



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 658 863 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 43/40
C 09 B 45/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

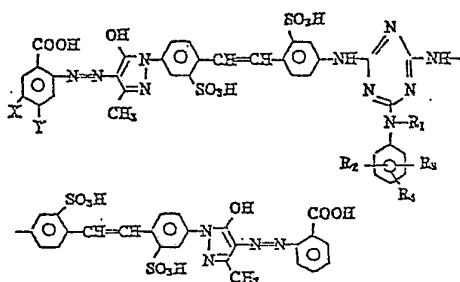
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer:	84/84	⑦③ Inhaber:	Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
⑫② Anmeldungsdatum:	09.01.1984		
⑫③ Priorität(en):	10.01.1983 JP 58-1207	⑦② Erfinder:	Odani, Junji, Yono-shi/Saitama-ken (JP) Watanabe, Shigeyuki, Kita-ku/Tokyo (JP)
⑫④ Patent erteilt:	15.12.1986		
⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1986	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Wasserlösliche Azoverbindung und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ Eine wasserlösliche Azoverbindung, die in Form der freien Säure die folgende Formel hat:



worin bedeuten:

einer der Reste X und Y Wasserstoff und der andere die SO_3H -Gruppe,

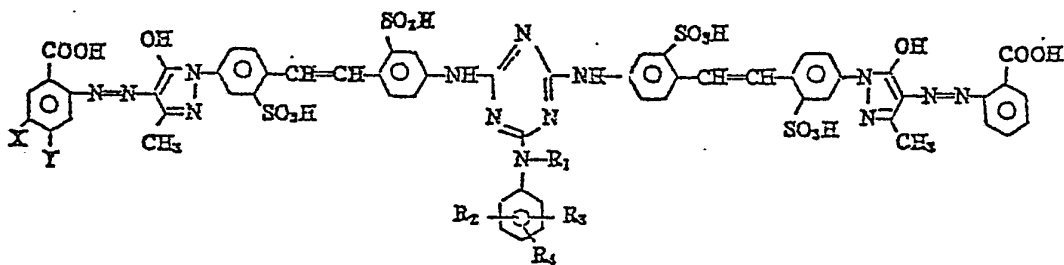
R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamo, Benzoylamino oder Chlor;

sowie eine Kupferkomplexsalzverbindung davon eignet sich zum Anfärben von Cellulosefasern und Gemischen von Cellulosefasern und anderen Faserarten.

PATENTANSPRÜCHE

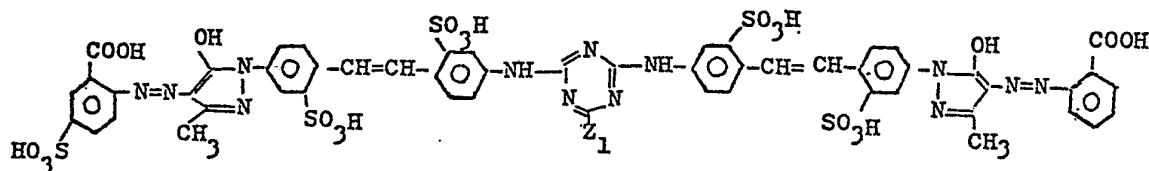
1. Wasserlösliche Azoverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat



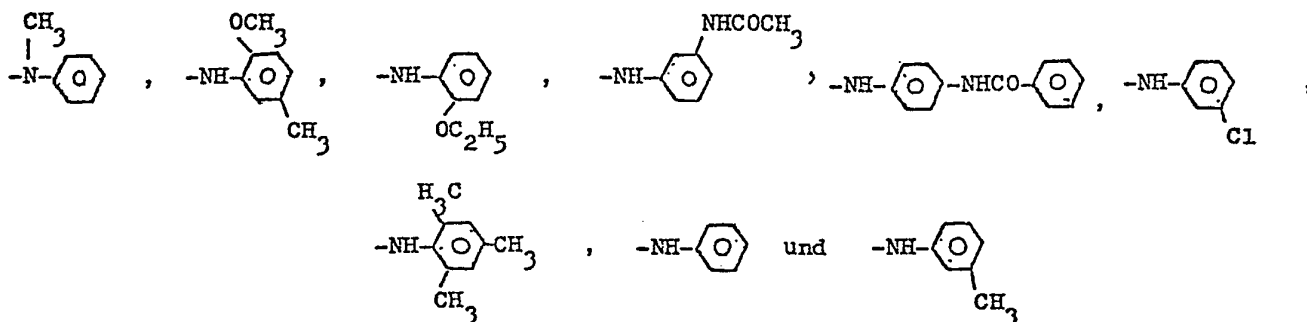
III

worin bedeuten: einer der Reste X und Y Wasserstoff und der andere SO₃H, R₁ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Benzoylamino oder Chlor, sowie ein Kupferkomplexsalz davon.

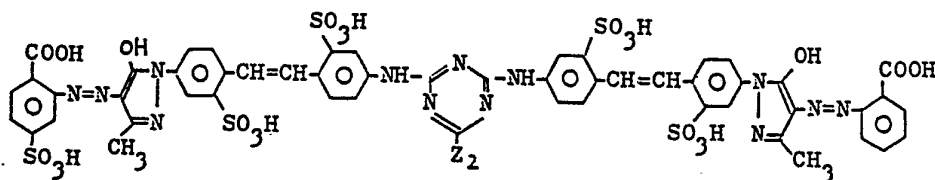
2. Wasserlösliche Azoverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat



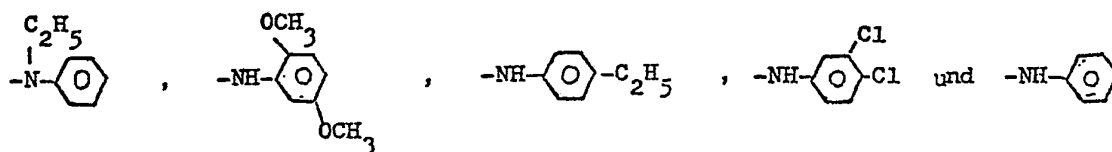
worin Z₁ eine Gruppe darstellt, die ausgewählt wird aus:



