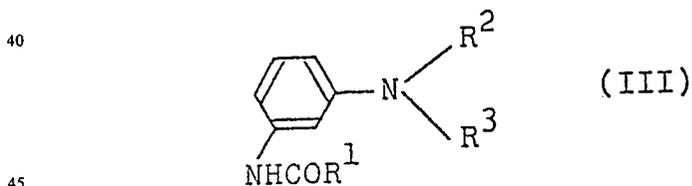
worin bedeuten:

R¹ einen Methyl- oder Äthylrest;
R² und R³, die gleich oder verschieden sein können, jeweils einen Alkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und Z ein Chloratom oder einen Cyanoest.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionsfarbstoffe, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine diazotierte Verbindung der Formel:



worin Z die angegebene Bedeutung besitzt, mit einer Verbindung der Formel:

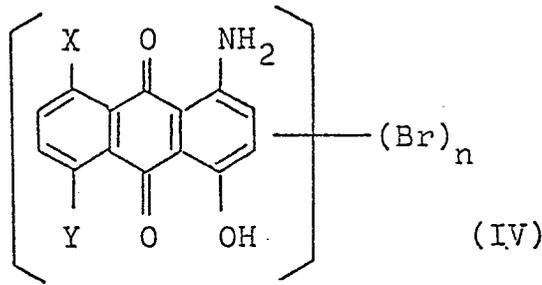


worin R¹, R² und R³ die angegebenen Bedeutungen besitzen, umgesetzt.

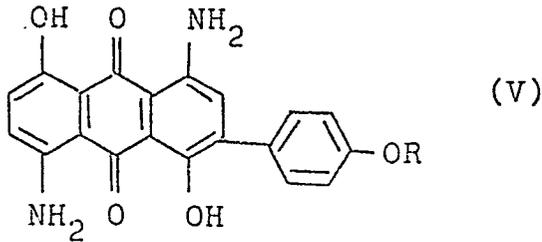
Gegenstand der Erfindung ist insbesondere auch die Verbindung 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetyl-amino-1,1'-azobenzol einer Kristallform grosser relativer Intensität bei den Winkeln 14,0°, 18,5°, 21,4° und 25,6° (bei einer Röntgenstrahlenbeugung nach der Pulvermethode) und einer mittleren relativen Intensität bei den Winkeln 11,2°, 12,6°, 16,0°, 17,6°, 19,2°, 23,5°, 24,2° und 26,4°.

Diese Monoazoverbindung der angegebenen speziellen Kristallform erhält man durch Umsetzen von diazotiertem 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin mit 3-Acetyl-amino-N,N-di-n-pentylanilin zu der Monoazoverbindung 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetyl-amino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol und anschliessendes Erhitzen der erhaltenen Monoazoverbindung erforderlichenfalls in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels oder Netzmittels in einem wässrigen Medium oder einem organischen Lösungsmittel.

Gegenstand der Erfindung ist schliesslich noch eine Farbstoffmischung aus 98 bis 5 Gew.-% eines Anthrachinonfarbstoffs der Formel:

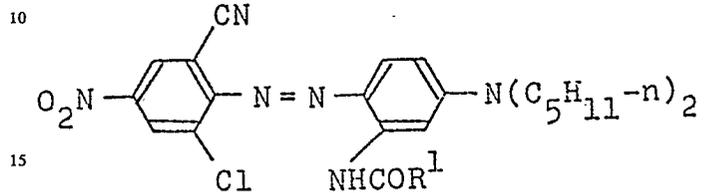


worin einer der Reste X und Y für einen Aminorest und der andere für einen Hydroxylrest steht und n eine der Gleichung $0 \leq n < 2$ erfüllende Zahl darstellt, oder der Formel:



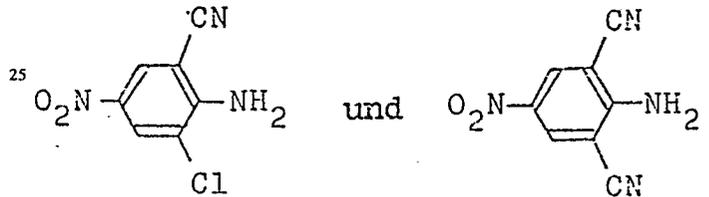
worin R ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettingen Alkylrest bedeutet, und 2 bis 95 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I einschliesslich des genannten 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetyl-amino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzols der angegebenen speziellen Kristallform.

In Formel I handelt es sich bei den durch die Reste R^2 und R^3 dargestellten Alkylresten zweckmässigerweise um geradkettige C_5 - bis C_8 -, vorzugsweise C_5 - oder C_6 -Alkylreste. Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen beide Reste R^2 und R^3 für n-Pentyl- oder n-Hexyl-, vorzugsweise n-Pentylreste stehen und Z ein Chloratom darstellt. Am meisten bevorzugt werden diejenigen Farbstoffe der Formel:



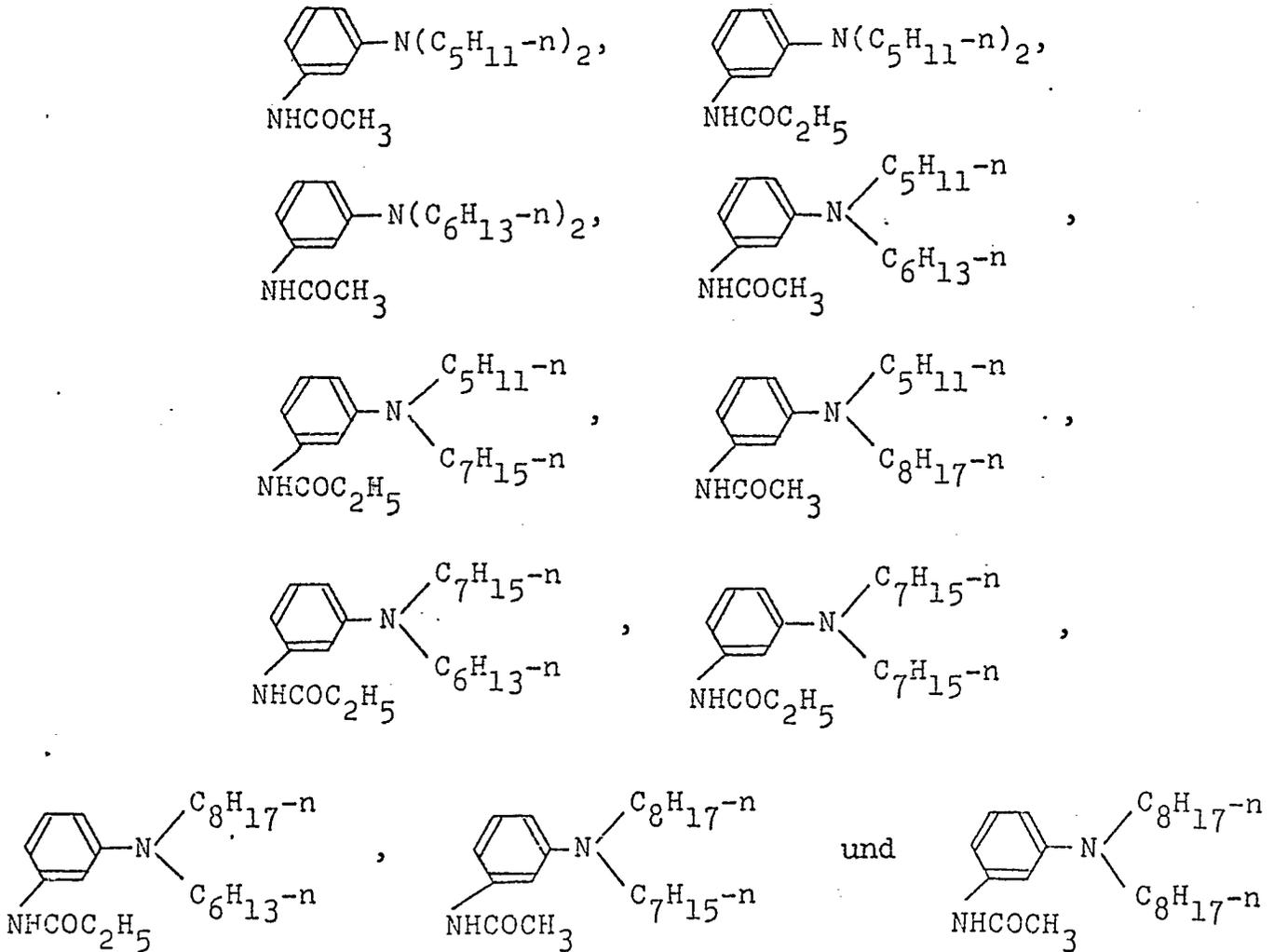
worin R^1 die angegebene Bedeutung besitzt und vorzugsweise für einen Methylrest steht.

Bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I geht man von Verbindungen der Formel II, nämlich



30 aus.

Spezielle Beispiele für Verbindungen der Formel III sind:

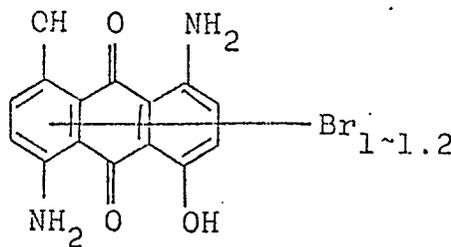


Die Verbindungen der Formel III erhält man durch Dialkylieren von 3-Acetylaminoanilin oder 3-Propionylaminoanilin mit einem entsprechenden Alkylhalogenid oder einem entsprechenden Alkylester der p-Toluolsulfonsäure entsprechend bekannten Verfahren (vgl. JA-OS 3712/1966).

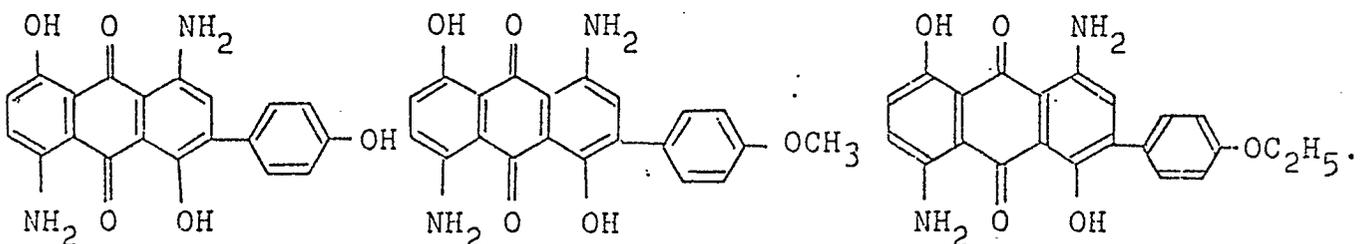
Die Farbstoffe der Formel I erhält man wie folgt: Die jeweilige Verbindung der Formel II (Diazokomponente) wird so, wie sie ist oder nach dem Lösen oder Suspendieren in einer Mineralsäure, z. B. Schwefel- oder Salzsäure, oder einer organischen Säure, z. B. Essig- oder Propionsäure, bei niedriger Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 10° bis etwa 15 °C, während etwa 5 h diazotiert. Ferner wird die jeweilige Verbindung der Formel III (Kupplungskomponente) in einer Mineralsäure, z. B. Salz- oder Schwefelsäure, einer organischen Säure, z. B. Essig- oder Propionsäure, oder einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methanol oder Äthanol, gelöst, worauf die erhaltene Lösung mit der in der geschilderten Weise hergestellten Diazokomponente vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 10 °C oder darunter versetzt wird. Dann wird das Gemisch bei der angegebenen Temperatur etwa 5 bis etwa 10 h lang zur vollständigen Kupplung reagieren gelassen. Nach beendeter Umsetzung wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die erhaltenen Farbstoffe der Formel I können in üblicher bekannter Weise zusammen mit einem geeigneten Dispergiermittel in einem wässrigen Medium pulverisiert und in pastöser Form oder nach dem Sprühtrocknen in Pulverform zum Färben hydrophober Fasern oder Garne eingesetzt werden.

Bei der Herstellung des 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzols (im folgenden der Kürze halber lediglich als «Monoazoverbindung» bezeichnet) der speziellen Kristallform wird der nasse oder trockene Kuchen der aus der entsprechenden Diazokomponente (2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin) und der entsprechenden Kupplungskomponente (3-Acetylamino-N,N-di-n-pentylanilin) in der geschilderten Weise erhaltenen Monoazoverbindung in einem wässrigen Medium oder organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkohol oder in Essigsäure, erforderlichenfalls in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels bzw. Netzmittels, beispielsweise eines Dispergiermittels, hitzebehandelt.



Die in Farbstoffmischungen gemäss der Erfindung zusammen mit den Azodispersionsfarbstoffen der Formel I verwendbaren Anthrachinondispersionsfarbstoffe der For-



Bezüglich der Menge an bei der Hitzebehandlung verwendetem wässrigem Medium oder organischen Lösungsmittel gilt, dass grössere Mengen, als zum vollständigen Eintauchen bzw. Bedecken der Monoazoverbindung erforderlich sind, benötigt werden. Da zur Vermeidung einer ungleichmässigen Erhitzung gründlich gerührt werden sollte, beträgt die eingesetzte Gewichtsmenge an wässrigem Medium oder organischem Lösungsmittel vorzugsweise das etwa 10fache der Monoazoverbindung.

Bei der Durchführung der Hitzebehandlung kann in dem System ein Dispergiermittel, z. B. ein Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat, ein Naphtholsulfonsäure/Cresol/Formaldehyd-Kondensat und dergleichen, oder ein anionisches oder nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel bzw. Netzmittel in einer Menge von, bezogen auf das Gewicht der Monoazoverbindung, 1 bis 400 Gew.-% mitverwendet werden. Hierbei lässt sich in höchst wünschenswerter Weise die Dispergierbarkeit des Farbstoffs verbessern.

Die bei der Hitzebehandlung eingehaltene Temperatur beträgt bei Atmosphärendruck vorzugsweise 80° bis 100 °C. Wenn die Temperatur 80 °C unterschreitet, lässt sich die gewünschte Wirkung entweder überhaupt nicht oder nur nach sehr langer Zeitdauer herbeiführen. Man kann zwar bei Temperaturen über 100 °C arbeiten, bei diesen Temperaturen benötigt man aber dann Druckgefässe, was unerwünscht ist.

Die Dauer der Hitzebehandlung hängt etwas von der Temperatur, der Menge an wässrigem Medium oder organischen Lösungsmittel und der Art und Menge der sonstigen Zusätze ab, in der Regel reicht (reichen) etwa 1 bis etwa 5 h aus.

Die erhaltene Monoazoverbindung der ganz speziellen Röntgenstrahlenbeugung (bei der Pulvermethode) wird in üblicher bekannter Weise zusammen mit einem geeigneten Dispergiermittel, z. B. einem Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat, in einem wässrigen Medium pulverisiert und in pastöser Form oder nach dem Sprühtrocknen in Pulverform zum Anfärben der hydrophoben Fasern oder Garne herangezogen.

