



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 663 959 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 29/036
D 06 P 3/32

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

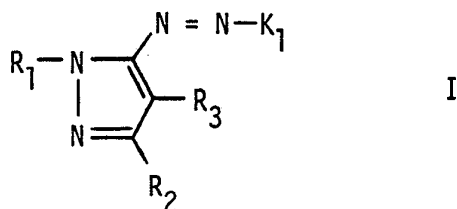
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	2872/85	㉚ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
㉑ Anmeldungsdatum:	04.07.1985		
㉓ Priorität(en):	14.07.1984 DE 3426069		
㉔ Patent erteilt:	29.01.1988		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	29.01.1988	㉗ Erfinder:	Benguerel, François, Dr., Oberwil BL Mislin, Roland, Dr., Village-Neuf (FR)

⑤④ **Anionische Monoazoverbindungen mit heterocyclischer Diazokomponente.**

⑤⑦ Neue Monoazoverbindungen, die eine oder zwei Sulfonsäuregruppen in Form der freien Säure oder in Salzform enthalten, entsprechen der Formel I

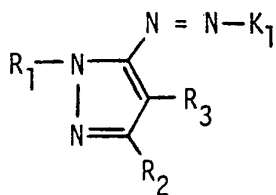


worin die Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind.

Sie dienen zum Färben oder Bedrucken von mit anionischen Farbstoffen anfärbbaren nicht-textilen oder textilen organischen Substraten wie Leder und natürliche oder synthetische Polyamide, insbesondere von Teppichmaterial aus Nylon.

PATENTANSPRÜCHE

1. Monoazoverbindungen der Formel I



in Form der freien Säure oder in Salzform, worin

R_1 C_{1-6} Alkyl, durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Cyan, Hydroxy, C_{1-4} Alkoxy und Phenyl, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $COOH$, SO_3H , SO_2NH_2 und $NHCOCH_3$ substituiert ist, substituiertes C_{1-6} Alkyl; C_5-7 Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch eine bis drei C_{1-4} Alkylgruppen substituiert ist; unsubstituiertes Phenyl oder durch eine bis drei Gruppen aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $NHCOCH_3$, $COOH$, SO_3H und $SO_2NR_7R_8$ (von den letzten vier Substituenten jeweils nur einen) substituiertes Phenyl; oder 1- oder 2-Naphthyl, das unsubstituiert ist oder eine Sulfogruppe trägt,

R_2 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, durch Hydroxy, Chlor, Cyan, C_{1-4} Alkoxy oder Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H und SO_2NH_2 , monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; C_{1-4} Alkoxy, Cyan; Phenyl oder Phenoxy, deren Phenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Methyl, Methoxy oder SO_3H monosubstituiert ist,

R_3 CN, $CONH_2$, $COOR_4$, SO_3H oder $SO_2NR_5R_6$,

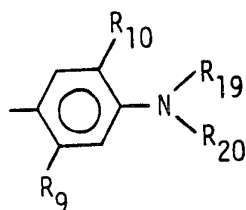
R_4 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_{1-4} alkyl,

R_5 und R_6 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, durch Hydroxy oder Phenyl monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy monosubstituiertes Phenyl bedeuten, oder R_5 und R_6 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der ein oder zwei Heteroatome enthält,

R_7 und R_8 , unabhängig voneinander, eine der nicht-cyclischen oder cyclischen Bedeutungen von R_5 und R_6 haben, und

K_1 für eine der folgenden Gruppen (a) bis (g) steht:

i) Gruppe (a)



worin

R_9 Wasserstoff, Chlor, C_{1-4} Alkyl, $-NHCOC_{1-4}$ Alkyl oder $-NHCONH_2$,

R_{10} Wasserstoff, Chlor oder C_{1-4} Alkoxy,

R_{19} und R_{20} , unabhängig voneinander, Wasserstoff; C_{1-6} Alkyl, das unsubstituiert oder monosubstituiert ist durch Chlor, Cyan, Hydroxy, C_{1-4} Alkoxy, Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy und SO_3H substituiertes Phenyl; C_{2-6} Alkenyl; $-(CH_2)_1-4-X$; unsubstituiertes Cyclohexyl oder durch eine bis drei C_{1-4} Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl; unsubstituiertes Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, SO_3H und SO_2NH_2 substituiertes Phenyl bedeuten; oder R_{19} und R_{20} zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder

2

6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der ein oder zwei Heteroatome enthält,

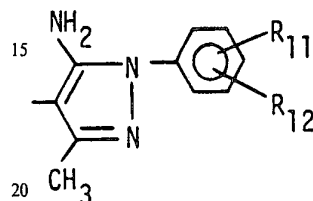
X für $-OCOR_{21}$, $-COOR_{22}$, $-CONR_{23}R_{24}$, SO_3H oder OSO_3H ,

5 R_{21} für C_{1-6} Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

I R_{22} für Wasserstoff, C_{1-10} Alkyl oder Benzyl, und R_{23} und R_{24} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, C_{1-10} Alkyl, Cyclohexyl; Phenyl oder Phenyl- C_{1-4} alkyl, deren Phenylrest unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder

10 zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy und SO_3H , stehen;

ii) Gruppe (b)



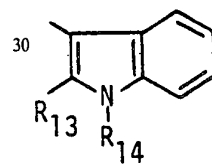
(b)

worin

R_{11} Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, Chlor, Brom oder SO_3H , und

25 R_{12} Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, Chlor oder Brom bedeuten;

iii) Gruppe (c)

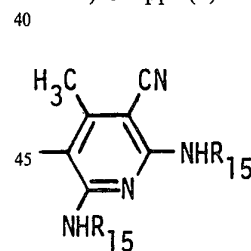


(c)

worin

R_{13} für Methyl oder Phenyl und R_{14} für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl stehen;

iv) Gruppe (d)



(d)

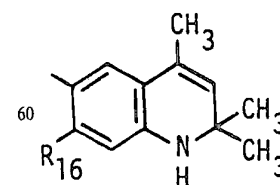
(a)

50 worin

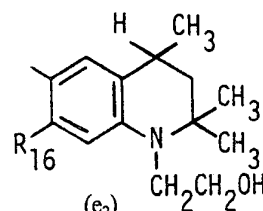
R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes C_{1-4} Alkyl oder durch Hydroxy, Chlor oder Cyan monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl bedeuten;

v) Gruppen (e₁) und (e₂)

55



(e₁)



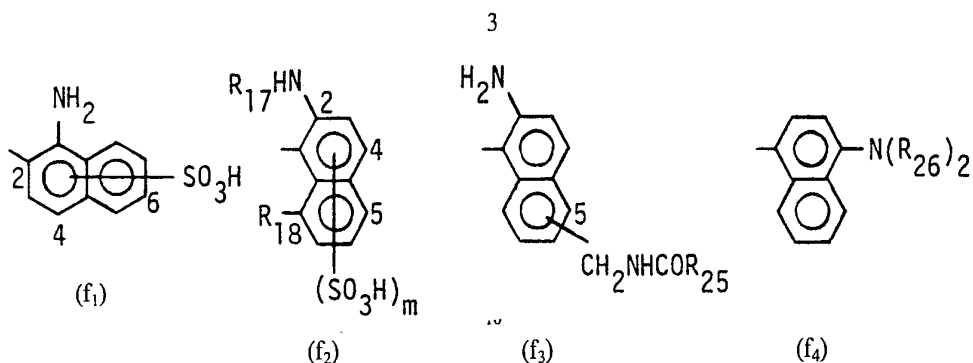
(e₂)

65

worin

R_{16} Wasserstoff, Methyl oder $-NHCOCH_3$ bedeutet;

vi) Gruppen (f₁) bis (f₄)



worin

m für 0 oder 1,

R₁₇ für Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy 15
monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl; Phenyl oder durch eine bis
drei Gruppen aus der Reihe Chlor, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy
und SO₃H substituiertes Phenyl,

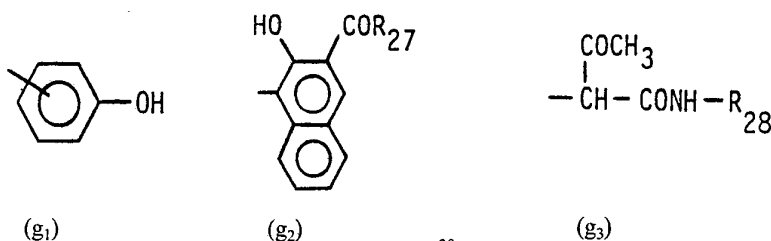
R₁₈ für Wasserstoff oder Hydroxy;

R₂₅ für C₁₋₄Alkyl, durch Chlor, Cyan oder Methoxy mo- 20

nosubstituiertes C₁₋₄Alkyl; Phenyl oder durch Chlor, Me-
thyl, Methoxy, Cyan oder -CONH₂ monosubstituiertes Phe-
nyl; und

R₂₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl
oder durch Hydroxy, Cyan, Chlor oder Methoxy monosub-
stituiertes C₁₋₄Alkyl stehen;

vii) Gruppen (g₁) bis (g₃)