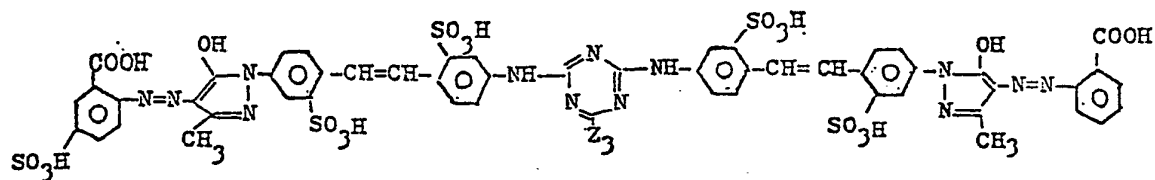
3. Wasserlösliche Azoverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat



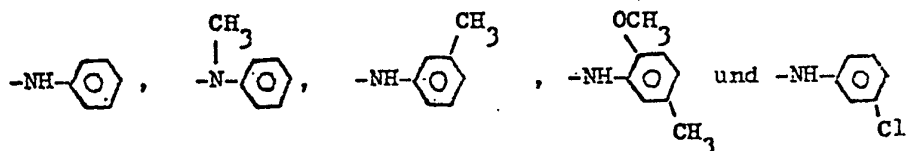
worin Z₂ eine Gruppe darstellt, die ausgewählt wird aus:



4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form eines Kupferkomplexsalzes, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat:

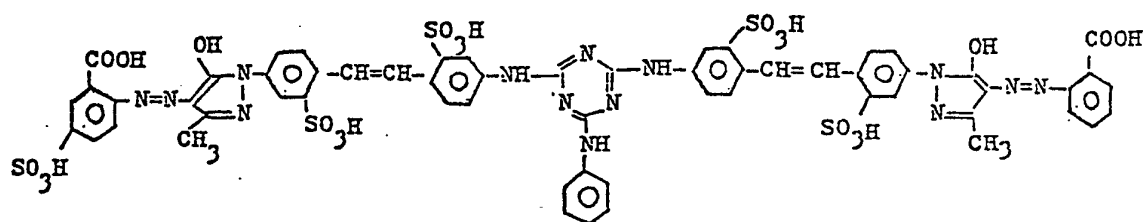


worin Z_3 eine Gruppe darstellt, die ausgewählt wird aus:



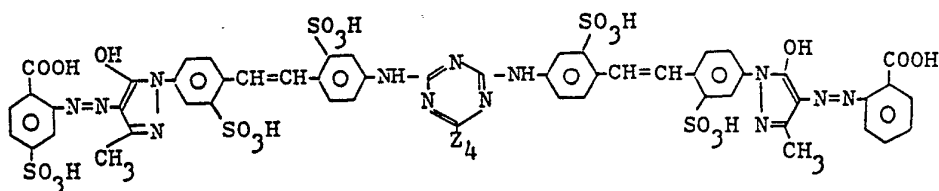
15

5. Kupferkomplexsalz nach Anspruch 4, das in Form der freien Säure die folgende Formel hat:



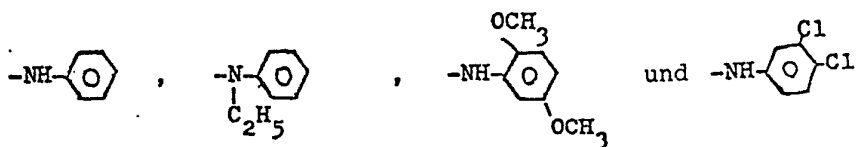
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form eines Kupferkomplexsalzes, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat:

30



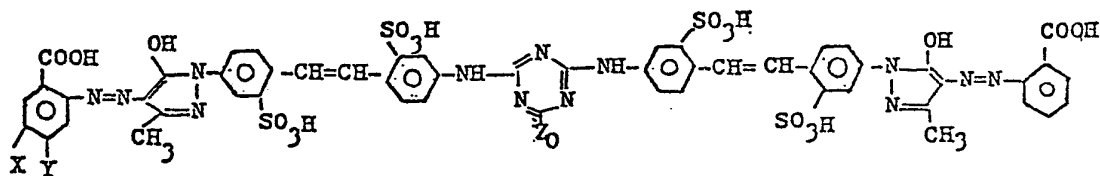
40

worin Z_4 eine Gruppe darstellt, die ausgewählt wird aus:

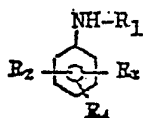


7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat

50



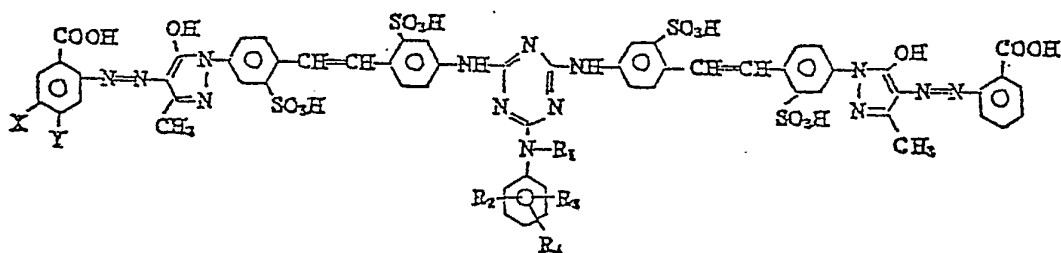
worin X und Y die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Z_5 Chlor, Brom oder Fluor bedeutet, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, kondensiert wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Kupferkomplexsalzes einer Verbindung, der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) mit einem wasserlöslichen Kupferkomplexbildner in einen Kupferkomplex überführt.

Die Erfindung betrifft eine neue wasserlösliche Azoverbindung, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel hat



worin bedeuten: einer der Reste X und Y Wasserstoff und der andere SO_3H , R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Benzoylamino oder Chlor, sowie ein Kupferkomplexsalz davon und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die erfindungsgemässen Azoverbindungen sind dadurch charakterisiert, dass sie verwendbar sind zum Färben bzw. Anfärben von natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern, insbesondere Baumwollfasern oder Baumwolle enthaltenden Fasern, und dass sie diese gelb färben mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

Es ist bereits eine Reihe von Farbstoffen zum Anfärben von natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern auf dem Markt, unter denen die Direktfarbstoffe in besonders grossem Umfange verwendet werden, da das Arbeiten und die Verfahrenskontrolle beim Anfärben leicht sind und sie unter variierenden Bedingungen verwendet werden können. Ihr Anwendungsbereich ist jedoch begrenzt, da diese Direktfarbstoffe im allgemeinen eine sehr geringe Farbechtheit, insbesondere gegenüber Waschen, beim Aufbringen auf Cellulosefasern, insbesondere Baumwollfasern, aufweisen und die Echtheiten (Beständigkeiten) gegenüber Schweiß/Licht und Chlor und dgl. ebenfalls unzureichend sind.