Die in Farbstoffmischungen gemäss der Erfindung zusammen mit Azodispersionsfarbstoffen der Formel I verwendbaren Anthrachinonfarbstoffe der Formel IV lassen sich gemäss der JA-OS 9089/1957 herstellen. Spezielle Beispiele für solche Farbstoffe besitzen die Formeln:

mel V erhält man gemäss der US-PS 1 652 584. Spezielle Beispiele solcher Anthrachinonfarbstoffe besitzen die Formeln:

Die Farbstoffmischungen gemäss der Erfindung erhält man durch Feinpulverisieren eines Gemischs aus mindestens einem blauen Monoazofarbstoff der Formel I, einschliesslich 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol der speziellen Kristallform, und mindestens einem Anthrachinonfarbstoff der Formeln IV und V zusammen mit einem geeigneten Dispergiermittel in einem wässrigen Medium in üblicher bekannter Weise. Die hierbei erhaltene Dispersion kann in pastöser Form oder nach dem Sprühtrocknen in Pulverform zum Einsatz gelangen.

Die Farbstoffe und Farbstoffmischungen gemäss der Erfindung eignen sich zum Anfärben hydrophober Fasern oder Garne, insbesondere Polyester- und Celluloseesterfasern oder -garne in brillant-blauen Farbtönen. Das Anfärben kann in üblicher bekannter Weise geschehen. So werden beispielsweise die hydrophoben Fasern oder Garne durch Eintauchen derselben in eine erfindungsgemässen Farbstoff oder ein erfindungsgemässes Farbstoffgemisch enthaltende wässrige Färbeflotte und Behandeln bei einer Temperatur von 105 °C oder höher, vorzugsweise bei einer Temperatur von 110° bis 140 °C, unter erhöhtem Druck gefärbt. Ferner können die Fasern oder Garne auch bei relativ hoher Temperatur, beispielsweise beim Siedepunkt des Wassers, in Gegenwart eines Trägers, z. B. von o-Phenylphenol oder Trichlorbenzol, gefärbt werden.

Weiterhin kann man die sogenannte Thermosolmethode durchführen. Bei dieser Methode wird ein aus hydrophoben Fasern oder Garnen bestehendes Gewebe durch Klotzen mit einem Farbstoffdispersionsmedium und anschliessende 30 bis 60 s dauernde Trockenhitzbehandlung bei 150° bis 230 °C gefärbt werden.

Schliesslich können die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffgemische in höchst wirksamer Weise auch zum Bedrucken von Tuch verwendet werden. Dies geschieht, indem das betreffende Tuch mit einer Farbstoffpaste aus einer Farbstoffdispersion und einem geeigneten Dichtungsmittel bedruckt und danach gedämpft oder einer Thermosolbehandlung unterworfen sind. Schliesslich können die Farbstoffe und Farbstoffgemische gemäss der Erfindung auch bei Lösungsmittelfärbverfahren unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln, wie Trichloräthylen oder Perchloräthylen, als Färbemedium zum Einsatz gelangen.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemässen Azodispersionsfarbstoffe der Formel I zum Anfärben oder Bedrucken hydrophober Fasern oder Garne in tiefen und brillant-blauen Farbtönen hervorragender Färbaffinität, geringer pH-Empfindlichkeit, d. h. hoher Zersetzungsbeständigkeit, grosser Sublimationsbeständigkeit und (Licht-) Echtheit sowie guter Reproduzierbarkeit verwendet werden.

Wenn man die Monoazoverbindung der speziellen Kristallform verwendet, lassen sich sämtliche Schwierigkeiten beim Färben, beispielsweise ein Sinken der Dispergierbarkeit und Bildung von Aggregaten, eliminieren und brillante, tief und gleichmässig gefärbte Waren herstellen.

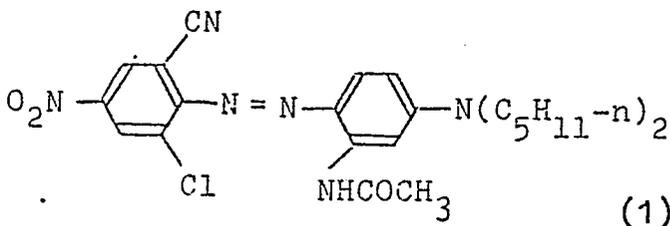
Unter Verwendung von Farbstoffgemischen gemäss der Erfindung stellen sich folgende Vorteile ein: Die Anthrachinonfarbstoffen eigenen brillanten Farbtöne gehen kaum verloren, die sinkende Reproduzierbarkeit infolge thermischer Zersetzung von Azofarbstoffen ist vernachlässigbar, die (Farb-) Echtheit nach Applikation einer Harzappretur ist verbessert, schliesslich sind auch noch die Farbaufnahme (buildup property) und die Sublimationsechtheit beim Dünkefärben stark verbessert.

Die Fig. 1 und 2 der Zeichnung stellen schematische Darstellungen der Röntgenstrahlenbeugung (bei der Pulverme-

thode) bzw. Röntgenstrahlen-Pulverbeugung der nicht-hitzebehandelten Monoazoverbindung nach dem Kuppeln und der die auf die Hitzebehandlung zurückzuführende spezielle Kristallform aufweisenden Monoazoverbindung dar. Insbesondere enthalten die Fig. 1 und 2 graphische Darstellungen der Beugung bei Bestrahlung mit Cu-K_α-Strahlung. Die Aufnahme erfolgt mit einem selbstaufzeichnenden Gerät, das mit einem Geigerzähler ausgestattet ist. Auf der Abszisse ist der Beugungswinkel (2θ; Cu-K_α) aufgetragen. Auf der Ordinate findet sich die relative Intensität des gebeugten Strahls. In Fig. 3 ist das prozentuale Verhältnis Zersetzung/Erschöpfung der verschiedenen Farbstoffe aufgetragen.

Die folgenden Beispiele, in denen die Herstellung von Farbstoffen der Formel I und ihre Verwendung zum Anfärben hydrophober Fasern oder Garne beschrieben sind, sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1 Herstellung einer Verbindung der Formel:



15 Teile 3-Acetylaminoanilin werden bei einer Temperatur von 120° bis 130 °C 4 h lang in Gegenwart von 21,2 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 32 Teilen n-Amylchlorid zu der Kupplungskomponente 3-Acetylamino-N,N-di-n-pentylanilin umgesetzt.

Das erhaltene 3-Acetylamino-N,N-di-n-pentylanilin wird in 200 Teilen Methanol gelöst.

19,8 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin werden bei niedriger Temperatur, d. h. bei einer Temperatur von 10 °C oder darunter, mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert, worauf die erhaltene Diazoniumflüssigkeit bei einer Temperatur von 5 °C oder darunter in die Kupplerflüssigkeit eintropfen gelassen wird.

Nach beendeter Kupplung wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 44,8 Teile eines Farbstoffs (1) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 90%.

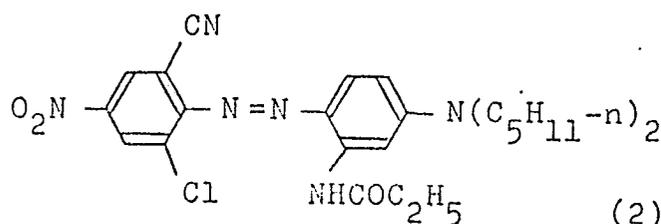
3 Teile des Farbstoffs der Formel (1) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat pulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu bringen. Danach wird das Ganze zusammen mit 3 Teilen des Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols gleichmässig in 3000 Teilen Wasser dispergiert, wobei eine Farbstoffflotte erhalten wird.