30

worin

R₂₇ Hydroxy oder Phenylamino; und

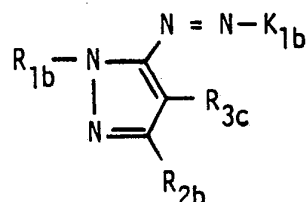
R₂₈ C₁₋₄Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁₋₄alkyl, deren Phe-
nylgruppe unsubstituiert oder durch eine oder zwei Gruppen
aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy und Sulfo substi-
tuiert ist, und in einer Gruppe (g₁) die Hydroxygruppe auch
veräthert sein kann, mit der Massgabe, dass

A) in einer Verbindung der Formel I die Gesamtzahl an
Sulfogruppen 1 oder 2 beträgt;

B) die pyrazolische Diazokomponente eine Sulfogruppe
enthalten muss, wenn K₁ eine Gruppe (a) bedeutet, worin
mindestens einer der Reste R₁₉ und R₂₀ für -(CH₂)₁₋₄SO₃H,
-(CH₂)₁₋₄OSO₃H oder -C₁₋₆Alkylphenyl, dessen Phenylrest
eine Sulfogruppe trägt, steht.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, die eine einzige
Sulfogruppe in Form der freien Säure oder in Salzform tra-
gen.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, die der Formel Ia
entsprechen,



welche eine einzige Sulfonsäuregruppe als freie Säure oder in
Salzform enthalten, die an K_{1b} [in anderer Bedeutung als der
Gruppe (a₂)] gebunden ist oder als Substituent der pyrazoli-
schen Diazokomponente vorliegt, worin

R_{1b} Methyl; durch Hydroxy, Phenyl oder Sulfophenyl
monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl; oder Phenyl, das unsubsti-
tuiert oder durch Chlor oder SO₃H monosubstituiert ist,

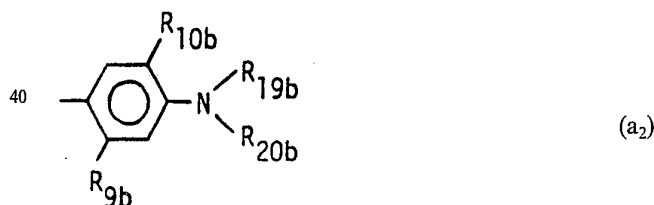
R_{2b} Wasserstoff, C₁₋₂Alkyl; oder durch Hydroxy, Phenyl
oder Sulfophenyl monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl,

R_{3c} CN, SO₃H, -CONH₂ oder -SO₂NHR_{5c} und

R_{5c} Wasserstoff oder C₁₋₂Alkyl bedeuten und

K_{1b} für eine der Gruppen (a₂), (b₁), (c₁), (f_{1a}), (f_{2a}) oder
(f_{3a}) steht:

Gruppe (a₂)



45 worin

R_{9b} für Wasserstoff, Methyl oder -NHCOCH₃,

R_{10b} für Wasserstoff, Methoxy oder Äthoxy,

R_{19b} und R_{20b}, unabhängig voneinander, für Wasserstoff,

C₁₋₂Alkyl; C₁₋₄Alkyl, das durch Chlor, Cyan, Hydroxy,
Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe
Chlor, Methyl und Methoxy substituiertes Phenyl monosub-
stituiert ist; C₂₋₄Alkenyl oder -(CH₂)₁₋₄-Xb,

Xb für -OCOR_{21a}, -COOR_{22a} oder -CONR_{23b}R_{24b},

R_{21a} für C₁₋₂Alkyl oder Benzyl,

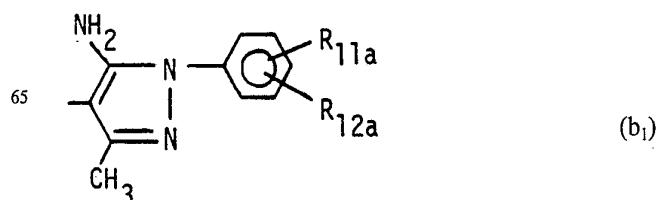
R_{22a} für C₁₋₈Alkyl,

R_{23b} für Wasserstoff oder C₁₋₄Alkyl und

R_{24b} für C₁₋₈Alkyl, Cyclohexyl; Phenyl oder Phenyl-

C₁₋₂alkyl, deren Phenyl unsubstituiert oder substituiert ist
durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl
und Methoxy stehen;

Gruppe (b₁)

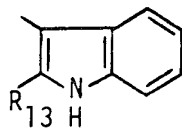


worin

R_{11a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Sulfo und

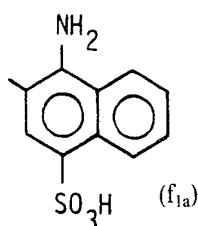
R_{12a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor stehen;

Gruppe (c_1)



worin R_{13} für Methyl oder Phenyl steht:

Gruppe (f_{1a})

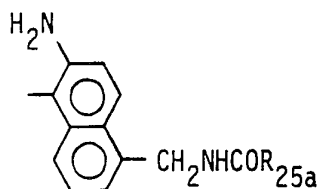


worin

R_{17a} für Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, hydroxysubstituiertes C_{2-3} Alkyl, Phenyl oder Phenyl, das durch eine oder zwei Methylgruppen oder durch eine oder zwei Methylgruppen und SO_3H substituiert ist,

m für 0 oder 1 stehen und im Falle von $m = 1$ die Sulfo-
gruppe sich in Stellung 5 oder 6 befindet;

Gruppe (f_{3a})

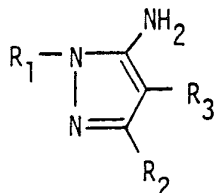


worin R_{25a} für Methyl, CH_2Cl , CH_2CN oder Phenyl steht.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 3, worin R_{1b} für Phenyl oder Sulphophenyl und R_{2b} für Wasserstoff oder Methyl stehen.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 4, worin R_{2b} für Wasserstoff und R_{3c} für CN oder SO_3H stehen.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoniumverbindung des Amins der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III

K_1-H

kuppelt.

7. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von mit anionischen Farbstoffen anfärbaren nicht-textilen organischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer

4

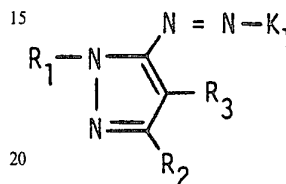
Verbindung der Formel I, definiert in Anspruch 1, oder mit einem Gemisch von Verbindungen der Formel I färbt oder bedruckt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7 zum Färben oder Bedrucken von Leder.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft sulfogruppenhaltige Monoazoverbindungen mit heterocyclischer Diazokomponente, die als Farbstoffe Verwendung finden.

Im engeren Sinne sind Gegenstand der Erfindung Monoazoverbindungen der Formel I



I

in Form der freien Säure oder in Salzform, worin die einzelnen Variablen die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

Eine Verbindung der Formel I enthält bevorzugt nur eine einzige Sulfogruppe. Befindet sich diese in K_1 , so stellt K_1 zweckmässig den Rest einer im sauren bis neutralen pH-Bereich kuppelnden Azokomponente dar. Doch ist auch eine Kupplung in alkalischem Medium möglich, zum Beispiel wenn die einzige Sulfogruppe sich in der pyrazolischen Diazokomponente befindet. In diesem Falle kann K_1 auch den Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Acetoacetamid-, Phenol- oder Naphthol-Reihe darstellen.

Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in der vorliegenden Beschreibung jede beliebige Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylengruppe geradkettig oder verzweigt sein; ebenso kann jedes Alkyl einer beliebigen Alkoxygruppe linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an ein N-Atom gebunden ist, ist das C_1 -Atom als Träger der Hydroxygruppe ausgeschlossen.

Alkyl als R_1 enthält bevorzugt 1–4 C-Atome, weiter bevorzugt 1 oder 2 C-Atome; insbesondere bevorzugt bedeutet es Methyl. Substituiertes Alkyl enthält bevorzugt 1–4 C-Atome und ist bevorzugt monosubstituiert durch eine Gruppe aus der Reihe Chlor, Cyan, Hydroxy, C_{1-2} Alkoxy und Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H und $NHCOCH_3$. Weiter bevorzugt ist die Alkylgruppe durch Hydroxy, Phenyl oder Sulphophenyl monosubstituiert.

Cycloalkyl als R_1 ist bevorzugt Cyclohexyl, das gegebenenfalls durch eine bis drei Methylgruppen substituiert ist.

Substituiertes Phenyl als R_1 ist bevorzugt durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H und SO_2NHR_{7a} , worin R_{7a} für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl steht, substituiert. Weiter bevorzugt ist die Phenylgruppe durch Chlor oder SO_3H monosubstituiert; insbesondere bevorzugt steht sie für Sulphophenyl.

R_1 bedeutet bevorzugt R_{1a} als C_{1-2} Alkyl; durch Hydroxy, Chlor, Cyan, C_{1-2} Alkoxy oder Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H und $NHCOCH_3$, monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; Cyclohexyl; 1- oder 2-Naphthyl, das durch eine Sulfogruppe substituiert sein kann; oder

Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H und SO_2NHR_{7a} (von den beiden letzten jeweils nur eine); weiter bevorzugt bedeutet es R_{1b} als Methyl; durch

Hydroxy, Phenyl oder Sulfophenyl monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch Chlor oder SO_3H monosubstituiert ist; noch weiter bevorzugt bedeutet es R_{1c} als Phenyl, Chlorphenyl oder Sulfophenyl. Insbesondere bevorzugt steht R_1 für R_{1d} als Phenyl oder Sulfophenyl.