Da das Färben von Polyesterfasern mittels eines Dispersfarbstoffes im allgemeinen unter hohen Temperaturbedingungen in einem sauren Farbstoffbad durchgeführt wird, stimmen die Färbebedingungen der Cellulosefasern nicht immer mit denjenigen von Polyesterfasern überein. Daher sind zum Färben von Textilmischfasern oder gewirkten Verbundfasern aus Cellulosefasern, wie z.B. Textilmischungen aus Cellulosefasern und synthetischen Fasern, insbesondere Textilmischungen von Baumwolle und Polyesterfasern, komplizierte, teure Zwei-Bad-Färbeverfahren oder Ein-Bad-Zwei-Stufen-Färbeverfahren erforderlich. Vom Standpunkt der Wirksam-

keit des Färbeverfahrens und der Einsparung von Färbekosten aus betrachtet sind Ein-Bad-Ein-Stufen-Färbeverfahren für Textilmischungen aus Baumwolle und Polyesterfasern erwünscht.

Es wurden nun umfangreiche Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, die Wirksamkeit von Verfahren zum Färben von Cellulosefasern und Textilmischungen davon zu verbessern und die Echtheiten (Beständigkeiten) des gefärbten Materials zu erhöhen, wobei gefunden wurde, dass das oben genannte Ziel erreicht werden kann durch Verwendung einer Azoverbindung der allgemeinen Formel (I) oder eines Kupferkomplexsalzes davon. Darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Es ist bereits eine Reihe von Farbstoffen mit ähnlichen Strukturen wie die Verbindung der Formel (I) oder eines Kupferkomplexsalzes davon bekannt. So sind beispielsweise derartige Farbstoffe in dem japanischen Patent 148 349, in der japanischen Patentpublikation 5759/1972 und in der GB-PS 692 465 beschrieben.

Obgleich diese bekannten Farbstoffe zum Färben (Anfärben) von Cellulosefasern verwendet werden, treten bei ihnen viele Probleme auf in bezug auf die Anfärbbarkeit, die Echtheit (Beständigkeit) oder Verwendbarkeit in einem Hochtemperatur-Säurebad.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich zwischen den bekannten Farbstoffen und den erfindungsgemässen Verbindungen.

Die Echtheit (Beständigkeit) und Verwendbarkeit in einem Hochtemperatur-Säurebad in dieser Tabelle wurden unter Anwendung der folgenden Test-Standards bestimmt:

Gegen Waschen: J.I.S. L0844 (1973), A-2, A-4

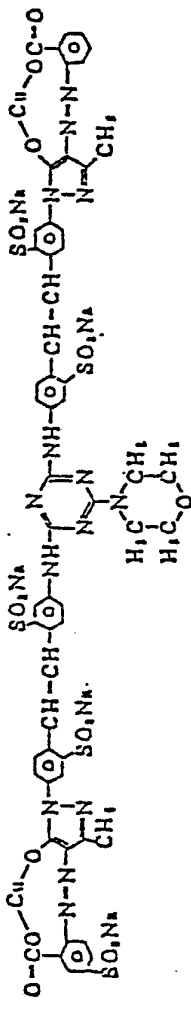
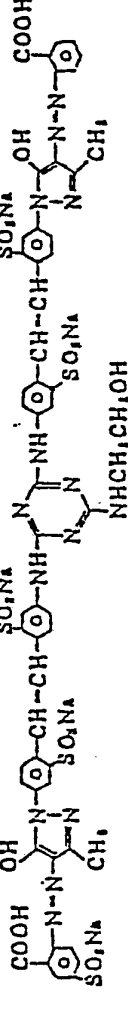
Gegen Chlor: I.S.O. 105-E03-1978, verfügbares Chlor 20 ppm

Verwendbarkeit in einem Hochtemperatur-Säurebad: 60 minütiges Färben bei 130°C bei $\text{pH } 4,5 \pm 0,5$

Farbstoffstruktur	Echtheit		Verwendbarkeit in einem Hochtemperatur-Säurebad	
	gegen Waschen (A-2, A-4)	gegen Chlor		
Farbstoff gemäß JP-PS 140349	3	2	3	x (Zersetzung)
Farbstoff gemäß GB-PS 692465	3	2	3	x (schwach löslich)
Farbstoff gemäß GB-PS 692465	4	2-3	3-4	Δx (schlecht anfärbbar)
Farbstoff gemäß GB-PS 692465	4	2-3	3-4	σΔ (schwach anfärbbar)
Farbstoff gemäß JP-Patentpublikation 5759/1972	3-4	2-3	4	σΔ (schwach anfärbbar)

bekannte Farbstoffe

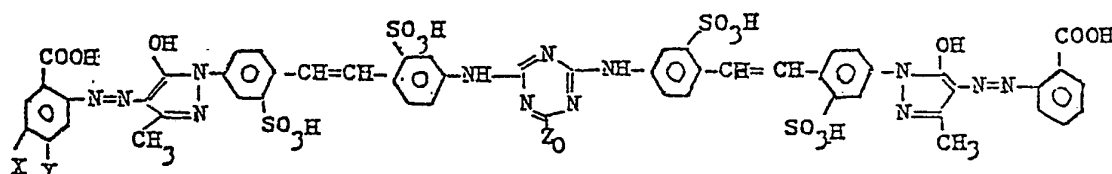
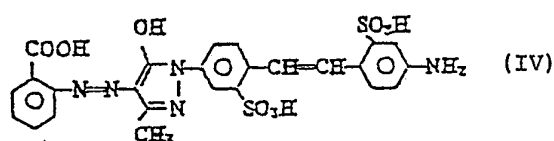
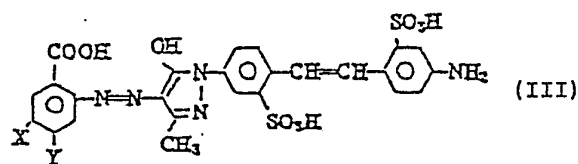
Tabelle - Fortsetzung

bekannte Farbstoffe	Farbstoff gemäß JP-Patentpublikation 5759/1972				3-4	2	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß JP-Patentpublikation 5759/1972				3-4	2-3	4	 (schwach anfärbbar)
erfindungs- gemäße Ver- bindungen	Farbstoff gemäß Beispiel 1				4-5	3	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß Beispiel 6				4-5	3	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß Beispiel 7				4-5	3	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß Beispiel 13				4-5	3	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß Beispiel 18				4	3	4	 (gut anfärbbar)
	Farbstoff gemäß Beispiel 27				4	3	4	 (gut anfärbbar)

