



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 62/09
C 09 B 62/25

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

645 914

⑫① Gesuchsnummer: 2394/81

⑫② Anmeldungsdatum: 09.04.1981

⑫③ Priorität(en): 10.04.1980 JP 55-46188

⑫④ Patent erteilt: 31.10.1984

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1984

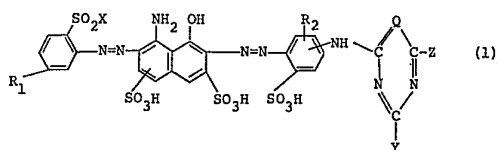
⑦③ Inhaber:
Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

⑦② Erfinder:
Yamada, Yasushi, Ohya-shi/Saitama-ken (JP)
Kunikata, Kenji, Yono-shi/Saitama-ken (JP)
Otake, Hideo, Ohmiya-shi/Saitama-ken (JP)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Reaktive Disazoverbindungen.

⑤⑦ Die reaktiven Disazoverbindungen entsprechen in Form der freien Säure der Formel:



In der Formel stehen:

R₁ für H, Cl oder SO₃H,

R₂ für H, CH₃ oder SO₃H,

X für β -Sulfatoäthyl, β -Thiosulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl oder Vinyl,

Y für Cl oder F,

Z für Cl, F oder Z₁,

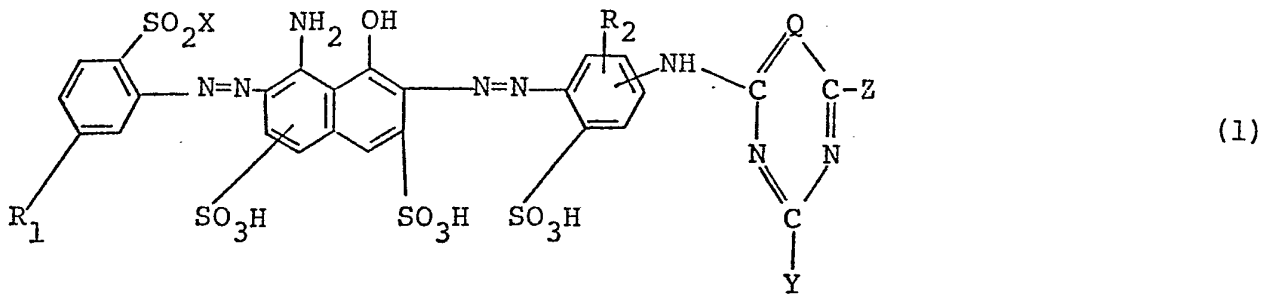
Z₁ für Amino, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Mono- oder Di-alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Morpholino, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Anilino, N-Methyl-anilino, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, gegebenenfalls durch Niederalkoxy substituiertes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes Alkylthio oder Phenylthio und

Q für N, C-Cl oder C-F, wenn Z für Cl oder F steht, und für N, wenn Z für Z₁ steht.

Sie werden für das Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen oder Cellulosefasern verwendet. Sie liefern marineblaue Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

PATENTANSPRÜCHE

1. Reaktive Disazoverbindungen, die in Form der freien Säure der Formel:



entsprechen, worin R_1 für H, Cl oder SO_3H steht, R_2 für H, CH_3 oder SO_3H steht, X für β -Sulfatoäthyl, β -Thiosulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl oder Vinyl steht, Y für Cl oder F steht, Z für Cl, F oder Z_1 steht, Z_1 für Amino, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Mono- oder Di-alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Morpholino, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Anilino, N-Methylanilino, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, gegebenenfalls durch Niederalkoxy substituiertes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylthio steht und Q für N, C-Cl oder C-F steht, wenn Z für Cl oder F steht, und für N steht, wenn Z für Z_1 steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für β -Sulfatoäthyl steht, Y für Chlor steht, Z für Z_1 steht und Q für N steht.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für m-Chloranilino steht.

4. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für p-Chloranilino steht.

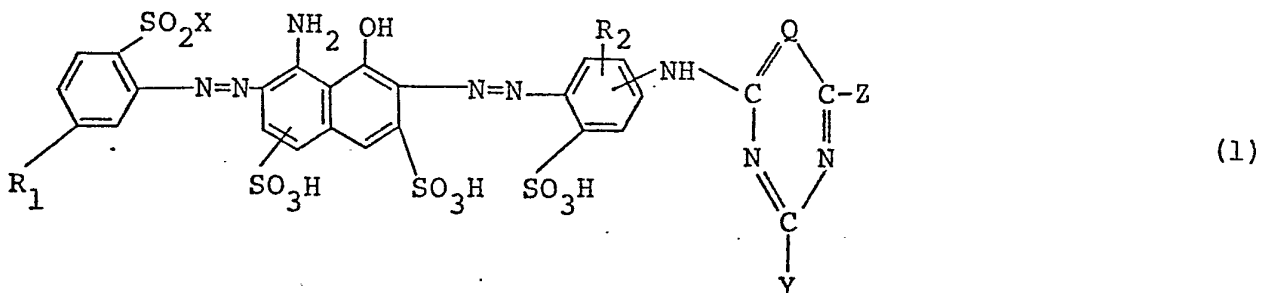
5. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für 3-Chlor-4-methylanilino steht.

6. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für 3,4-Dichloranilino steht.

7. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für p-Toluidino steht.

8. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 für Wasserstoff steht, R_2 für Wasserstoff steht und Z_1 für 3,4-Dimethylanilino steht.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf reaktive Disazoverbindungen, die in Form der freien Säure der Formel:



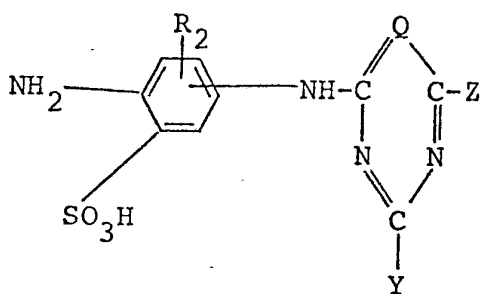
entsprechen, worin R_1 für H, Cl oder SO_3H steht, R_2 für H, CH_3 oder SO_3H steht, X für β -Sulfatoäthyl, β -Thiosulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl oder Vinyl steht, Y für Cl oder F steht, Z für Cl, F oder Z_1 steht, Z_1 für Amino, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Mono- oder Di-alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Morpholino, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy Carboxyl oder Sulfo substituiertes Anilino, N-Methylanilino, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, gegebenenfalls durch Niederalkoxy substituiertes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylthio steht und Q für N, C-Cl oder

C-F steht, wenn Z für Cl oder F steht, und für N steht, wenn Z für Z_1 steht.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können in Form der freien Säure oder ihrer Salze, vorzugsweise der Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze, vorliegen; besonders bevorzugt werden die Natriumsalze, Kaliumsalze und Calciumsalze.

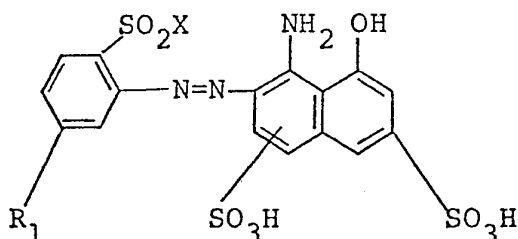
Für die Synthese der reaktiven Disazoverbindungen der Formel I können verschiedene Verfahren angewandt werden, aber die folgenden drei Verfahren sind die vorteilhaftesten.

Gemäss dem ersten Verfahren wird ein aromatisches Amin der Formel:



(2)

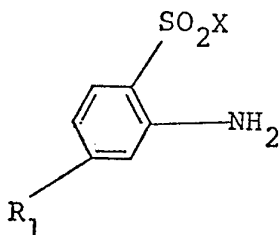
diazotiert, vorzugsweise in einem wässrigen Medium, und dann mit einer Verbindung der Formel:



(3)

gekuppelt, vorzugsweise in einem wässrigen Medium bei einem pH von 6 bis 7.

Die Verbindungen der Formel 3 können durch Diazotieren einer Verbindung der Formel:



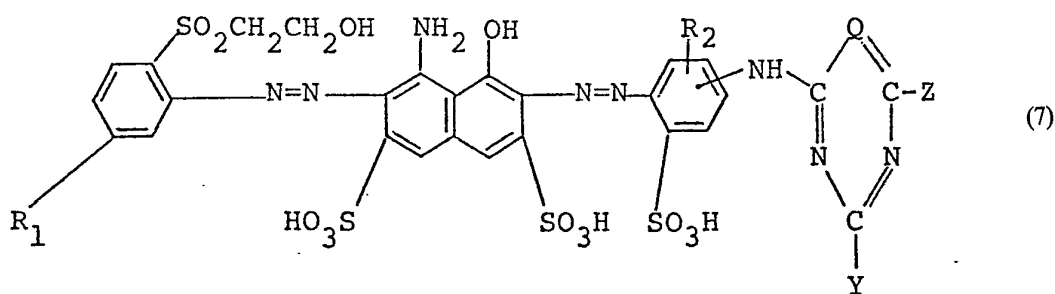
(4)

30 HZ

(6)

35 kondensiert, vorzugsweise bei 10 bis 60 °C in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, wobei man den pH-Wert auf 4 bis 7 hält; auf diese Weise erhält man eine reaktive Disazoverbindung der Formel 1, worin Q für N steht.