In die erhaltene Farbstoffflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern gesponnenen Garns getaucht und 60 min lang bei einer Temperatur von 130 °C angefärbt. Nach dem Anfärben wird das angefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in einer 3 Teile Natriumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit, 3 Teile eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp und 3000 Teile Wasser enthaltenden Flüssigkeit einer Reduktionsaufhellung unterworfen.

Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein gefärbter Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 2

Herstellung einer Verbindung der Formel:



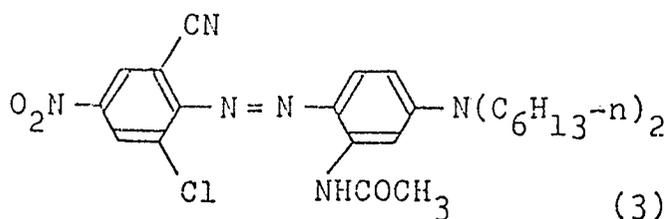
16,4 Teile 3-Propionylaminoanilin werden bei einer Temperatur von 100 °C während 5 h in einem aus 100 Teilen Methylcellosolve und 100 Teilen Wasser bestehenden Lösungsmittel in Gegenwart von 12,7 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 58,1 Teilen n-Amyl-p-toluolsulfonat zu der Kupplungskomponente 3-Propionylamino-N,N-di-n-pentylanilin umgesetzt.

In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 45,1 Teile des Farbstoffs der Formel (2) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 88%.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (2) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu bringen. Danach wird entsprechend Beispiel 1 eine Färbeflotte hergestellt und ein Polyestergerüst gefärbt. Hierbei erhält man einen gefärbten Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung.

Beispiel 3

Herstellung einer Verbindung der Formel:



15 Teile 3-Acetylaminoanilin werden 4 h lang bei einer Temperatur von 120° bis 130 °C in Gegenwart von 21,2 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 36,2 Teilen n-Hexylchlorid zu der Kupplungskomponente 3-Acetylamino-N,N-di-n-hexylanilin umgesetzt.

Das erhaltene 3-Acetylamino-N,N-di-n-hexylanilin wird in 200 Teilen Methanol gelöst. Danach werden 19,8 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin mit Nitrosylschwefelsäure bei niedriger Temperatur, d. h. bei einer Temperatur von 10 °C oder darunter, diazotiert, worauf die erhaltene Diazoniumflüssigkeit bei einer Temperatur von 5 °C oder darunter in die erhaltene Kupplerflüssigkeit eintropfen gelassen wird.

Nach beendeter Kupplung wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 47,4 Teile eines Farbstoffs der Formel (3) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 90%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 603 nm
Fp: 137° bis 139 °C.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (3) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-

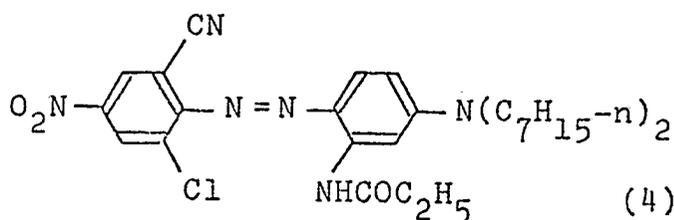
Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu überführen. Dann wird das Ganze zusammen mit 3 Teilen des Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols gleichmässig in 3000 Teilen Wasser dispergiert, wobei eine Farbstoffflotte erhalten wird.

In die erhaltene Farbstoffflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern hergestellten Spinn-garns getaucht und 60 min lang bei einer Temperatur von 130 °C gefärbt. Nach dem Färben wird das gefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in einer 3 Teile Natriumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit, 3 Teile eines ampho-teren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp und 3000 Teile Wasser enthaltenden Flüssigkeit einer Reduktionsaufhellung unterworfen.

Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 4

Herstellung einer Verbindung der Formel:



16,4 Teile 3-Propionylaminoanilin werden 5 h lang bei einer Temperatur von 100 °C in einem aus 100 Teilen Methylcellosolve und 100 Teilen Wasser bestehenden Lösungsmittelgemisch in Gegenwart von 12,7 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 64,8 Teilen n-Heptyl-p-toluolsulfonat zu der Kupplungskomponente 3-Propionylamino-N,N-di-n-heptylanilin umgesetzt.

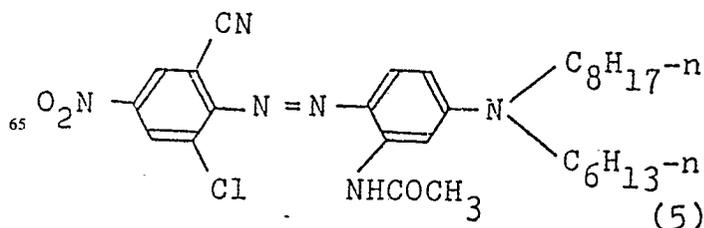
In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 48,8 Teile eines Farbstoffs der Formel (4) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 88%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 603 nm.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (4) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu überführen. Die Herstellung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 3, wobei letztlich ein gefärbter Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 5

Herstellung einer Verbindung der Formel:



15 Teile 3-Acetylaminoanilin werden 4 h lang bei einer Temperatur von 90° bis 100 °C in Gegenwart von 6,9 Teilen wasserfreien Kaliumcarbonats mit 19,3 Teilen n-Octylbromid zu 3-Acetylamino-N-octylanilin umgesetzt. Danach wird das Ganze nach Zusatz von 16,5 Teilen n-Hexylbromid und 6,9 Teilen wasserfreien Kaliumcarbonats 4 h lang bei einer Temperatur von 120° bis 130 °C weiter reagieren gelassen, wobei die Kupplungskomponente 3-Acetylamino-N-n-octyl-N-n-hexylanilin erhalten wird.

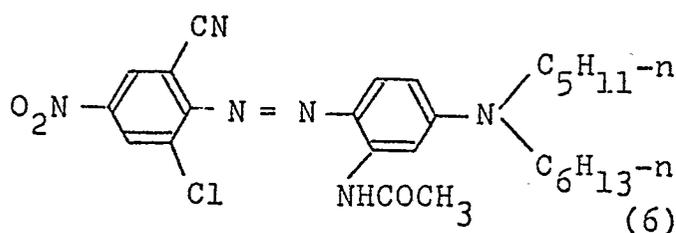
In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 45,9 Teile eines Farbstoffs der Formel (5) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 85%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 604 nm.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (5) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin- β -sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in die dispergierbare Form zu überführen. Die Zubereitung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 3, wobei letztlich ein gefärbter Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 6

Herstellung einer Verbindung der Formel:



15 Teile 3-Acetylaminoanilin werden 4 h lang bei einer Temperatur von 100° bis 110 °C in Gegenwart von 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 12,1 Teilen n-Hexylchlorid zu 3-Acetylamino-N-hexylanilin umgesetzt. Danach wird das Ganze nach Zusatz von 10,7 Teilen n-Amylchlorid und 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats 4 h lang bei einer Temperatur von 120° bis 130 °C weiter reagieren gelassen, wobei die Kupplungskomponente 3-Acetylamino-N-n-hexyl-N-n-pentylanilin erhalten wird.

In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 42,5 Teile eines Farbstoffs der Formel (6) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 83%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 603 nm.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (6) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin- β -sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu überführen. Danach wird das Ganze zusammen mit 3 Teilen des Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols gleichmässig in 3000 Teilen Wasser dispergiert, wobei eine Färbeflotte erhalten wird.