Alkyl als R_2 bedeutet bevorzugt eine C_{1-2} Alkylgruppe, insbesondere die Methylgruppe. Alkoxy als R_2 enthält bevorzugt eine C_{1-2} Alkylgruppe. Substituiertes Alkyl als R_2 ist bevorzugt durch Hydroxy, Chlor, Cyan, C_{1-2} Alkoxy, Phenyl oder durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Sulfo monosubstituiertes Phenyl monosubstituiert; insbesondere bevorzugt ist die Alkylgruppe durch Hydroxy, Phenyl oder Sulfophenyl monosubstituiert. Der Phenylrest einer Phenyl- oder Phenoxygruppe als R_2 ist vorzugsweise unsubstituiert oder monosubstituiert durch SO_3H .

R_2 ist bevorzugt R_{2a} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, C_{1-2} Alkoxy; durch Hydroxy, Chlor, Cyan, C_{1-2} Alkoxy oder Phenyl, das unsubstituiert oder monosubstituiert ist durch Chlor, Methyl, Methoxy oder SO_3H , monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; Cyan; Phenyl oder Phenoxy, deren Phenylrest unsubstituiert oder durch SO_3H monosubstituiert ist; weiter bevorzugt R_{2b} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl; oder durch Hydroxy, Phenyl oder Sulfophenyl monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl; noch weiter bevorzugt R_{2c} als Wasserstoff oder Methyl. Insbesondere bevorzugt steht R_2 für Wasserstoff.

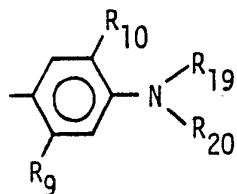
R_4 ist bevorzugt R_{4a} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, Phenyl oder Benzyl; weiter bevorzugt R_{4b} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Benzyl.

Alkyl als R_5 bzw. R_6 enthält vorzugsweise 1 oder 2 C-Atome; substituiertes Alkyl steht vorzugsweise für Hydroxy- C_{2-3} alkyl (mehr bevorzugt für Hydroxyäthyl) oder Benzyl.

Bilden R_5 und R_6 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring, so steht dieser vorzugsweise für einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazin-Ring. R_5 und R_6 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für R_{5a} und R_{6a} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, Hydroxyäthyl, Benzyl, Cyclohexyl, Phenyl oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy monosubstituiertes Phenyl, oder R_{5a} und R_{6a} bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazin-Ring; weiter bevorzugt stehen sie für R_{5b} und R_{6b} , wobei eine der Gruppen R_{5b} und R_{6b} Wasserstoff und die andere Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten, oder R_{5b} und R_{6b} zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinring bilden; noch weiter bevorzugt stehen R_5 für R_{5c} als Wasserstoff oder C_{1-2} Alkyl und R_6 für Wasserstoff. Insbesondere bevorzugt bedeuten R_5 und R_6 beide Wasserstoff.

R_3 steht bevorzugt für R_{3a} als CN, SO_3H , $CONH_2$, $COOR_{4a}$ oder $SO_2NR_{5a}R_{6a}$; weiter bevorzugt für R_{3b} als CN, SO_3H , $CONH_2$, $COOR_{4b}$ oder $SO_2NR_{5b}R_{6b}$; weiter bevorzugt für R_{3c} als CN, SO_3H , $CONH_2$ oder SO_2NHR_{5c} ; noch weiter bevorzugt für R_{3d} als CN, SO_3H oder $CONH_2$. Ganz besonders bevorzugt steht R_3 für R_{3c} als CN oder SO_3H .

i) In der Gruppe (a)



bedeutet R_9 vorzugsweise R_{9a} als Wasserstoff, Methyl, $-NHCOCH_3$ oder $-NHCONH_2$; weiter bevorzugt R_{9b} als Wasserstoff, Methyl oder $-NHCOCH_3$.

R_{10} bedeutet bevorzugt R_{10a} als Wasserstoff, Chlor, Methoxy oder Äthoxy; weiter bevorzugt R_{10b} als Wasserstoff, Methoxy oder Äthoxy. Insbesondere steht R_{10} für Wasserstoff.

R_{21} ist bevorzugt R_{21a} als C_{1-2} Alkyl oder Benzyl; weiter bevorzugt bedeutet R_{21} Methyl.

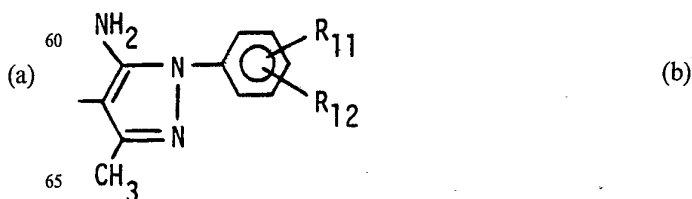
R_{22} steht vorzugsweise für R_{22a} als C_{1-8} Alkyl; weiter bevorzugt für R_{22b} als C_{1-4} Alkyl.

R_{23} und R_{24} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für R_{23a} und R_{24a} als Wasserstoff, C_{1-8} Alkyl, Cyclohexyl; Phenyl oder Phenyl- C_{1-2} alkyl, deren Phenylrest unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy. Weiter bevorzugt stehen R_{23} für R_{23b} als Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl und R_{24} für R_{24b} als C_{1-8} Alkyl, Cyclohexyl; Phenyl oder Phenyl- C_{1-2} alkyl, deren Phenylrest unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy. Insbesondere bevorzugt stehen R_{23} für R_{23c} als Wasserstoff oder C_{1-2} Alkyl und R_{24} für R_{24c} als C_{1-4} Alkyl oder Phenyl- C_{1-2} alkyl.

X steht vorzugsweise für Xa als $-OCOR_{21a}$, $-COOR_{22a}$ oder $-CONR_{23a}R_{24a}$; mehr bevorzugt für Xb als $-OCOR_{21a}$, $-COOR_{22a}$ oder $-CONR_{23b}R_{24b}$; insbesondere bevorzugt für Xc als $-OCOCH_3$, $-COOR_{22b}$ oder $-CONR_{23c}R_{24c}$.

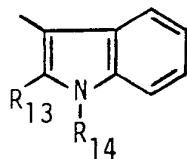
Bevorzugt stehen R_{19} und R_{20} für R_{19a} und R_{20a} , die unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl; C_{1-4} Alkyl, das durch Chlor, Cyan, Hydroxy, Methoxy, Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy und SO_3H substituiertes Phenyl monosubstituiert ist, C_{2-4} Alkenyl, $-(CH_2)_{1-4}$ -Xa; Cyclohexyl; Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy und Sulfo substituiertes Phenyl bedeuten; oder R_{19a} und R_{20a} bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring. Weiter bevorzugt stehen sie für R_{19b} und R_{20b} , die unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl; C_{1-4} Alkyl, das durch Chlor, Cyan, Hydroxy, Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy und Sulfo substituiertes Phenyl bedeuten; oder R_{19a} und R_{20a} bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring. Weiter bevorzugt stehen sie für R_{19b} und R_{20b} , die unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl; C_{1-4} Alkyl, das durch Chlor, Cyan, Hydroxy, Phenyl oder durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy substituiertes Phenyl monosubstituiert ist; C_{2-4} Alkenyl oder $-(CH_2)_{1-4}$ -Xb bedeuten. Noch weiter bevorzugt stehen R_{19} für R_{19c} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, das unsubstituiert oder monosubstituiert ist durch Hydroxy, Chlor oder Cyan; oder als $-(CH_2)_{2-3}$ -Xc, und R_{20} für R_{20c} als unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Chlor oder Cyan monosubstituiertes C_{1-2} Alkyl oder $-(CH_2)_{1-4}$ -Xb; insbesondere bevorzugt stehen R_{19} für R_{19d} als C_{1-2} Alkyl oder Hydroxyäthyl, und R_{20} für R_{20d} als unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Cyan monosubstituiertes C_{1-2} Alkyl oder als $-(CH_2)_{2-3}$ -Xc.

ii) In der Gruppe (b)



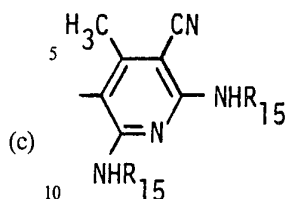
steht R_{11} vorzugsweise für R_{11a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder SO_3H . R_{12} steht vorzugsweise für R_{12a}

als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor; insbesondere steht R_{12} für Wasserstoff.
iii) In der Gruppe (c)



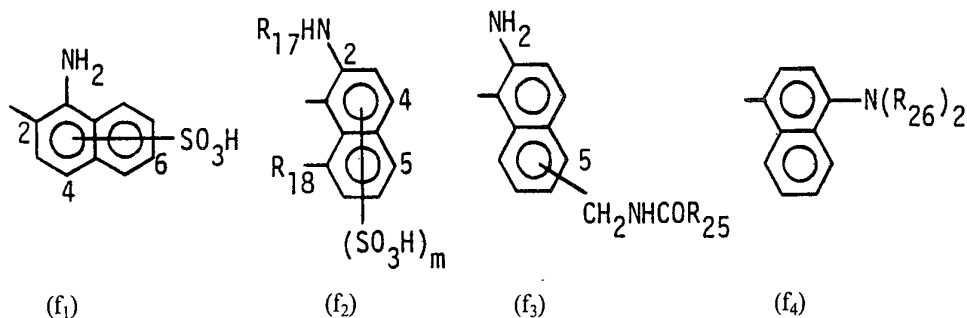
6

steht R_{14} bevorzugt für Wasserstoff.
iv) In der Gruppe (d)



steht R_{15} bevorzugt für R_{15a} , wobei jedes R_{15a} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl oder Hydroxyäthyl bedeutet.

vi) In den Gruppen (f₁) bis (f₄)



bedeutet R_{17} bevorzugt R_{17a} als Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, hydroxysubstituiertes C_{2-3} Alkyl, Phenyl oder Phenyl, das durch eine oder zwei Methylgruppen oder durch eine oder zwei Methylgruppen und SO_3H substituiert ist. Meist bevorzugt stehen R_{17} für Wasserstoff und m für 1.