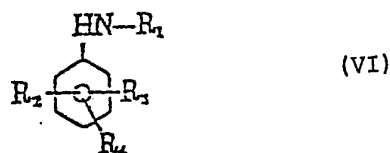
Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen den bekannten Farbstoffen überlegen sind, so dass sie mit den bekannten Farbstoffen beim Färben von Cellulosefasern verbundenen Probleme lösen können.

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Azoverbindungen oder ihre Kupferkomplexsalze wie folgt hergestellt werden:

Zuerst wird eine Aminoazoverbindung, die in Form der freien Säure dargestellt werden kann durch die Formeln (III) und (IV), hergestellt.



worin X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z₀ Chlor, Brom oder Fluor bedeutet, und dieses Kondensat wird erfindungsgemäß kondensiert mit einem aromatischen Amin der Formel



worin R₁ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Benzoylamino oder Chlor bedeuten;

wie z.B. Anilin, N-Methylanilin, N-Ethylanilin, o-Toluidin, m-Toluidin, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Phenetidin, 2,5-Xylidin, 2,4,6-Mesidin, p-Kresidin, p-Aminoacetanilid, m-Aminoacetanilid, p-Aminobenzanilid, m-Chloroanilin oder 3,4-Dichloroanilin, unter Bildung einer Azoverbindung der Formel (I).

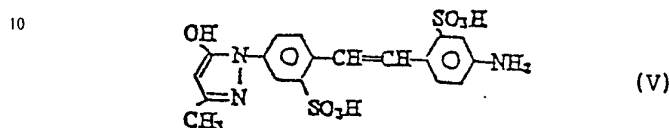
Die Kondensationsreaktion zwischen einem Cyanursäuretrihalogenid und einer Verbindung der Formeln (III), (IV) und (V) kann unter Anwendung beliebiger konventioneller Methoden durchgeführt werden, vorzugsweise werden jedoch die folgenden Reaktionsbedingungen angewendet:

Die erste Kondensationsreaktion wird bei einer Temperatur von 0 bis 25°C, insbesondere von 5 bis 15°C, und bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere von 4 bis 6,5, durchgeführt.

Die zweite Kondensationsreaktion wird bei einer Temperatur von 40 bis 80°C, insbesondere von 50 bis 70°C, und bei einem pH-Wert von 5 bis 8, insbesondere von 6 bis 7, durchgeführt.

In diesen Formeln steht einer der Rest X und Y für Wasserstoff und der andere für SO₃H.

Eine Aminoazoverbindung der Formel (III) kann hergestellt werden durch Diazotieren der entsprechenden Sulfonanthranilsäure, wie 4- oder 5-Sulfoanthranilsäure, und anschließendes Kuppeln der diazotierten Produkte derselben mit einer Verbindung, die in Form der freien Säure durch die folgende Formel dargestellt wird:



In entsprechender Weise kann eine Aminoazoverbindung der Formel (IV) aus Anthranilsäure und einer Verbindung der Formel (V) hergestellt werden.

Dann wird ein Cyanursäuretrihalogenid, wie z.B. Cyanursäurebromid, Cyanursäurefluorid, vorzugsweise Cyanursäurechlorid, mit Aminoazoverbindungen der Formeln (III) und (IV) in beliebiger Reihenfolge kondensiert.

Dabei erhält man ein Kondensat, das in Form der freien Säure durch die folgende Formel dargestellt wird:

Die dritte Kondensationsreaktion wird bei einer Temperatur von 70 bis 105°C, insbesondere von 80 bis 100°C, und bei einem pH-Wert von 2 bis 6, insbesondere von 3 bis 5, durchgeführt.

Eine dabei erhaltene Azoverbindung der Formel (I) kann unter Anwendung einer konventionellen Methode isoliert werden. Beispielsweise wird die Reaktionslösung durch Eindampfen eingeeengt oder das Produkt wird ausgesalzen, durch Filtrieren abgetrennt und wie üblich getrocknet.

Ein Kupferkomplexsalz einer Verbindung der Formel (I) wird hergestellt, indem man eine Azoverbindung der Formel (I) einer Kupferkomplexbildungsreaktion unterwirft unter Verwendung eines wasserlöslichen Kupferkomplexbildners, in der Regel eines wasserlöslichen Kupfer(II)salzes, wie z.B. Kupfersulfat, Kupferacetat und Kupferchlorid.

Die Kupferkomplexbildungsreaktion kann auf konventionelle Weise im allgemeinen unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden: beispielsweise bei einer Temperatur von 40 bis 110°C, vorzugsweise von 60 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 9. Es können ein konventioneller Solubilisator und ein Reaktionsbeschleuniger, wie z.B. Ammoniak, Monoethanolamin oder Pyridin, erforderlichenfalls während der Durchführung der Reaktion zugegeben werden.

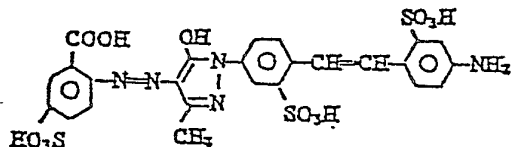
Die erfindungsgemäßen Azoverbindungen der Formel (I) und ihre Kupferkomplexsalze sind dadurch charakterisiert, dass sie, weil sie ein hohes Färbvermögen gegenüber Cellulosefasern und ein hohes Anpassungsvermögen an ein Hochtemperatur-Säure-Farbstoffbad haben, Cellulosefasern, insbesondere Baumwolle und Baumwolle enthaltende Fasern, gelb färben können mit ausgezeichneten Echtheiten (Beständigkeiten), insbesondere gegenüber Benetzung, und dass sie insbesondere die Baumwolle enthaltenden Fasern, insbesondere Textilmischungen von Baumwoll- und Polyesterfasern, durch Färben in einem Hochtemperatur-Säurebad in Kombi-

nation mit einem Dispersfarbstoff für Polyesterfasern anfärben können.