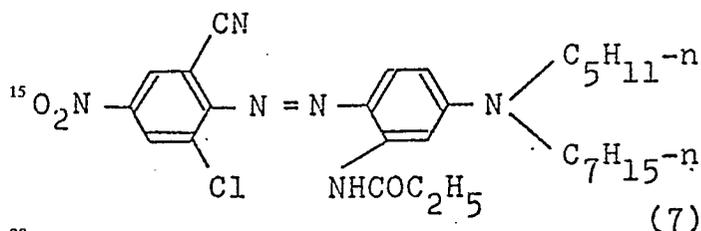
In die erhaltene Färbeflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern erhaltenen Spinn garns getaucht und 60 min lang bei einer Temperatur von 130 °C gefärbt. Nach dem Anfärben wird das gefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in einer 3 Teile Na-

triumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit, 3 Teile eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp und 3000 Teile Wasser enthaltenden Flüssigkeit einer Reduktionsaufhellung unterworfen.

Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 7

Herstellung einer Verbindung der Formel:



16,4 Teile 3-Propionylaminoanilin werden 4 h lang bei einer Temperatur von 100 °C in 200 Teilen Methylcellosolve in Gegenwart von 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats mit 27 Teilen n-Heptyl-p-toluolsulfonat zu 3-Propionylamino-N-heptylanilin umgesetzt. Danach wird das Ganze nach Zusatz von 24,2 Teilen n-Amyl-p-toluolsulfonat und 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats 4 h lang bei einer Temperatur von 100° bis 110 °C weiter reagieren gelassen, wobei die Kupplungskomponente 3-Propionylamino-N-n-heptyl-N-n-pentylanilin erhalten wird.

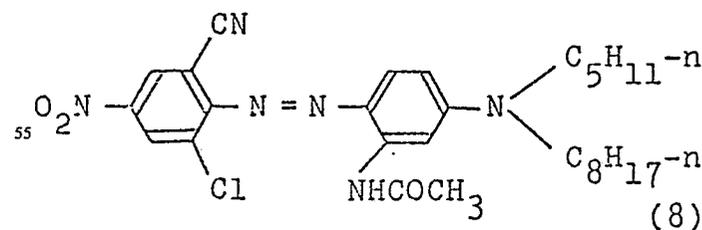
In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 45,9 Teile eines Farbstoffs der Formel (7) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 85%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 602 nm.

3 Teile des Farbstoffs der Formel (7) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin- β -sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu überführen. Die Zubereitung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 1, wobei letztlich ein Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 8

Herstellung einer Verbindung der Formel:



15 Teile 3-Acetylaminoanilin werden 4 h lang in Gegenwart von 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats bei einer Temperatur von 100 °C mit 19,3 Teilen n-Octylbromid zu 3-Acetylamino-N-n-octylanilin umgesetzt. Danach wird das Ganze nach Zusatz von 15,1 Teilen n-Amylbromid und 5,3 Teilen wasserfreien Natriumcarbonats 4 h lang bei einer Temperatur von 120° bis 130 °C weiter reagieren gelassen, wobei die Kupplungskomponente 3-Acetylamino-N-n-octyl-N-n-pentylanilin erhalten wird.

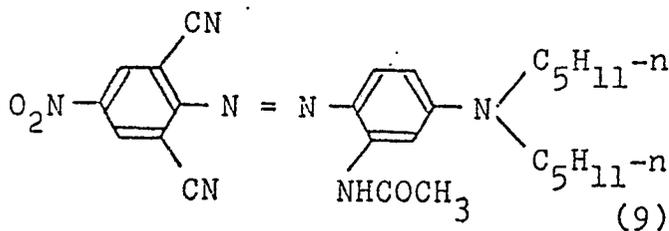
In entsprechender Weise wie im Beispiel 1 wird 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin diazotiert und mit der erhaltenen Kupplungskomponente gekuppelt, wobei 43,8 Teile eines Farbstoffs der Formel (8) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Diazokomponente, 81%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 601 nm.

3 Teile des erhaltenen Farbstoffs der Formel (8) werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin- β -sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um ihn in eine dispergierbare Form zu überführen. Die Zubereitung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 1, wobei letztlich ein gefärbter Artikel dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird.

Beispiel 9

Herstellung einer Verbindung der Formel:



29,0 Teile des gemäss Beispiel 1 hergestellten 3-Acetyl-amino-N,N-di-n-pentylanilins werden in 200 Teilen Methanol gelöst, wobei eine Kupplerflüssigkeit erhalten wird.

24,2 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-bromanilin werden bei niedriger Temperatur, d.h. bei einer Temperatur von 10 °C oder darunter, mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert, worauf die erhaltene Diazoniumflüssigkeit bei einer Temperatur von 5 °C oder darunter in die erhaltene Kupplerflüssigkeit eintröpfen gelassen wird.

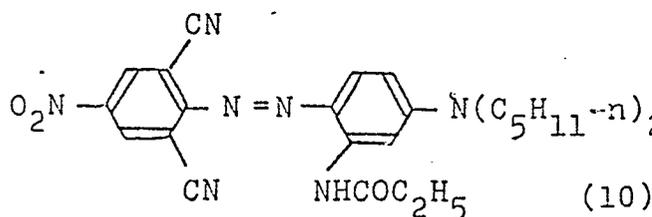
Nach beendeter Kupplung wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 48,9 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-brom-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol erhalten werden.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Azobenzols wird in 250 Teilen Dimethylformamid gelöst, worauf bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 2 h 10 Teile Kupfer(I)-cyanid zugegeben werden. Danach wird zur Vervollständigung der Umsetzung 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten unlöslichen anorganischen Substanzen werden abfiltriert, worauf das Filtrat in 1000 Teile Methanol gegossen wird. Die hierbei ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 40,0 Teile eines Farbstoffs der Formel (9) erhalten werden. Die Gesamtausbeute beträgt 81,8%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 647 nm.

Beispiel 10

Herstellung einer Verbindung der Formel:



30,4 Teile des gemäss Beispiel 2 hergestellten 3-Propionylamino-N,N-di-n-pentylanilins werden in 200 Teilen Methanol gelöst, wobei eine Kupplerflüssigkeit erhalten wird. In entsprechender Weise wie im Beispiel 9 wird 2-Cyano-4-nitro-6-bromanilin diazotiert und mit dem erhaltenen Kuppler gekuppelt, wobei 2-Cyano-4-nitro-6-brom-2'-propionylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol erhalten wird. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird getrocknet und entsprechend Beispiel 9 mit Kupfer(I)-cyanid in eine Cyanoverbindung überführt. Letztlich werden 40,2 Teile eines Farbstoffs der Formel (10) erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt 80%.

λ_{\max} in Dimethylformamid: 645 nm.

Vergleichsbeispiele

Die Zersetzungsbeständigkeit und das Färbevermögen der erfindungsgemässen Verbindungen werden mit den entsprechenden Eigenschaften der eingangs genannten bekannten Farbstoffe verglichen. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle I.