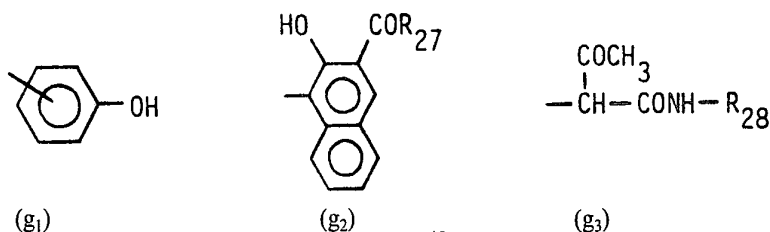
R_{18} bedeutet vorzugsweise Wasserstoff.

R_{25} steht bevorzugt für R_{25a} als Methyl, CH_2Cl , CH_2CN oder Phenyl; insbesondere bevorzugt steht R_{25} für Phenyl.

Die Reste R_{26} stehen bevorzugt für R_{26a} , die unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} Alkyl, $-CH_2CH_2OH$ oder $-CH_2CH_2CN$ bedeuten.

vii) In den Gruppen (g₁) bis (g₃)

35

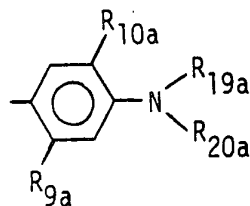


liegt in einer Gruppe (g₁) die Hydroxygruppe bevorzugt auch in veräthert Form vor, zum Beispiel durch Alkylierung und bedeutet dann bevorzugt eine Methoxy- oder Äthoxygruppe.

R_{28} bedeutet vorzugsweise R_{28a} als unsubstituiertes Phenyl oder durch Methyl, Methoxy oder SO_3H monosubstituiertes Phenyl.

Die unter i) bis vi) angeführten Gruppen sind von Kupplungskomponenten abgeleitet, die im bevorzugten sauren pH-Bereich kuppeln. Die Gruppen unter vii) leiten sich von Kupplungskomponenten ab, die unter alkalischen Reaktionsbedingungen kuppeln.

Die Gruppe (a) steht bevorzugt für (a₁)



weiter bevorzugt für (a₂) als Gruppe (a), worin R_9 für R_{9b} , R_{10} für R_{10b} , R_{19} für R_{19b} und R_{20} für R_{20b} stehen; noch wei-

45

ter bevorzugt für (a₃) als Gruppe (a), worin R_9 für R_{9b} , R_{10} für R_{10b} , R_{19} für R_{19c} und R_{20} für R_{20c} stehen; insbesondere bevorzugt für (a₄) als Gruppe (a), worin R_9 für R_{9b} , R_{10} für Wasserstoff, R_{19} für R_{19d} und R_{20} für R_{20d} stehen.

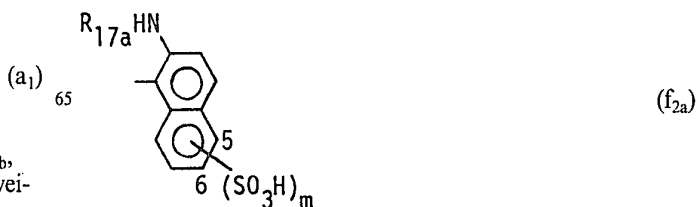
Die Gruppe b bedeutet bevorzugt (b₁) als Gruppe (b), worin R_{11} für R_{11a} und R_{12} für R_{12a} stehen; weiter bevorzugt (b₂) als Gruppe (b), worin R_{11} für R_{11a} und R_{12} für Wasserstoff stehen.

Die Gruppe (c) steht vorzugsweise für (c₁) als Gruppe (c), worin R_{14} Wasserstoff bedeutet.

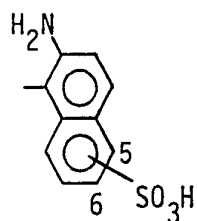
Die Gruppe (d) bedeutet bevorzugt (d₁) als Gruppe (d), worin R_{15} für R_{15a} steht und beide Reste R_{15a} identisch sind.

Die Gruppe (f₁) ist bevorzugt (f_{1a}) als Gruppe (f₁), worin die Sulfogruppe sich in 4-, 6-, 7- oder 8-Position befindet; weiter bevorzugt befindet sie sich in 4-Stellung.

Die Gruppe (f₂) bedeutet bevorzugt (f_{2a}) der Formel



worin m für 0 oder 1 steht und die Sulfogruppe im Falle von m=1 in 5- oder 6-Stellung gebunden ist; weiter bevorzugt (f_{2b}) der Formel

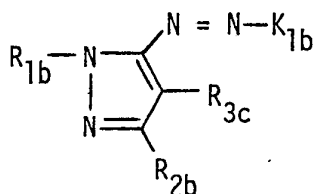


in welcher die Sulfogruppe in Stellung 5 oder 6 gebunden ist.

Die Gruppe (f₃) steht bevorzugt für (f_{3a}) als Gruppe (f₃), welche die Gruppe -CH₂NHCOR_{25a} in 5-Stellung enthält; weiter bevorzugt steht dabei R_{25a} als Phenyl.

K₁ bedeutet bevorzugt K_{1a} als Gruppe (a₁), (b₁), (c), (d₁), (f_{1a}), (f_{2a}) oder (f_{3a}); weiter bevorzugt K_{1b} als Gruppe (a₂), (b₁), (c₁), (f_{1a}), in welcher die Sulfogruppe sich in 4-Stellung befindet; (f_{2a}) oder (f_{3a}), worin R_{25a} für Phenyl steht; noch mehr bevorzugt K_{1c} als Gruppe (a₃), (b₂), (c₁) oder (f_{2b}); insbesondere bevorzugt K_{1d} als Gruppe (a₄), (b₂), (c₁) oder (f_{2b}).

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel Ia,



die eine einzige Sulfonsäuregruppe als freie Säure oder in Salzform enthalten, die an k_{1b} [in anderer Bedeutung als der Gruppe (a₂)] gebunden ist oder als Substituent der pyrazolischen Diazokomponente vorliegt.

Noch mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin

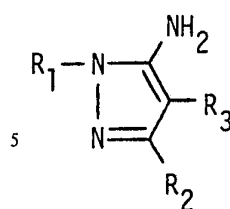
- 1) R_{1b} für R_{1c} steht;
- 2) R_{1b} für R_{1d} steht;
- 3) R_{3c} für R_{3d} steht;
- 4) solche von 1) bis 3), worin R_{3c} für R_{3e} steht;
- 5) solche von 1) bis 4), worin R_{2b} für R_{2c} steht und insbesondere Wasserstoff bedeutet;
- 6) solche von 1) bis 5), worin K_{1b} für K_{1c} steht;
- 7) solche von 1) bis 6), worin K_{1b} für K_{1d} steht.

Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges in der Chemie von anionischen Farbstoffen übliches nicht chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist allerdings, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen. Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein, d.h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Die Verbindungen der Formel I werden hergestellt, indem man die Diazoniumverbindung des Amins der Formel II



(f_{2b})

mit einer Verbindung der Formel III



III

kuppelt.

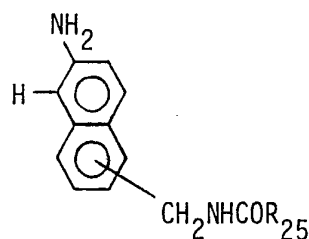
Diazotierung und Kupplung werden dabei nach an sich üblichen Methoden durchgeführt. Ist die Diazokomponente sulfogruppenhaltig, so kann die Diazotierung wie üblich mit Nitrit in beispielsweise salzsauer-wässriger Lösung erfolgen. Ist die Diazokomponente dagegen sulfogruppenfrei, so wird zweckmässig unter Verwendung von Nitrosylschwefelsäure diazotiert, was zur Folge hat, dass die anschliessende Kupplung bevorzugt im sauren Bereich durchgeführt wird.

Das Ausgangsmaterial, Verbindungen der Formel II und III, ist entweder bekannt oder kann nach an sich bekannten Verfahren aus bekannten Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

Beispielsweise können Kupplungskomponenten der Formel

Ia

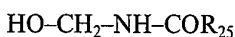
30



35

erhalten werden, indem man 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure mit einer Verbindung der Formel IV

40

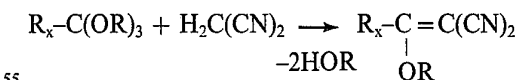


IV

nach Tscherniac-Einhorn umsetzt. Dabei wird unter Abspaltung von Wasser eine Amidomethylgruppe in den Naphthylring eingeführt; anschliessend wird die Sulfogruppe in 1-Stellung bei 100-160° in an sich bekannter Weise abgespalten.