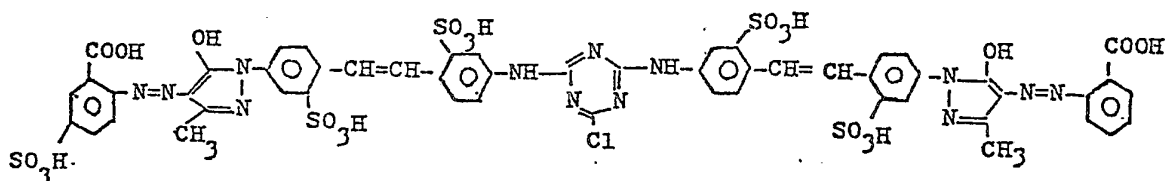
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen sind in den Beispielen in Form der freien Säure dargestellt.

Beispiel 1

67,9 Teile der Aminoazoverbindung der folgenden Formel

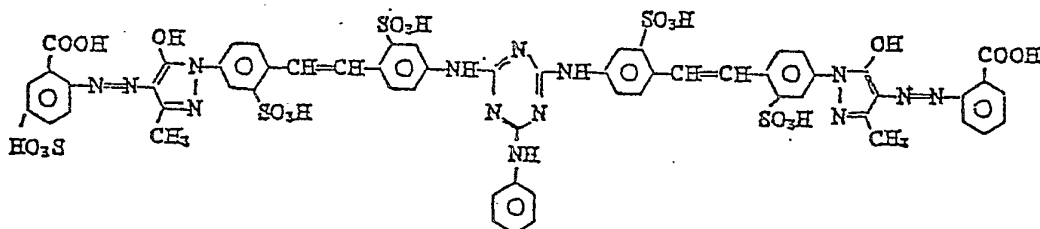


wurden in 700 Teilen Wasser bei pH 7 durch Zugabe von Natriumcarbonat gelöst. 18,5 Teile Cyanursäurechlorid wurden bei einer Temperatur von 5 bis 10°C zu der Lösung zuge-



Nach Beendigung der Reaktion wurden 18,6 Teile Anilin zugegeben und die Mischung wurde auf eine Temperatur von 85 bis 90°C erhitzt. Während des Verlaufs der Reaktion wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert bei 5 bis 6 zu halten (dritte Kondensation).

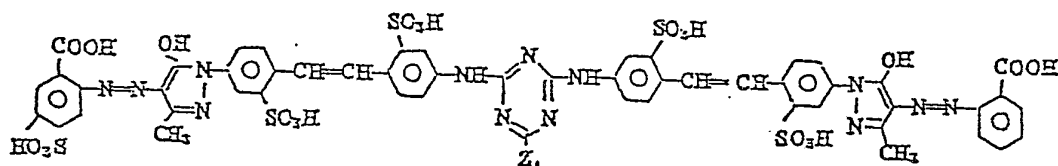
Nach Beendigung der Reaktion wurde Natriumcarbonat



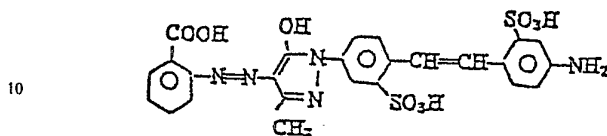
Diese Verbindung war in Wasser gut löslich unter Bildung einer gelben Lösung mit einer Wellenlänge der maximalen Absorption ($\lambda_{\max}$) von 393 nm. Die Verbindung wies ein hohes Färbvermögen gegenüber Baumwolle auf und ergab ein klar gelb gefärbtes Material. Ihre Farbechtheit war sehr hoch, d.h. die Echtheit gegenüber Waschen (A-2) entsprach der Bewertung 4 oder 5 und die Echtheit gegenüber Chlor entsprach der Bewertung 4.

Beispiele 2 bis 4

Es wurde ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei diesmal jedoch bei der ersten, der zweiten und der dritten Kondensation eine Temperatur und ein pH-Wert eingehalten wurden, wie in der folgenden Tabelle angegeben, wobei man die gleiche Verbindung wie in Beispiel 1 erhielt.



geben und dann wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert auf 5 bis 6 einzustellen, wodurch die Reaktion bewirkt wurde (erste Kondensation). Nach Beendigung der Reaktion wurden 59,9 Teile einer Aminoazoverbindung der folgenden Formel



gelöst in 600 Teilen Wasser bei pH 7 durch Zugabe von Natriumcarbonat zugegeben. Die Mischung wurde langsam auf eine Temperatur von 60 bis 65°C erhitzt. Während des Ablaufs der Reaktion wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert bei 6 bis 7 zu halten (zweite Kondensation).

Dabei wurde eine Reaktionslösung erhalten, die eine Verbindung der folgenden Formel enthielt:

zugegeben, um den pH-Wert auf 7 einzustellen. Es wurde Natriumchlorid in einer Menge von 15% der Reaktionslösung zugegeben, um Kristalle auszufällen, die durch Filtrieren abgetrennt wurden.

Die erhaltene Verbindung hatte, wie gefunden wurde, die folgende Formel:

Bei- spiel	Kondensation erste		zweite		dritte	
	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH
2	0-10	5-7	40-50	7-8	70-80	4-5
3	15-25	4-5	60-70	5-7	80-90	3-5
4	15-25	3-4	65-80	5-6	90-105	2-4

Beispiele 5 bis 12

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei diesmal bei der dritten Kondensation aromatische Amine der Formel (VI) anstelle von Anilin verwendet wurden, wobei man eine Verbindung der folgenden Formel erhielt:

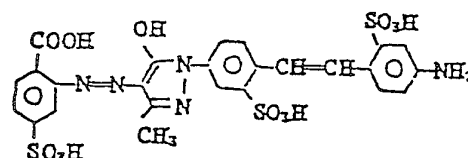
Die Gruppen Z_1 und das $\lambda_{\max}$ in ihren wässrigen Lösungen sind der folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Z_1	$\lambda_{\max}$ (nm)
5		394
6		393
7		393
8		392
9		393
10		394
11		392
12		393

Jede dieser Verbindungen färbte Baumwollfasern klar gelb und die Echtheitseigenschaften waren sehr gut.