Tabelle I

		Zersetzungs- beständigkeit (1)	Färbevermögen (2)
Farbstoffe gemäss der Erfindung	Beispiel 1	18	96
	Beispiel 2	20	93
	Beispiel 3	17	95
	Beispiel 4	15	91
	Beispiel 5	14	90
	Beispiel 6	19	96
	Beispiel 7	18	95
	Beispiel 8	16	91
	Beispiel 9	28	91
	Beispiel 10	30	93
Vergleichs- farbstoffe	A-1	92	97
	A-2	86	96
	A-3	78	95
	A-4	65	85
	B-1	56	72
	B-2	20	15
	B-3	10	10 oder weniger
	B-4	75	90
	B-5	20	10 oder weniger
	B-6	10	10 oder weniger
	C-1	63	95
	C-2	18	37
	C-3	57	80
	C-4	70	94
	C-5	60	93
	C-6	10	15
	D-1	88	92
	Farbstoff I	95	98
	Farbstoff II	97	99
	Farbstoff III	89	96

Fussnote (1):

Zersetzungsbeständigkeit (prozentuale Zersetzung)

Die Farbstoffe werden jeweils zur Herstellung einer Färbeflotte der folgenden Zusammensetzung verwendet:

Unverdünnter Farbstoffkuchen	3 Teile
Naphthalin- β -sulfonsäure-Dispergiermittel	3 Teile
Lignosulfonsäure-Dispergiermittel	1,5 Teile
Schwefelsäureester eines höheren Alkohols	3 Teile
Wasser	3000 Teile

Die Färbeflotte wird bei pH = 7 30 Minuten lang auf 140 °C erhitzt. Dann wird das Gewicht des restlichen Farbstoffes in der Färbeflotte durch Messung des Absorptionsvermögens bestimmt.

Die prozentuale Zersetzung wird berechnet, indem man den Quotienten aus dem Gewicht des restlichen Farbstoffs in der Färbeflotte nach der obigen Behandlung und dem Gewicht des ursprünglich verwendeten Farbstoffs von 1 subtrahiert und die Differenz mit 100 multipliziert. Die prozentuale Zersetzung ist die numerische Darstellung der pH-Empfindlichkeit. Niedrigere Werte sind, da sie eine geringere Zersetzung bedeuten, besser.

Fussnote (2):

Färbevermögen (prozentuale Erschöpfung)

Die Farbstoffe werden jeweils in der in Fussnote (1) beschriebenen Weise zur Herstellung einer Färbeflotte verwendet.

In der Färbeflotte werden handelsübliche Polyesterfasern bei pH = 5 und 130 °C 60 Minuten lang gefärbt. Dann wird das Gewicht des restlichen Farbstoffs in der Färbeflotte durch Messung des Absorptionsvermögens bestimmt.

Die prozentuale Erschöpfung wird berechnet, indem man den Quotienten aus dem Gewicht des restlichen Farbstoffs in der Färbeflotte nach dem Färben und dem Gewicht des ursprünglich verwendeten Farbstoffs von 1 subtrahiert und die Differenz mit 100 multipliziert.

Die Fig. 3 veranschaulicht eine graphische Darstellung, die durch Auftragen der Ergebnisse der Tabelle I (prozentuale Zersetzung auf der Ordinate; prozentuale Erschöpfung auf der Abszisse) erhalten wird. Farbstoffe mit geringerer prozentualer Zersetzung und grösserer prozentualer Erschöpfung, d. h. Farbstoffe im oberen rechten Bereich von Fig. 3, sind von praktischem Wert. Lediglich die erfindungsgemässen Farbstoffe finden sich in diesem Bereich der graphischen Darstellung, d. h. dass lediglich diese Farbstoffe von praktischer Bedeutung sind.

Im folgenden werden die Herstellung des Farbstoffs der speziellen Kristallform und dessen Verwendung zum Anfärben hydrophober Fasern oder Garne näher erläutert.

Beispiel 11

19,8 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chloranilin werden mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert, wobei eine Diazoniumflüssigkeit erhalten wird.

29 Teile 3-Acetylamino-N,N-di-n-pentylanilin werden in 150 Teilen Methanol gelöst, worauf die erhaltene Lösung bei einer Temperatur von 0° bis 5 °C (unter laufendem Zusatz von Eis zu der Methanollösung) zur Kupplung mit der in der geschilderten Weise zubereiteten Diazoniumflüssigkeit versetzt wird. Nach beendeter Umsetzung wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei 150 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol in Form eines feuchten Kuchens entsprechend 43,8 Teilen trockenen Azobenzols erhalten werden.

Die Röntgenstrahlen-Pulverbeugung des erhaltenen Produkts ist in Fig. 1 graphisch dargestellt.

150 Teile des feuchten Kuchens werden in 1500 Teilen Wasser suspendiert und 3 h lang bei einer Temperatur von 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Kuchen abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei 135 Teile eines feuchten Kuchens entsprechend 43,8 Teilen trockenen Azobenzols erhalten werden.

Die Röntgenstrahlen-Pulverbeugung des erhaltenen Farbstoffs ist in Fig. 2 graphisch dargestellt.

3 Teile des die spezielle Kristallform aufweisenden 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzols werden zusammen mit 3 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats und 1,5 Teilen Natriumlignosulfonat feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen. Dann wird das

Ganze zur Zubereitung einer Färbeflotte zusammen mit 3 Teilen des Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols gleichmässig in 3000 Teilen Wasser dispergiert.

In die erhaltene Färbeflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern erhaltenen Spinn garns getaucht und 60 min lang bei einer Temperatur von 130 °C gefärbt. Nach dem Färben wird das gefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in einer 3 Teile Natriumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit, 3 Teile eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp und 3000 Teile Wasser enthaltenden Flüssigkeit einer Reduktionsaufhellung unterworfen. Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein gefärbter Gegenstand dunkler, brillanter und echt königsblauer Färbung erhalten wird. Der gefärbte Gegenstand zeigt eine gleichmässige Farbtiefe und keine auf eine Farbstoffaggregation zurückzuführenden Flecken.

Beispiel 12

150 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol in Form eines feuchten Kuchens entsprechend 43,9 Teilen trockenen Azobenzols, die durch Diazotieren und Kuppeln entsprechend Beispiel 11 erhalten worden waren, werden in 1500 Teilen Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 100 Teilen Essigsäure wird das Ganze 3 h lang bei einer Temperatur von 90 °C gerührt und dann abgekühlt. Nun wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei 140 Teile eines feuchten Farbstoffkuchens entsprechend 43,5 Teilen eines trockenen Farbstoffs erhalten werden.

Die Röntgenstrahlen-Pulverbeugung des Farbstoffs entspricht der graphischen Darstellung von Fig. 2.

Unter Verwendung des erhaltenen Farbstoffs wird entsprechend Beispiel 11 gefärbt, wobei entsprechend gute Färbeergebnisse wie im Beispiel 11 erhalten werden.

Beispiel 13

150 Teile 2-Cyano-4-nitro-6-chlor-2'-acetylamino-4'-(N,N-di-n-pentyl)-amino-1,1'-azobenzol in Form eines feuchten Kuchens entsprechend 43,9 Teilen trockenen Azobenzols, die durch Diazotieren und Kuppeln entsprechend Beispiel 11 erhalten worden waren, werden in 1500 Teilen Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 50 Teilen eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats wird das Ganze 2 h lang bei einer Temperatur von 90 °C gerührt und dann abgekühlt. Das hierbei ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei 136 Teile eines feuchten Farbstoffkuchens entsprechend 43,6 Teilen trockenen Farbstoffs erhalten werden.

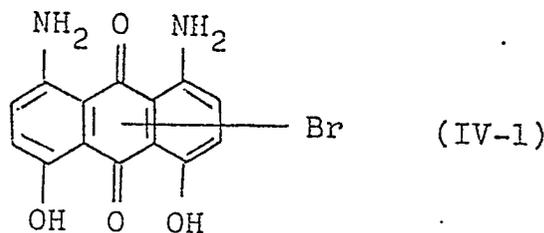
Die Röntgenstrahlen-Pulverbeugung des Farbstoffs entspricht der in Fig. 2 graphisch dargestellten Beugung.

Das Anfärben mit dem erhaltenen Farbstoff erfolgt entsprechend Beispiel 11, wobei entsprechend gute Färbeergebnisse wie im Beispiel 11 erhalten wurden.