Verbindungen der Formel II können beispielsweise nach dem folgenden Reaktionsschema erhalten werden:

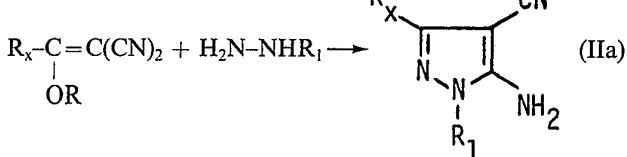
50 a) Verbindungen der Formel (IIa), worin R₃ für CN steht:



55

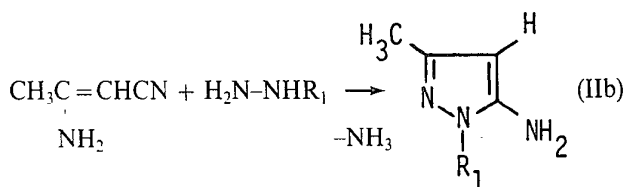
(z.B. mit
R_x = H oder CH₃,
R = niederes Alkyl)

60



65

b) Verbindungen der Formel (IIb), worin R₂ für CH₃ und R₃ für H stehen:



Eine Sulfogruppe (als R_3) kann in eine Verbindung der Formel (IIb) auf an sich bekannte Weise eingeführt werden, indem mit Oleum oder Chlorsulfonsäure in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Äthylenchlorid) umgesetzt wird. Die Sulfonierung erfolgt selektiv in 4-Stellung. Diese Sulfogruppe kann in eine Sulfonamidgruppe übergeführt werden, indem mit einem Überschuss an Chlorsulfonsäure gegebenenfalls in Gegenwart von Thionylchlorid umgesetzt wird, anschliessend lässt man das erhaltene Sulfochlorid mit Ammoniak oder mit dem entsprechenden Amin reagieren.

Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Vorteilhaft erfolgt die Isolierung der Monoazoverbindungen durch Aussalzen, Filtrieren, Waschen und anschliessendes Trocknen im Vakuum.

In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen werden die Verbindungen der Formel I in Form der freien Säure oder bevorzugt in Salzform oder in gemischter Salzform erhalten. Durch nachträgliche, an sich bekannte Umsalzung können die Verbindungen der Formel I auch in eine andere Salzform oder in gemischte Salze übergeführt werden und enthalten dann beispielsweise eines oder mehrere der weiter oben angeführten Kationen.

Die Verbindungen der Formel I, insbesondere in Salzform, stellen anionische Farbstoffe dar, sie können für das Färben, Foulardieren und Bedrucken von beliebigen, mit anionischen Farbstoffen anfärbaren nicht-textilen oder textilen organischen Substraten verwendet werden. Geeignete Substrate sind Leder sowie Textilmaterial, das aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden, Polyurethanen oder basisch modifizierten Polyolefinen besteht oder diese enthält. Mit besonderem Vorteil werden die Farbstoffe jedoch für das Färben und Bedrucken von Textilmaterial, welches aus natürlichen und synthetischen Polyamidfasern wie Wolle, Seide und insbesondere Nylon, z.B. Nylon 6 oder Nylon 66 besteht oder diese enthält, sowie auch im Teppichdruck eingesetzt, insbesondere für Teppiche aus Nylon 6 oder Nylon 66.

Das Fasermaterial kann dabei nach beliebigen geeigneten Methoden gefärbt, foulardiert oder bedruckt werden; insbesondere kann nach dem Klotz- oder Ausziehverfahren gefärbt werden, wobei letzteres bevorzugt ist, da die erfindungsgemässen Farbstoffe aus weitgehend neutralem Bad, d.h. aus schwach saurem bis schwach alkalischem wässrigen Bad ziehen. Ebenso geeignet ist die Anwendung des «Space-Dyeing»-Verfahrens sowie der Verdrängungstechnik in der Teppichfärberei.

Die Verbindungen der Formel I können als solche oder auch in Form von flüssigen oder festen Präparationen eingesetzt werden. Die Verarbeitung zu stabilen flüssigen, beispielsweise konzentrierten wässrigen, oder festen Färbezubereitungen kann auf allgemein bekannte Weise erfolgen, z.B. durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln wie Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines üblichen Hilfsmittels wie Harnstoff als Lösungsvermittler; oder dann auch durch Mahlen oder Granulieren. Solche Zubereitungen können beispielsweise nach den Angaben der französischen Patentschriften 1 572 030 oder 1 581 900 erhalten werden.

Ebenso besteht die Möglichkeit, die Verbindungen in Form von kaltdispersierbaren Präparationen einzusetzen. Dazu werden die Farbstoffe in Gegenwart eines oder meh-

rerer üblicher anionischer Dispergatoren und gegebenenfalls weiterer Hilfsmittel auf dem Wege einer Trocken- oder Nassmahlung mit dem Dispersionsmedium Wasser einer mechanischen Zerkleinerung unterworfen und gegebenenfalls anschliessend durch Zerstäubung getrocknet. Diese Präparationen verteilen sich bei Einbringen in kaltes Wasser wieder in feindisperser Form.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie bei gutem Neutralziehvermögen hohe Migrierfähigkeit verbunden mit sehr guten Egalisierungseigenschaften aufweisen. Insbesondere erhält man auf Nylon, das beim Färben zur Streifigkeit neigt, ausgeglichene streifenfreie Färbungen. Die Farbstoffe sind gut löslich und haben ein gutes Aufbauvermögen. Die mit den Farbstoffen erhaltenen Färbungen zeigen bemerkenswerte Allgemeinechtheiten. Hervorzuheben sind insbesondere die guten Nass-echtheiten, wie Wasser-, Walk-, Schweiss- und insbesondere die gute Waschechtheit, ebenso wie die sehr gute Lichtechtheit. Zudem zeigen die Färbungen und Drucke auf natürlichen oder synthetischen Polyamiden keine Phototropie- oder Thermotropie-Effekte, d.h. die Nuance der Färbungen ändert sich unter Einwirkung von Licht bzw. Wärme nicht. Ein weiterer Vorteil der Verbindungen ist ihre Beständigkeit gegenüber Formaldehyd, was insbesondere für das Färben und Bedrucken von Teppichmaterial von Bedeutung ist.

Die erfindungsgemässen Monoazoverbindungen sind untereinander sowie auch mit bekannten Farbstoffen vergleichbarer Klasse, die aus neutralem bis schwach saurem Bad ziehen, sehr gut kombinierbar; sie sind geeignet für die Bildung von Zweierkombinationen und vor allem von wichtigen Trichromien. Das Echtheitsniveau der Kombinationsfärbungen ist hoch, insbesondere bleiben die gute Lichtechtheit sowie der egale Charakter erhalten. Ausserdem zeigen diese Färbungen kein Catalytic Fading. Geeignete Kombinationselemente für eine Grüneinstellung als Zweier-Mischung sind beispielsweise die Farbstoffe C.I. Acid Blue 40 oder auch C.I. Acid Blue 324.

Für Trichromien, die sich aus einer Gelb-, Rot- oder Blaukomponente zusammensetzen können, sind beispielsweise die folgenden Farbstoffe einsatzfähig:

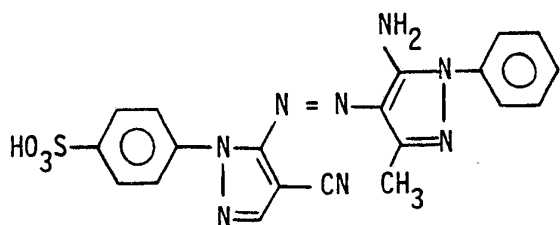
- Gelbkomponente
ein Gelb-Vertreter der vorliegenden Erfindung; geeignet sind aber auch z.B. C.I. Acid Yellow 49, C.I. Acid Yellow 219 oder C.I. Acid Orange 156;
- Rotkomponente
ein Rot-Vertreter der vorliegenden Erfindung; geeignet sind aber auch z.B. C.I. Acid Red 57; C.I. Acid Red 266 oder C.I. Acid Red 361;
- Blaukomponente
C.I. Acid Blue 40; C.I. Acid Blue 277; C.I. Acid Blue 288; C.I. Acid Blue 324 oder C.I. Acid Blue 342.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichts- oder Volumteile und Prozente Gewichts- oder Volumprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

28,6 Teile 1-Phenyl-4-cyan-5-aminopyrazol-4'-sulfonsäure als Natriumsalz werden bei etwa 25° in 300 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst. Durch Zusatz von 18 Teilen 30%iger Salzsäure und 100 Teilen Eis wird ein pH von 0,2 eingestellt. Die Temperatur der Lösung beträgt 2–3°. Sodann wird auf übliche Weise mit 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Nach drei Stunden wird in die Diazosuspension im Verlauf von 30 Minuten eine Lösung von 17 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol in 50 Teilen Eisessig eingetropft. Das Kupplungsgemisch wird während 10 Stunden weitergerührt, dabei lässt man die Temperatur auf 20–25° steigen. Anschliessend wird

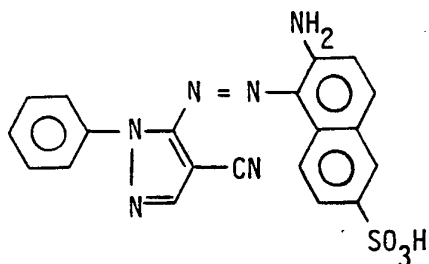
die Suspension mit ca. 15 Teilen 30%iger Natronlauge auf pH ca. 7,5 gestellt. Nach dem Zerstören von 20 Teilen Natriumchlorid wird eine Stunde gerührt, wobei der Farbstoff in kristalliner Form ausfällt. Er wird abfiltriert, mit 5%iger Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



entspricht, färbt Polyamidmaterial nach den üblichen Auszieh-, Druck- oder Kontinue-Verfahren in gelben Tönen. Die Färbungen und Drucke zeigen gute Allgemeinheit und insbesondere gute Lichtechtheit.