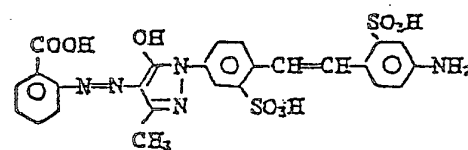
Beispiel 13

67,9 Teile der Aminoazoverbindung der folgenden Formel



wurden in 700 Teilen Wasser bei pH 7 durch Zugabe von Natriumcarbonat gelöst. 18,5 Teile Cyanursäurechlorid wurden zu der resultierenden Lösung bei einer Temperatur von 5 bis 10°C zugegeben und dann wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert auf 5 bis 6 einzustellen, wodurch die Reaktion bewirkt wurde (erste Kondensation).

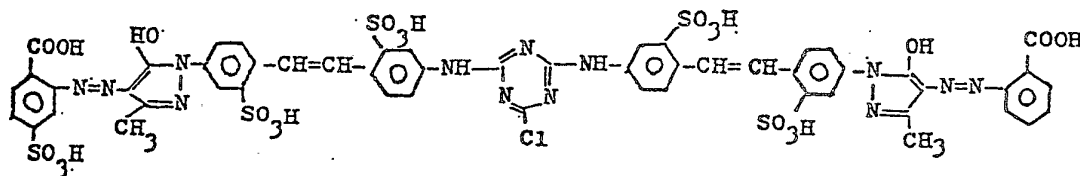
Nach Beendigung der Reaktion wurde 59,9 Teile der Aminoazoverbindung der folgenden Formel



gelöst in 600 Teilen Wasser, bei pH 7 durch Zugabe von Natriumcarbonat zugegeben. Die Mischung wurde langsam erhitzt, um die Reaktion bei einer Temperatur von 60 bis 65°C zu bewirken.

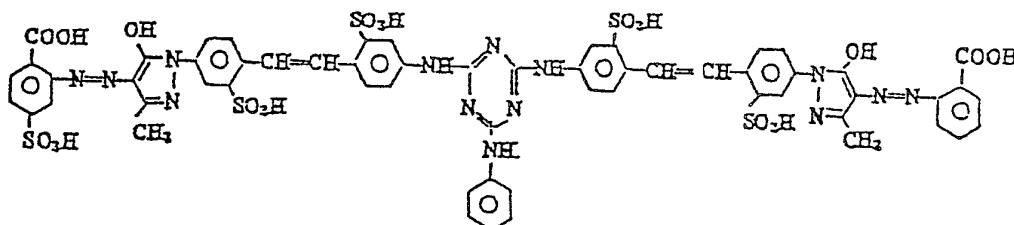
Während des Verlaufs der Reaktion wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert bei 6 bis 7 zu halten (zweite Kondensation).

Dabei erhielt man eine Reaktionslösung, die eine Verbindung der folgenden Formel enthielt:



Nach Beendigung der Reaktion wurden 18,6 Teile Anilin zugegeben. Die Mischung wurde durch Erhitzen auf eine Temperatur von 85 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Während des Verlaufs der Reaktion wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert bei 5 bis 6 zu halten (dritte Kondensation).

Nach Beendigung der Reaktion wurde Natriumcarbonat zugegeben, um den pH-Wert auf 7 einzustellen, und Natriumchlorid wurde in einer Menge von 15% der Reaktionslösung zugegeben, um Kristalle auszufällen, die durch Filtrieren abgetrennt wurden. Das Produkt hatte die folgende Formel:

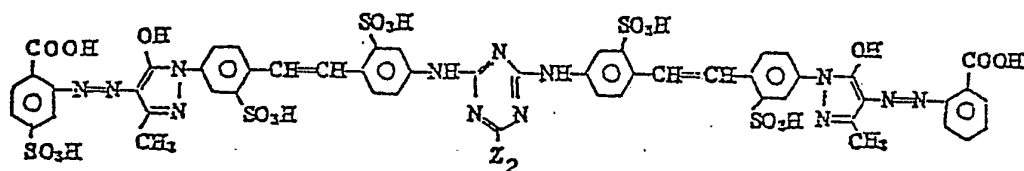


Diese Verbindung war in Wasser gut löslich und ergab eine gelbe Lösung mit einem $\lambda_{\max}$ bei 390 nm.

Die Verbindung wies ein hohes Färbevermögen für Baumwolle auf und ergab ein klar gelb gefärbtes Material. Dessen Farbechtheit war sehr hoch, d.h. die Echtheit gegenüber Waschen (A-2) entsprach der Bewertung 4 oder 5 und die Echtheit gegenüber Chlor entsprach der Bewertung 4.

Beispiele 14 bis 17

Das Verfahren des Beispiels 10 wurde wiederholt, wobei diesmal anstelle von Anilin die aromatischen Amine der Formel (VI) verwendet wurden, wobei man Verbindungen der folgenden Formel erhielt:



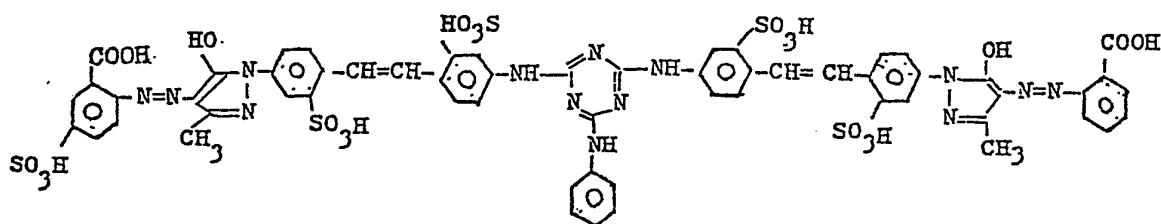
Die Gruppen Z_2 und die $\lambda_{\max}$ in einer wässrigen Lösung derselben sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Z_2	$\lambda_{\max}$ (nm)
14		391
15		390
16		390
17		389

Jede dieser Verbindungen färbte Baumwollfasern klar gelb und die Farbechtheit war sehr gut.