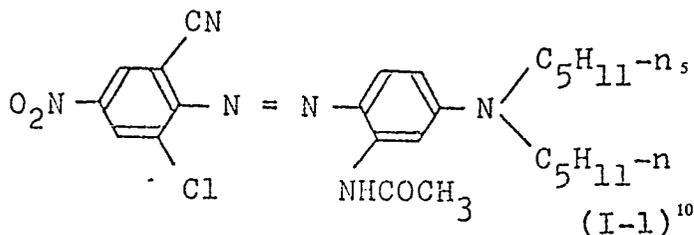
Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Anfärben hydrophober Fasern oder Garne mit speziellen Farbstoffmischungen:

Beispiel 14

Ein Farbstoffgemisch aus 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel:



und 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel:



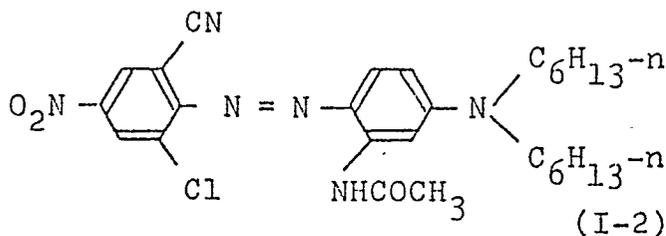
wird zusammen mit 3,0 Teilen eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen. Dann wird das Ganze zur Zubereitung einer Färbeflotte zusammen mit 3 Teilen des Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols gleichmässig in 3000 Teilen einer wässrigen Lösung dispergiert.

In die erhaltene Färbeflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern hergestellten Spinn garns getaucht und 60 min lang bei einer Temperatur von 130 °C in einem Druckgefäss unter Rühren angefärbt.

Nach dem Anfärben wird das gefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in 3000 Teilen einer 3 Teile Natriumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit und 3 Teile eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp enthaltenden wässrigen Lösung einer Reduktionsaufhellung unterworfen. Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein gefärbter Gegenstand dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten wird. Die (Farb-) Echtheit und Brillanz der Farbtonung sind in der später folgenden Tabelle II charakterisiert.

Beispiel 15

Ein Farbstoffgemisch aus 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel IV-1 (vgl. Beispiel 14) und 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel:



wird zusammen mit 3,0 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen.

Die Herstellung der Färbeflotte und das Färben erfolgen entsprechend Beispiel 14, wobei letztlich ein gefärbter Gegenstand dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten wird.

Die (Farb-) Echtheit und Brillanz der Farbtonung sind in der später folgenden Tabelle II gekennzeichnet.

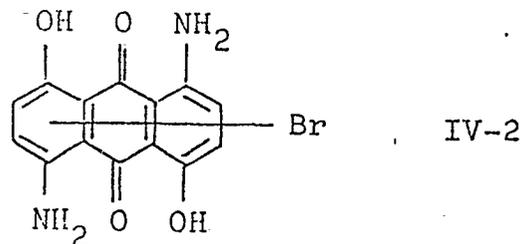
Beispiele 16 und 17

Unter Verwendung von Farbstoffgemischen der in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung angegebenen Zusammensetzung wird entsprechend Beispiel 14 gefärbt, wobei in jedem Falle Gegenstände dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten werden.

	Anthrachinonfarbstoff	Azofarbstoff
Beispiel 16	IV-1	0,75 Teil I-1
Beispiel 17	IV-1	0,75 Teil I-2

Beispiel 18

Ein Farbstoffgemisch aus 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel:



und 1,5 Teilen des Farbstoffs der Formel I-1 wird zusammen mit 3,0 Teilen eines Naphthalin-β-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen. Die Zubereitung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 14, wobei ein gefärbter Gegenstand dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten wird.

Die (Farb-) Echtheit und Brillanz der Tönung sind in der später folgenden Tabelle II charakterisiert.

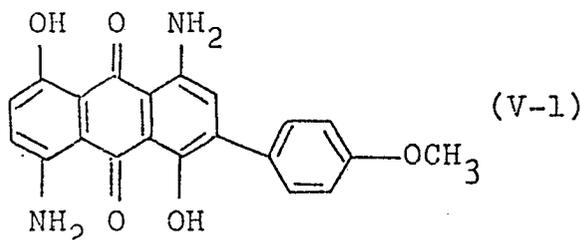
Beispiele 19 bis 21

Unter Verwendung von Farbstoffgemischen der in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung angegebenen Zusammensetzung wird entsprechend Beispiel 14 gefärbt, wobei in jedem Falle Gegenstände dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten werden.

	Anthrachinonfarbstoff	Azofarbstoff
Beispiel 19	IV-2	1,5 Teil I-2
Beispiel 20	IV-2	0,75 Teil I-1
Beispiel 21	IV-2	0,75 Teil I-2

Beispiel 22

Ein Farbstoffgemisch aus 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel:



und 1,5 Teilen eines Farbstoffs der Formel I-1 wird zusammen mit 3,0 Teilen eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen. Dann wird das Ganze zur Zubereitung einer Färbeflotte gleichmässig zusammen mit 3 Teilen eines Schwefelsäureesters eines höheren Alkohols in 3000 Teilen einer wässrigen Lösung dispergiert.

In die erhaltene Färbeflotte werden 100 Teile eines aus handelsüblichen Polyesterfasern hergestellten Spinn garns getaucht und 60 min lang in einem Druckgefäss unter Rühren bei einer Temperatur von 130 °C gefärbt.

Nach dem Anfärben wird das gefärbte Garn 10 min lang bei einer Temperatur von 85 °C in 3000 Teilen einer 3 Teile Natriumhydroxid, 3 Teile Hydrosulfit und 3 Teile eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels vom Betaintyp enthaltenden wässrigen Lösung einer Reduktionsaufhellung unterworfen. Schliesslich wird das gefärbte Garn gespült und getrocknet, wobei ein Gegenstand dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten wird.

Die (Licht-) Echtheit und Brillanz der Tönung sind in der später folgenden Tabelle II gekennzeichnet.

Beispiel 23

Ein Farbstoffgemisch aus jeweils 1,5 Teilen der Farbstoffe der Formeln V-1 und I-2 wird zusammen mit 3,0 Teilen eines Naphthalin- β -sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats feinpulverisiert, um es in eine dispergierbare Form zu überführen. Die Zubereitung der Färbeflotte und das Anfärben erfolgen entsprechend Beispiel 14, wobei ein gefärbter Gegenstand dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten wird.

Die (Licht-) Echtheit und Brillanz der Tönung sind in der später folgenden Tabelle II gekennzeichnet.

Beispiele 24 und 25

Unter Verwendung von Farbstoffgemischen der in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung angegebenen Zusammensetzung wird entsprechend Beispiel 14 gefärbt, wobei in jedem Falle Gegenstände dunkler, brillanter und echt blauer Färbung erhalten werden.