Beispiel 2

In eine Vorlage bestehend aus 68 Teilen 85%ige Phosphorsäure und 40 Teilen Eisessig werden 18,4 Teile 1-Phenyl-4-cyan-5-aminopyrazol eingetragen und gelöst. Bei 0–2° werden 35 Teile Nitrosylschwefelsäure zugetropft, das Reaktionsgemisch wird dann noch zwei Stunden bei 0–2° weitergerührt. Anschliessend wird der Überschuss an salpetriger Säure mit Harnstoff zerstört. 23 Teile 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure werden in 300 Teilen Wasser unter Zusatz von 14 Teilen 30%iger Natronlauge gelöst. Dieser Lösung werden 13 Teile 30%ige Salzsäure und 300 Teile Eis zugefügt. Dann setzt man bei 0–5° das oben erhaltene Diazotierungsgemisch zu. Dabei wird durch Zutropfen einer entsprechenden Menge an 50%iger Natriumacetatlösung der pH der Kupplungsmasse bei 2,5–3,0 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird mit Natronlauge neutralisiert (pH 7–8); der ausgefällte Farbstoff wird abgesaugt, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel



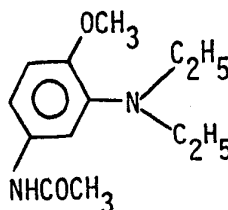
er färbt natürliche und synthetische Polyamidfasern in roten Tönen. Die Färbungen zeigen gute Lichtechtheit wie auch gute Nassechtheiten.

Beispiel 3

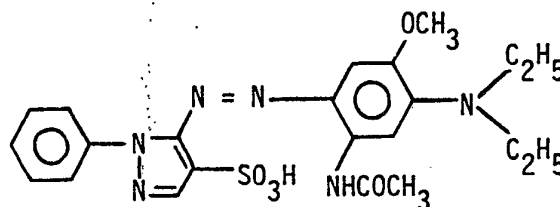
Einem Gemisch aus 680 Teilen Wasser, 216 Teilen Phenylhydrazin und 164 Teilen 2-Chloracrylnitril werden bei Raumtemperatur 220 Teile Natronlauge (30%ig) zugetropft. Nach 6 Stunden ist die Umsetzung beendet. Aus der durch Zusatz von Natriumchlorid abgetrennten Phase wird das gebildete 1-Phenyl-5-aminopyrazol isoliert.

80 Teile 1-Phenyl-5-aminopyrazol werden in 250 Teilen Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden 61,2 Teile Chlorsulfonsäure (5% Überschuss) ohne zu kühlen schnell zugegeben, die Temperatur steigt dabei auf 60°. Das Reaktionsgemisch, das zunächst als Emulsion vorliegt, erstarrt zu einer Suspension, die noch eine Stunde gerührt und dann filtriert wird. Der Rückstand wird mit wenig Aceton gewaschen.

Die erhaltene 1-Phenyl-5-aminopyrazol-4-sulfonsäure wird auf übliche Weise in das Diazoniumsalz übergeführt. Die Diazolösung wird zu einer Vorlage bestehend aus 24,8 Teilen des Amins der Formel



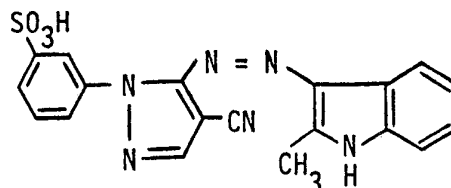
gelöst in 200 Teilen Methanol und 100 Teilen Wasser, deren pH mit 30%iger Salzsäure auf 4–5 eingestellt wurde, gegeben. Während der Diazozugabe wird der pH durch Zusatz von Natriumacetat bei 4–5 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird mit 200 g Natriumchlorid (= 20 Vol.%) ausgesalzen, filtriert und der Rückstand getrocknet. Man erhält den Farbstoff entsprechend der Formel



der natürliche und synthetische Polyamide in roten Tönen färbt. Diese Färbungen zeichnen sich durch Egalität sowie gute Licht- und Nassechtheiten aus.

Beispiel 4

In eine Vorlage aus 80 Teilen 85%iger Phosphorsäure und 33 Teilen 40%iger Nitrosylschwefelsäure trägt man bei 0–3° innert einer Stunde 28,6 Teile 1-phenyl-4-cyan-5-aminopyrazol-3'-sulfonsäures Natrium ein. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei max. 3° wird der Überschuss an salpetriger Säure mit Harnstoff zerstört. Dann gibt man 13,1 Teile 2-Methylindol, gelöst in 120 Teilen Äthanol, zu und rührt vier Stunden bei 0–5°. Nach beendeter Kupplung versetzt man die Suspension mit 200 Teilen Eis und 100 Teilen 30%iger Natronlauge und filtriert anschliessend den ausgefallenen Farbstoff ab. Er entspricht in Form der freien Säure der Formel



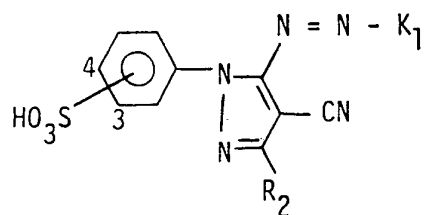
und färbt natürliche und synthetische Polyamide in goldgelben Tönen, wobei Färbungen mit guten Nassechtheiten und insbesondere sehr guter Lichtechtheit resultieren.

Die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 4 sind als Trichromie-Element bestens geeignet; sie sind auch untereinander sehr gut kombinierbar und bilden, als Einzelfarbstoff oder als Mischung mit den in der Beschreibung angeführten Rot- bzw. Gelb-Elementen und/oder Blau-Elementen, Trichromien mit sehr guten färberischen Eigenschaften.

Beispiele 5–30

Analog der in den Beispielen 1 und 4 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I hergestellt

werden, indem geeignete Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Sie entsprechen, in Form der freien Säure, der Formel (1).



- a = grünstichig gelb
b = gelb
c = goldgelb
d = orange
e = gelbstichig rot
f = rot
g = blaustichig rot
h = purpurrot
i = violett

(1)

10

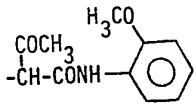
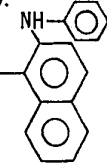
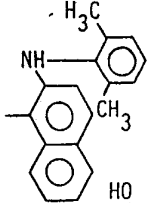
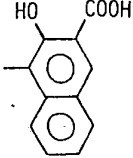
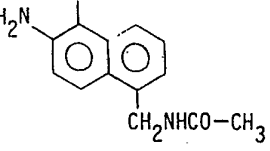
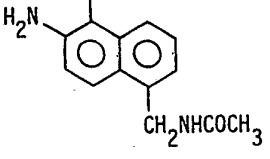
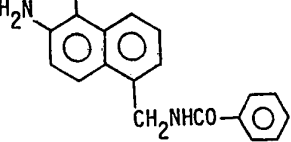
für welche in der folgenden Tabelle 1 die einzelnen Symbole angegeben sind. In der letzten Kolonne von Tabelle 1 wie auch der weiteren Tabellen 2 bis 5 ist jeweils der Farbtone der Färbungen auf Polyamid angeführt, es bedeuten dabei:

Mit den Farbstoffen der Tabellen 1 bis 5 können natürliche und synthetische Polyamidfasern nach üblichem Auszieh-, Druck- oder auch Kontinue-Verfahren gefärbt bzw. bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen zeigen gute 15 Nassechtheiten und gute Lichtechtheit.

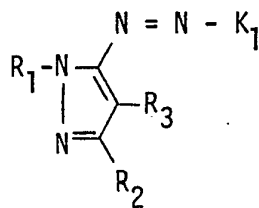
Tabelle 1 / Verbindungen der Formel (1)

Bsp. Nr.	Stellung SO ₃ H	R ₂	K ₁	Nuance auf PA
5	4	H		c
6	4	CH ₃	do.	c
7	3	do.	do.	c
8	3	do.		a
9	3	H	do.	a
10	4	CH ₃	do.	a
11	4	H		c
12	4	H		b
13	4	CH ₃	do.	b
14	4	do.		f
15	4	do.		g
16	4	H		b
17	3	H	do.	b

Tabelle 1 / Verbindungen der Formel (1)

Bsp. Nr.	Stellung SO ₃ H	R ₂	K ₁	Nuance auf PA
18	4	H		a
19	3	H	do.	a
20	3	CH ₃	do.	a
21	3	do.		i
22	3	H	do.	i
23	4	H		e
24	4	CH ₃		d
25	4	H	do.	d
26	4	H		f
27	4	CH ₃		f
28	4	do.		f
29	4	H	do.	f
30	3	H	do.	f

60



65

(2)

Beispiele 31-64

Analog der in den Beispielen 1, 2 und 4 beschriebenen Methode können aus geeigneten Ausgangsverbindungen weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (2),

für welche in der folgenden Tabelle 2 die Symbole definiert sind.