Beispiel 18

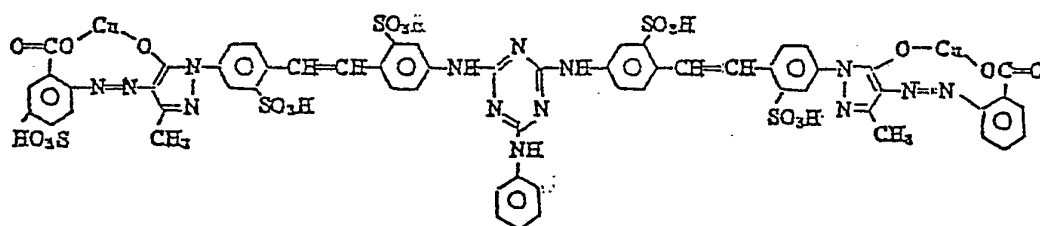
Es wurde eine Verbindung mit der nachstehend angegebenen Formel unter Anwendung des Verfahrens des Beispiels 1 hergestellt:



Ohne diese Verbindung zu isolieren, wurden 50 Teile Kupfersulfatpentahydrat zu der Reaktionslösung zugegeben und die Mischung wurde bei einer Temperatur von 70 bis 80°C gehalten.

Während des Verlaufs der Reaktion wurde Natriumcarbo-

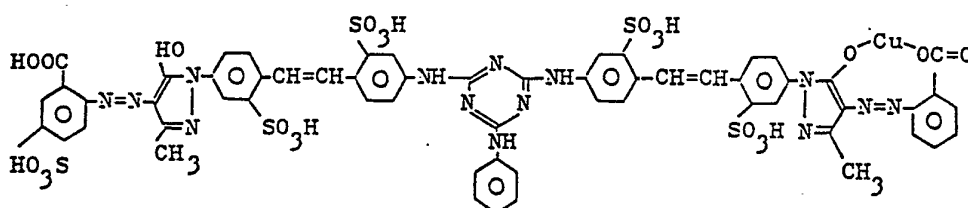
nat langsam zugegeben, um den pH-Wert auf 6 bis 7 einzustellen und ihn bei 6 bis 7 zu halten. Nach Beendigung der Reaktion wurde Natriumchlorid zugegeben, um Kristalle auszuscheiden, die dann durch Filtrieren abgetrennt wurden. Das Produkt hatte die folgende Formel:

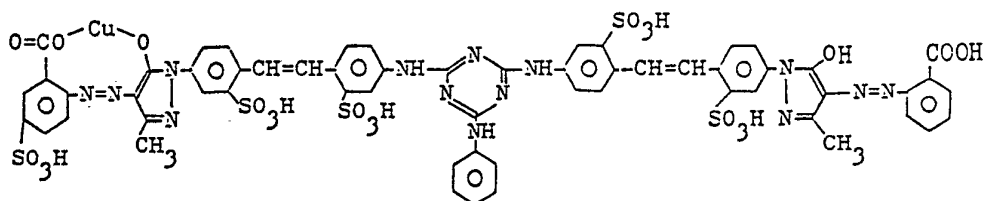


Diese Verbindung war in Wasser gut löslich, ergab eine gelbe Lösung mit einem $\lambda_{\max}$ bei 399 nm. Die Verbindung wies ein hohes Färbevermögen für Baumwolle auf und ergab ein gleichmäßig gelb gefärbtes Material. Seine Farbechtheit war sehr gut, d.h. die Echtheit gegenüber Waschen (A-2) ent-

sprach der Bewertung 4 und die Echtheit gegenüber Chlor entsprach der Bewertung 4.

Diese Verbindung enthält Spuren Mengen der Verbindung der folgenden Formeln:





Beispiele 19 bis 22

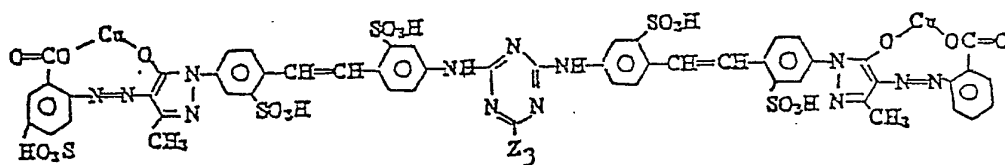
Es wurde eine Kupferkomplexbildungsreaktion ähnlich derjenigen des Beispiels 18 durchgeführt unter Anwendung der Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur, pH-Wert, Kupferkomplexbildner und Reaktionsbeschleuniger, wie sie in der folgenden Tabelle angegeben sind, wobei die gleiche Verbindung wie in Beispiel 18 erhalten wurde.

Beispiel	Temp. (°C)	pH	Kupferkomplexbildner	Reaktionsbeschleuniger
19	40–70	6–7	Kupfersulfat	Ammoniak
20	55–70	5–6	Kupfersulfat	Monoethanolamin
21	75–85	4–5	Kupferacetat	Ammoniak
22	80–110	4–5	Kupferchlorid	Pyridin

Beispiele 23 bis 26

Es wurde eine ähnliche Kupferkomplexbildungsreaktion wie in Beispiel 18 durchgeführt unter Verwendung der jeweiligen Disazoverbindungen der Beispiele 5, 6, 7 und 11 zur Herstellung von Verbindungen, wie sie in der folgenden allgemeinen Formel und in der Tabelle angegeben sind. Die $\lambda_{\max}$ in wässrigen Lösungen sind ebenfalls in der folgenden

Tabelle angegeben.



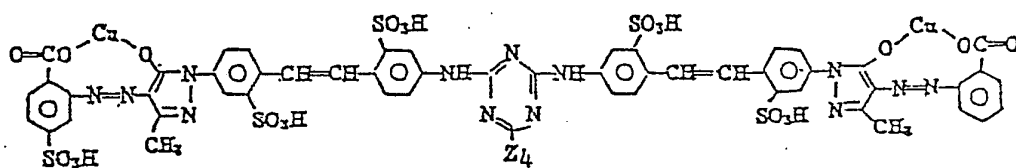
Beispiel	Z3	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
23		398
24		399
25		396
26		399

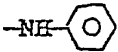
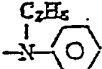
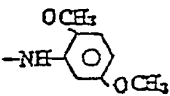
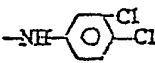
Diese Verbindungen enthielten Spuren Komponenten, die denjenigen des Beispiels 18 entsprechen.