	Anthrachinonfarbstoff		Azofarbstoff	
Beispiel 24	V-1	0,75 Teil	I-1	2,25 Teile
Beispiel 25	V-1	0,75 Teil	I-2	2,25 Teile

Die Ergebnisse der Beispiele 14 bis 25 sowie die Ergebnisse von Vergleichsversuchen, die mit den bekannten Verbindungen I, II und III entsprechend Beispielen 14 und 15 durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II

Mischungsverhältnis der Farbstoffe				Stabilität in einer Färbeflotte	Sublimationsbeständigkeit (Bewertung)	Brillanz der Farbtonung
Anthrachinonfarbstoff	Azofarbstoff					
(IV-1)	100%	–		100%	2	10,2
(IV-2)	100%	–		100	2	10,2
(IV-1)	50%	(I-1)	50%	93	3	10,1
(IV-1)	50%	(I-2)	50%	95	3	10,0
(IV-1)	50%	bekannte Verbindung I	50%	60	2-3	8,0
(IV-1)	50%	bekannte Verbindung II	50%	55	2-3	10,0
(IV-1)	25%	(I-1)	75%	91	3	10,0
(IV-1)	25%	(I-2)	75%	92	3-4	10,0
(IV-1)	25%	bekannte Verbindung I	75%	45	2-3	7,7
(IV-1)	25%	bekannte Verbindung II	75%	35	2-3	10,0
(IV-2)	50%	(I-1)	50%	92	3	10,1
(IV-2)	50%	(I-2)	50%	96	3	10,1
(IV-2)	50%	bekannte Verbindung I	50%	63	2-3	7,9
(IV-2)	50%	bekannte Verbindung II	50%	56	2-3	10,1
(IV-2)	25%	(I-1)	75%	90	3	10,0
(IV-2)	25%	(I-2)	75%	93	3-4	10,0
(IV-2)	25%	bekannte Verbindung I	75%	50	2-3	7,5
(IV-2)	25%	bekannte Verbindung II	75%	34	2-3	10,0
(V-1)	100%	–		100	3-4	9,0
(V-1)	50%	(I-1)	50%	92	3-4	9,5
(V-1)	50%	(I-2)	50%	94	3-4	9,4
(V-1)	50%	bekannte Verbindung III	50%	65	3	8,1
(V-1)	25%	(I-1)	75%	90	3-4	9,6
(V-1)	25%	(I-2)	75%	92	3-4	9,5
(V-1)	25%	bekannte Verbindung III	75%	55	3	7,9

Fussnote (1): Stabilität in einer Färbeflotte

Eine Färbeflotte mit einer Farbstoffkonzentration von 0,3 g/Liter und einem pH-Wert von 7 wird 30 Minuten lang auf eine Temperatur von 140 °C erhitzt. Ferner wird die Absorption der Flotte vor und nach dem Erhitzen gemessen.

Die Stabilität in einer Färbeflotte in % wird berechnet, indem der Quotient aus der Absorption der Flotte nach der Behandlung und der Absorption der Flotte vor der Behandlung mit 100 multipliziert wird.

Fussnote (2): Sublimationsbeständigkeit

Die Sublimationsbeständigkeit wird nach der japanischen Industriennorm JIS L0879, die der internationalen Norm (International Standard) ISO 105-PO1-1978 entspricht, auf der Basis der Fleckenbildung auf einem Polyestergewebe ermittelt.

Die Fleckenbildung infolge Sublimation variiert in Abhängigkeit von der Farbtiefe des getesteten gefärbten Materials. Wenn dieses eine höhere Farbtiefe hat, wird die Sublimationsbeständigkeit schlechter, weil die Fleckenbildung (Sublimation) natürlich zunimmt. Daher schreiben die japanische Industriennorm und die internationale Norm vor, dass der Test bei einer bestimmten Farbtiefe (bei einer mittleren Farbtiefe) ausgeführt wird. Diesbezügliche Angaben finden sich in der internationalen Norm ISO-105-A01-1978.

Die Testbedingungen, die die Sublimation hervorrufen, sind 30 Sekunden bei 185 °C.

Die Sublimationsbeständigkeit wird bestimmt, indem die Testprobe mit Hilfe einer Grauskala mit 5 Stufen (1 bis 5) bewertet wird. Je höher der Wert der Sublimationsbeständigkeit ist, desto geringer ist die Sublimation. Die Fleckenbildung auf einem weissen Gewebe, das für den Test verwendet wird, ist in diesem Falle geringer. Diesbezügliche Angaben finden sich in den internationalen Normen ISO 105-A02-1978 und ISO 105-A03-1978.

Fussnote (3): Brillanz der Farbtönung

Die spektrale Reflexion der zu testenden gefärbten Polyestergerewebe, wie sie für den Färbeversuch verwendet wurden, wird bestimmt. Danach wird die Sättigung (C) aus den drei Grundkompo-

nenten X, Y und Z der Polyestergerewebe unter Anwendung des Reflexionsvermögens nach der japanischen Industriennorm JIS Z 8721 berechnet. Die Sättigung wird als Mass für die Brillanz genommen. Ein grösserer Wert der Brillanz bedeutet ein höhere Brillanz.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

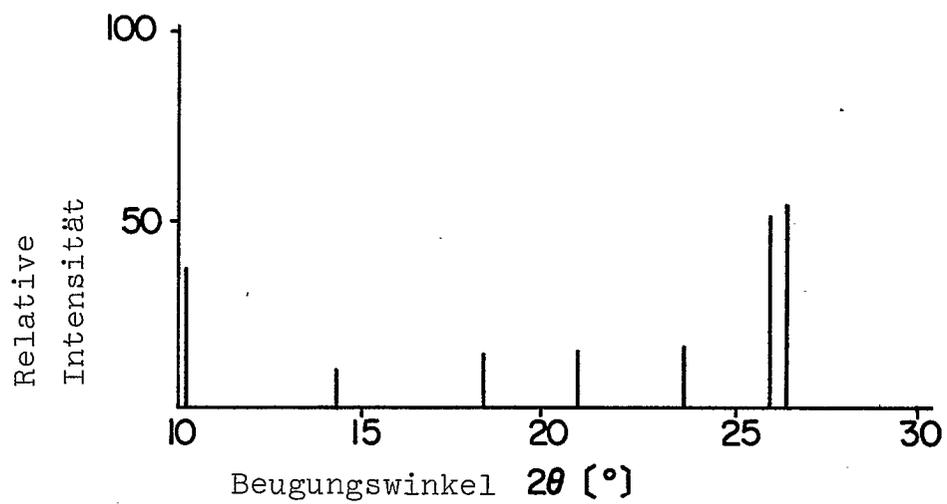


FIG. 2

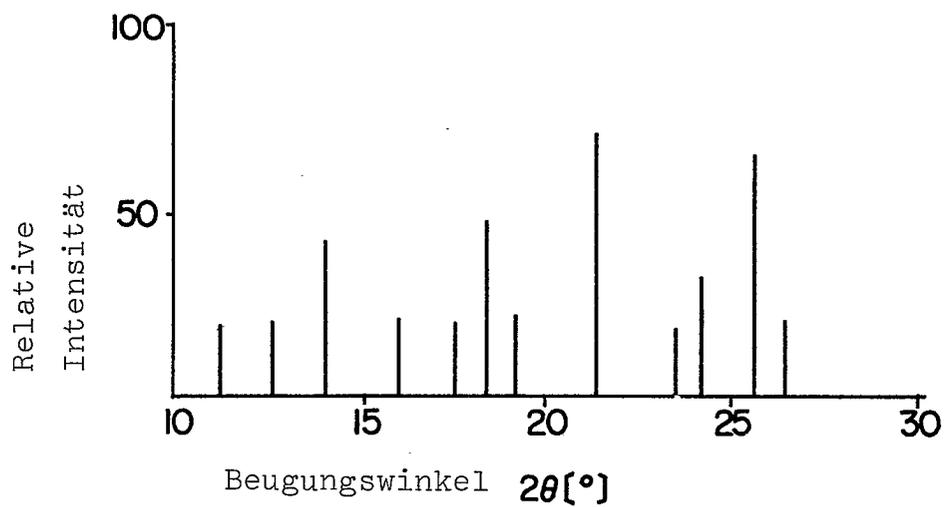


FIG. 3