Tabelle 2 / Verbindungen der Formel (2)

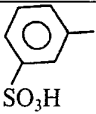
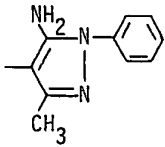
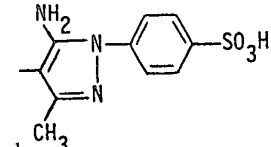
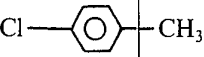
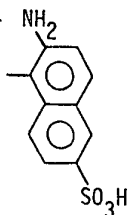
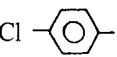
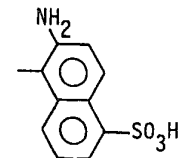
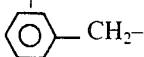
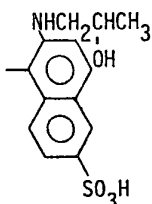
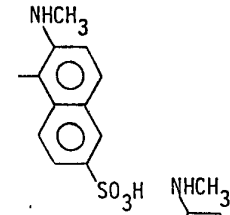
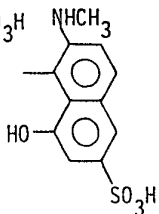
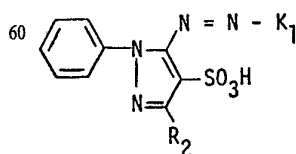
Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	K ₁	Nuance auf PA
31		H	CONH ₂		a
32	do.	CH ₃	do.	do.	a
33		H	do.		a
34	do.	H	CN	do.	a
35		CH ₃	CN	do.	a
36	CH ₃	H	CN	do.	a
37	do.		CN	do.	a
38		CH ₃	CN		f
39	do.	H	CONH ₂	do.	f
40	do.	H	SO ₂ NH ₂	do.	e
41	CH ₃	H	CN	do.	d
42	do.	CH ₃	CN	do.	d
43		do.	CN	do.	f
44	do.	H	CN	do.	f
45		H	CN		f
46	do.	CH ₃	CN	do.	f
47	do.	do.	CONH ₂	do.	f
48	do.	H	do.	do.	f
49		H	CN	do.	d
50	CH ₃	CH ₃	CN	do.	d
51		do.	CN		g
52	do.	H	CN		g
53	do.	H	CN		i

Tabelle 2 / Verbindungen der Formel (2) (Fortsetzung)
Bsp. Nr. | R₁ | R₂ | R₃

Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	K ₁	Nuance auf PA
54	do.	CH ₃	CN		i
55		H	CN		i
56	do.	H	CN		i
57	do.	H	CONH ₂	do.	i
58		H	CN	do.	d
59		H	CN		i
60	do.	CH ₃	CN	do.	i
61	do.	H	CONH ₂	do.	i
62		H	CN	do.	h
63	CH ₃	H	CN	do.	h
64	do.	H	CONH ₂		e

Beispiele 65–85

Analog der in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I aus entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen, in Form der freien Säure, der Formel (3),



(3)

65

für welche die Symbole in der folgenden Tabelle 3 definiert sind.

Tabelle 3 / Verbindungen der Formel (3)
Bsp. Nr. R_2 K_1

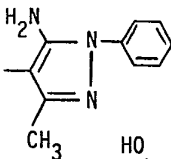
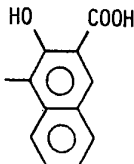
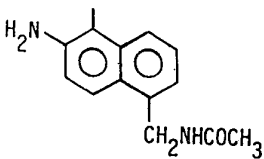
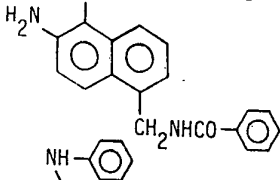
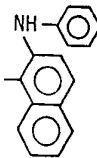
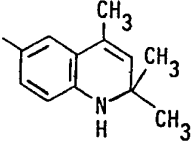
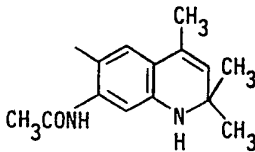
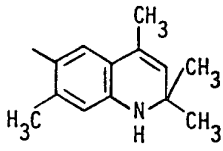
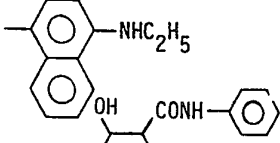
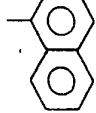
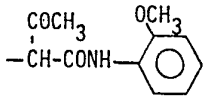
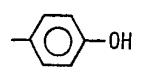
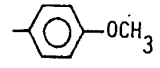
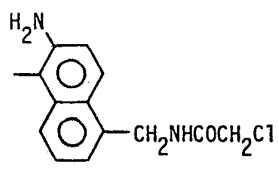
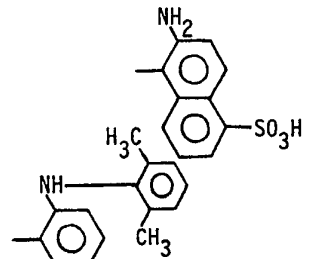
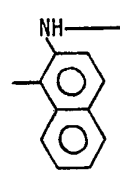
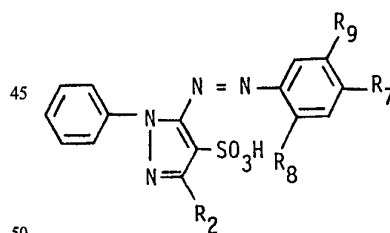
Bsp. Nr.	R_2	K_1	Nuance auf PA
65	H		a
66	CH ₃		d
67	H		d
68	H		d
69	H		h
70	CH ₃	do.	g
71	H		f
72	CH ₃	do.	f
73	H		f
74	CH ₃	do.	f
75	do.		f
76	H		g
77	CH ₃		f

Tabelle 3 / Verbindungen der Formel (3) (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ₂	K ₁	Nuance auf PA
78	do.		a
79	H	do.	a
80	CH ₃		b
81	do.		b
82	CH ₃		d
83	do.		f
84	do.		f
85	H	do.	f

Beispiele 86–133

Analog der in Beispiel 3 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe entsprechen, in Form der freien Säure, der Formel (4),



(4)

für welche in der folgenden Tabelle 4 die Symbole definiert sind.

Tabelle 4 / Verbindungen der Formel (4)

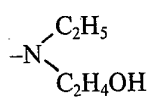
Bsp. Nr.	R ₂	R ₇	R ₈	R ₉	Nuance auf PA
86	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	-NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	f
87	CH ₃	do.	do.	do.	f
88	do.	do.	do.	H	e
89	H	do.	do.	H	e
90	CH ₃	do.	H	H	d
91	H		H	H	d

Tabelle 4 / Verbindungen der Formel (4) (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ₂	R ₇	R ₈	R ₉	Nuance auf PA
92	H	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3)_2$	$-\text{NHCOCH}_3$	OC_2H_5	f
93	CH_3	do.	do.	do.	f
94	do.	do.	H	H	d
95	H	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$-\text{NHCOCH}_3$	OC_2H_5	g
96	CH_3	do.	do.	do.	f
97	H	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	do.	do.	f
98	CH_3	do.	do.	do.	f
99	H	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	do.	do.	e
100	CH_3	do.	do.	do.	e
101	H	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	do.	do.	f
102	H	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	do.	do.	f
103	H	do.	do.	OCH_3	f
104	H	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	$-\text{NHCOCH}_3$	OC_2H_5	f
105	CH_3	do.	do.	do.	e
106	H	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{HC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array} \end{array}$	do.	do.	f
107	CH_3	do.	H	H	e
108	CH_3	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CN} \end{array}$	$-\text{NHCOCH}_3$	H	d
109	do.	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	H	H	d
110	do.	do.	CH_3	H	d
111	H	do.	do.	H	d
112	CH_3	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	do.	H	d
113	do.	do.	H	H	d
114	H	do.	H	H	d
115	CH_3	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CN} \end{array}$	CH_3	H	d
116	do.	do.	H	H	c
117	H	do.	H	H	c
118	CH_3	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	H	H	d
119	H	do.	$-\text{NHCOCH}_3$	OCH_3	f

Tabelle 4 / Verbindungen der Formel (4) (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ₂	R ₇	R ₈	R ₉	Nuance auf PA
120	CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	do.	Cl	d
121	do.	do.	do.	OCH ₃	f
122	H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CONC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	H	H	d
123	H	do.	CH ₃	H	d
124	CH ₃	do.	H	H	d
125	H	do.	-NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	f
126	H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	H	H	d
127	H	do.	CH ₃	H	d
128	CH ₃	do.	H	H	d
129	H	do.	-NHCOCH ₃	OCH ₃	f
130	H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CONC}_4\text{H}_9(\text{n}) \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	H	H	d
131	H	-N[C ₂ H ₄ CON(C ₂ H ₅) ₂] ₂	H	H	d
132	H	do.	CH ₃	H	d
133	H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \end{array}$	do.	H	d