Jede dieser Verbindungen färbte Baumwollfasern gleichmäßig gelb und die Farbechtheit war sehr gut.

Beispiele 27 bis 30

Es wurde eine ähnliche Kupferkomplexbildungsreaktion wie in Beispiel 18 durchgeführt unter Verwendung jeweils der Disazofarbstoffe der Beispiele 13, 14, 15 und 17, wobei man die in der folgenden allgemeinen Formel und in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen erhielt. Die $\lambda_{\max}$ in wässrigen Lösungen sind ebenfalls in der folgenden Tabelle angegeben.



Beispiel	Z ₄	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
27		396
28		396
29		395
30		395

Diese Verbindungen enthielten Spuren Komponenten entsprechend denjenigen des Beispiels 18.

Jede dieser Verbindungen färbte Baumwolle gleichmässig gelb und die Farbechtheit war sehr gut.

Färbeverfahren 1

Atmosphären-Färbung von Baumwolle

1 Teil der Disazoverbindung des Beispiels 1 wurde in 4000 Teilen Wasser gelöst. Dann wurden 60 Teile wasserfreies Natriumsulfat darin gelöst zur Herstellung eines Farbstoffbades von etwa 30°C.

200 Teile eines gewirkten Jersey-Gewebes, das aus Baumwolle bestand, wurden in das Farbstoffbad eingeführt. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von etwa 40 min auf 90°C erhöht, und das Farbstoffbad wurde 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Das gefärbte Jersey-Gewebe wurde mit einem handelsüblichen Polyamin-Fixiermittel behandelt, mit heissem Wasser und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhielt ein gewirktes Baumwolljersey-Gewebe, das klar gelb gefärbt war, und seine Echtheit war sehr gut. Bei der obigen Behandlung nach dem Anfärben, wobei ein handelsübliches, Kupfer enthaltendes Polyaminfixiermittel anstelle des Polyaminfixiermittels verwendet wurde, erhielt man ein gewirktes Baumwolljersey-Gewebe, das gleichmässig grünlich-gelb gefärbt war, und seine Echtheit war sehr gut.

Färbeverfahren 2

Atmosphärenfärbung von Baumwolle

Das Färbeverfahren 1 wurde wiederholt, wobei diesmal 1 Teil eines Kupferkomplexsalzes der Diazoverbindung des Beispiels 18 anstelle der Disazoverbindung des Beispiels 11 verwendet wurde.

Man erhielt ein gewirktes Baumwolljersey-Gewebe, das gleichmässig gelb gefärbt war, und seine Echtheit war sehr gut.

Färbeverfahren 3

Hochtemperatur-Säurebad-Färbung von Baumwolle

Es wurde ein Farbstoffbad (Färbebad) hergestellt durch Verwendung von 1 Teil der Diazoverbindung des Beispiels 1 auf die gleiche Weise wie im Färbeverfahren 1. Ausserdem wurde Eisessig zugegeben zur Herstellung eines Farbstoffbades mit einem pH-Wert von 4,5.

200 Teile eines gewirkten Baumwolljersey-Gewebes wurden in das Farbstoffbad eingeführt. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von etwa 50 min auf 130°C erhöht, und das Farbstoffbad wurde 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten (es wurde ein geschlossener Färbebehälter verwendet).

Man erhielt ein gewirktes Baumwolljersey-Gewebe, das klar gelb gefärbt war. Das Ergebnis war ebenso gut wie beim Färbeverfahren 1, ohne dass Störungen, wie z.B. ein Versagen des Färbens, eine Zersetzung und dgl., unter den Bedingungen des Hochtemperatur-Säurebades zum Färben der Textilmischgewebe aus Baumwolle und Polyesterfasern auftraten.

Färbeverfahren 4

Hochtemperatur-Säurebad-Färbung von Baumwolle

Das Färbeverfahren 3 wurde wiederholt, wobei diesmal 1 Teil eines Kupferkomplexsalzes der Disazoverbindung des Beispiels 18 anstelle der Disazoverbindung des Beispiels 1 verwendet wurde.

Man erhielt ein gewirktes Baumwolljersey-Gewebe, das gleichmässig gelb gefärbt war. Das Ergebnis war ebenso gut wie in Beispiel 32, ohne dass Störungen in bezug auf das Versagen des Anfärbens, eine Zersetzung und dgl., in dem Hochtemperatur-Säurebad auftraten.

Färbeverfahren 5

Hochtemperatur-Ein-Bad-Färbung eines gemischten Polyester/Baumwoll-Textilgewebes

Aus 0,5 Teilen eines Kupfersalzes des Beispiels 18, 0,4 Teilen Kayalon Polyester Light Yellow 5G-S (Dispersfarbstoff, ein Produkt der Firma Nippon Kayaku Co., Ltd.), 0,01 Teilen Kayalon Polyester Rubine 3GL-S, 60 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat, 6,4 Teilen Natriumacetattri-hydrat, 4,2 Teilen Essigsäure und 4000 Teilen Wasser wurde ein Farbstoffbad (Färbebad) mit einem pH-Wert von 4,5 hergestellt.

Das Farbstoffbad wurde auf 50°C erhitzt. Es wurden 200 Teile eines gemischten Polyester/Baumwoll-Textilmaterials (50/50) in das Farbstoffbad eingeführt. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von etwa 40 min auf 130°C erhöht. Das Färben wurde bei dieser Temperatur 45 min lang durchgeführt. Dann wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 15 min auf 90°C gesenkt, und das Farbstoffbad wurde 15 min lang bei dieser Temperatur gehalten.

Das gefärbte Material wurde mit Wasser gewaschen, mit einem Polyaminfixiermittel behandelt, einer Seifenbehandlung unterzogen, mit heissem Wasser und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt ein gemischtes Polyester/Baumwoll-Textilmaterial, das gleichmässig gelb gefärbt war, und die Echtheit war sehr gut.