Beispiele 134–169

Analog der in den Beispielen 1 und 4 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I unter Einsatz geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Diese Verbindungen entsprechen, in Form der freien Säure, der Formel (5),

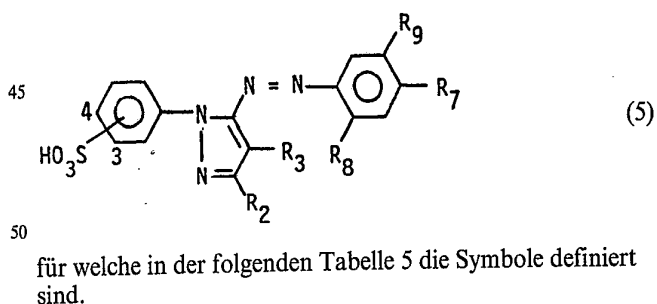


Tabelle 5 / Verbindungen der Formel (5)

Bsp. Nr.	Stellung SO ₃ H	R ₂	R ₃	R ₇	R ₈	R ₉	Nuance auf PA
134	4	H	CN	-N(CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃) ₂	H	H	f
135	4	H	CN	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	H	H	f
136	3	H	CN	do.	H	H	f
137	3	CH ₃	CN	do.	H	H	f
138	4	H	CN	do.	CH ₃	H	f
139	3	CH ₃	CN	do.	do.	H	f
140	4	do.	CN	do.	do.	H	f
141	4	do.	CONH ₂	do.	do.	H	e

Tabelle 5 / Verbindungen der Formel (5) (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Stellung SO ₃ H	R ₂	R ₃	R ₇	R ₈	R ₉	Nuance auf PA
142	4	H	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	-NHCOCH ₃	H	f
143	3	H	CN	do.	do.	H	f
144	4	H	CN	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	H	f
145	3	CH ₃	CONH ₂	do.	H	H	e
146	4	do.	CN	do.	H	H	f
147	4	H	CN	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	H	H	f
148	3	CH ₃	CN	do.	H	H	f
149	4 ⁵	H	CN	do.	CH ₃	H	g
150	4	H	CN	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	H	H	f
151	3	H	CN	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	H	H	f
152	4	H	CN	do.	CH ₃	H	g
153	4	H	CONH ₂	do.	do.	H	g
154	4	CH ₃	CN	do.	do.	H	g
155	3	H	CN	do.	do.	H	f
156	3	CH ₃	CN	do.	do.	H	g
157	4	H	CN	do.	-NHCOCH ₃	OCH ₃	f
158	4	H	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	do.	H	f
159	4	CH ₃	CN	do.	do.	H	f
160	4	H	CN	-N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	f
161	4	H	CN	do.	-NHCOCH ₃	H	f
162	4	H	CN	do.	do.	OC ₂ H ₅	h
163	4	H	CONH ₂	do.	do.	do.	f
164	4	CH ₃	CN	do.	do.	do.	g
165	3	H	CN	do.	do.	do.	h
166	3	CH ₃	CN	do.	do.	do.	h
167	3	H	CN	do.	do.	OCH ₃	h
168	3	H	CN	do.	CH ₃	H	g
169	4	H	CONH ₂	do.	do.	H	f

Gemäss der vorstehend beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 169 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten. Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Farbstoffe illustriert.

Applikationsbeispiel A (Ausziehfärbung auf Polyamidgewebe)
100 Teile vorgenetztes synthetisches Polyamidgewebe, z.B. Nylon 66, werden bei 40° in ein Färbebad der folgenden Zusammensetzung eingebracht:

2	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1, 2, 3 oder 4,
10	Teile wasserfreies Natriumsulfat
4000	Teile Wasser.

Man erhitzt die Färbeflotte im Verlaufe von 30 Minuten auf Siedetemperatur, hält sie bei dieser Temperatur während einer Stunde, gibt 4 Teile Eisessig zu und beendet das Färben durch weiteres 30 Minuten dauerndes Erhitzen auf Siedetemperatur. Während des Färbens ersetzt man fortwährend das verdampfte Wasser. Hierauf nimmt man das gelb gefärbte Nylon 66 (für Beispiel 1; für Beispiele 2 und 3 rot; für Beispiel 4 goldgelb) aus der Flotte, spült es mit Wasser und trocknet es. Nach demselben Verfahren kann auch Wolle gefärbt werden.

60

Nach der gleichen Vorschrift kann mit den Farbstoffen aus den Beispielen 5–169 oder mit einer Mischung von zwei oder mehreren Farbstoffen der Beispiele 1–169 gefärbt werden. Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Lichtechtheit und gute Nassechtheiten.

65

Applikationsbeispiel B (Druckvorschrift für Polyamidgewebe) Polyamid wird mit einer Druckpaste der folgenden Zusammensetzung bedruckt:

30	Teile Farbstoff gemäss Beispiel 1, 2 oder 3
50	Teile Harnstoff
50	Teile eines Lösungsvermittlers (z.B. Thiodi- äthylenglykol)
290	Teile Wasser
500	Teile eines geeigneten Verdickungsmittels (z.B. auf Basis von Johannisbrotkernmehl)
20	Teile eines Säurespenders (z.B. Ammonium- tartrat)
60	Teile Thioharnstoff.

Das bedruckte Textilgut wird während 40 Minuten bei 102° (Satttdampf) gedämpft, dann kalt gespült, anschliessend 5 Minuten bei 60° mit einer verdünnten Lösung eines handelsüblichen Waschmittels gewaschen und nochmals kalt gespült. Man erhält einen gelben bzw. roten Druck von guten Licht- und Nassechtheiten.

Auf analoge Weise können Druckpasten hergestellt werden, die als Bestandteile einen Farbstoff der Beispiele 4–169 oder ein Gemisch zweier oder mehrerer Farbstoffe der Beispiele 1–169 enthalten. Diese Druckpasten können für das Drucken gemäss der obigen Vorschrift eingesetzt werden.

Applikationsbeispiel C (Kontinue-Färbung von Polyamid-Teppich)

Teppichware aus Polyamid (z.B. aus gewöhnlichem Nylon 6 oder Nylon 66) wird mit einer Zubereitung bestehend aus 1–2 Teilen Decylalkohol, der mit 4 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol äthoxyliert wurde, oder einem ähnlichen oberflächenaktiven Mittel und 998–999 Teilen Wasser benetzt und abgequetscht, um eine Imprägnierung und Gesamtaufnahme an Benetzungsmittel von 80–100% zu erreichen.

Das so vorbehandelte Teppichmaterial wird mit einer Färbeflotte aus den Bestandteilen

0,5–5	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 3
1–2	Teile eines Verdickungsmittels auf Guarharz- Basis (wie Celca Gum D-49-D)
–2	Teile Decylalkohol, der mit 4 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol äthoxyliert wurde, (oder eines ähnlichen oberflächenaktiven Mittels)
91–97,5	Teile Wasser sowie eine ausreichende Menge an Trinatriumphosphat oder Essigsäure, um den pH auf 5 einzustellen (beispielsweise für Nylon 6 und für Nylon 66)

auf einer Kontinue-Anlage (z.B. Kuesters) gefärbt unter Erreichung einer Flottenaufnahme von 300–600%. Das gelb bzw. rot gefärbte Polyamid-Teppichmaterial wird anschliessend in einem vertikalen oder horizontalen Dampferzeuger 4–10 Minuten lang gedämpft, mit warmem Wasser gespült und getrocknet.

Auf analoge Weise wie im Applikationsbeispiel C beschrieben kann auch mit Färbefлотten, enthaltend einen Farbstoff der Beispiele 2 und 4–169 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Farbstoffen der Beispiele 1–169 gefärbt werden.

In den Applikationsvorschriften A bis C können auch Farbstoffkombinationen der folgenden Zusammensetzung Verwendung finden:

- a) 3,8 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
1,7 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Blue 40 (oder auch C.I. Acid Blue 324)
Man erhält eine grüne Färbung bzw. einen grünen Druck.
 - b) 2,4 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
1,2 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 oder 3 (oder des Farbstoffes C.I. Acid Red 57; 266 oder 361)
1,3 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Blue 324 (oder auch C.I. Acid Blue 288)
Es resultiert die Nuance Neutralbraun.
 - c) 2,55 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
0,6 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 oder 3 (oder des Farbstoffes C.I. Acid Red 57; 266 oder 361)
1,3 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Blue 342
Es resultiert die Nuance Oliv.
 - d) 2,8 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Orange 156
0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 oder 3
1,2 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Blue 324
Es resultiert die Nuance Oliv.
 - e) 2,5 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Yellow 49
2,1 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 oder 3
1,0 Teile des Farbstoffes C.I. Acid Blue 324
Es resultiert die Nuance Rotbraun.
- Bevorzugt werden mit den genannten Farbstoffkombinationen die folgenden Substrate nach Auszieh- oder Kontinue-Färbung gefärbt oder bedruckt:
- Helancatrikot
 - Polyamid-66-Garn
 - Polyamid-6-Schlingenflor-Teppichware und Polyamid-66-Nadelflor-Rohrteppichware.
- Die auf diesen Substraten erhaltenen Färbungen sind sehr lichtecht und insbesondere egal gefärbt.