40 Gemäss dem dritten Verfahren wird eine Verbindung der Formel:



(7)

worin X für β -Sulfatoäthyl, β -Phosphatoäthyl oder Vinyl steht, mit einem Veresterungsmittel zu einer Verbindung der Formel 1 verestert. Die Veresterung wird vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 30 °C ausgeführt. Beispiele von Veresterungsmitteln sind konzentrierte Schwefelsäure, verdünntes Oelum, Chlorsulfonsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid und Sulfaminsäure. Sulfaminsäure kann in einem organischen Lösungsmittel, wie Pyridin oder Dimethylformamid, verwendet werden, aber bei den anderen Veresterungsmitteln ist nicht erforderlich, irgendein Lösungsmittel zu verwenden.

Die Verbindungen der Formel 1, worin X für Vinyl steht,

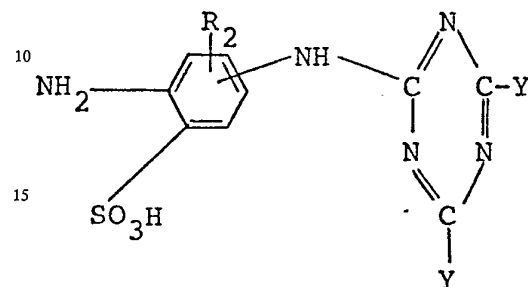
werden als Nebenprodukt gebildet, wenn Verbindungen der Formel 1, worin X für Sulfatoäthyl oder β -Phosphatoäthyl steht, verwendet werden.

Als Beispiele von Verbindungen der Formel 4 seien genannt: Anilin-2- β -sulfatoäthylsulfon, 5-Chloranilin-2- β -sulfatoäthylsulfon, 5-Sulfoanilin-2- β -sulfatoäthylsulfon und die entsprechenden β -Thiosulfatoäthylsulfone, β -Phosphatoäthylsulfone und Vinylsulfone.

Zu den Kupplungskomponenten der Formel 3 gehören 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure.

in üblicher Weise in einem wässrigen Medium und Kuppeln des resultierenden Produktes mit 1-Amino-8-naphtholdisulfonsäure unter sauren Bedingungen erhalten werden.

Gemäss dem zweiten Verfahren wird ein aromatisches Amin der Formel:



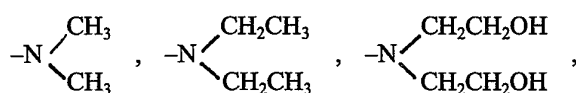
(5)

diazotiert, vorzugsweise in einem wässrigen Medium, das Diazotierungsprodukt dann mit einer Verbindung der Formel 3 gekuppelt, vorzugsweise in einem wässrigen Medium bei einem pH von 6 bis 7, und das Kupplungsprodukt schliesslich mit einer Verbindung der Formel:

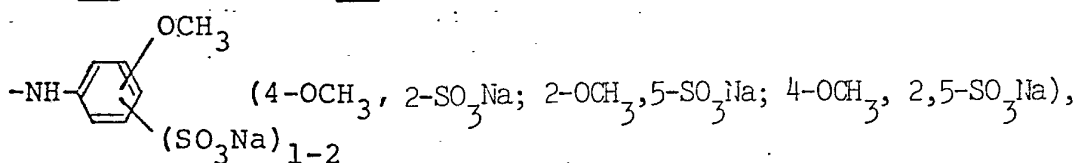
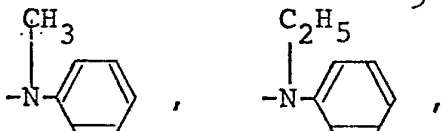
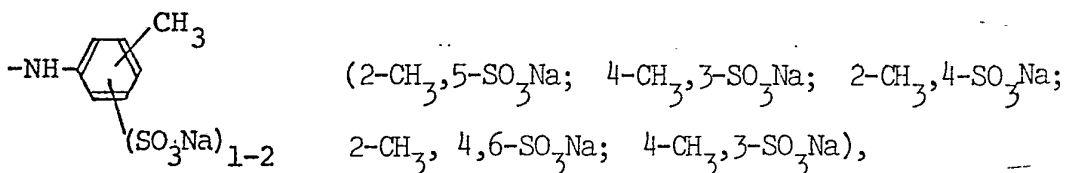
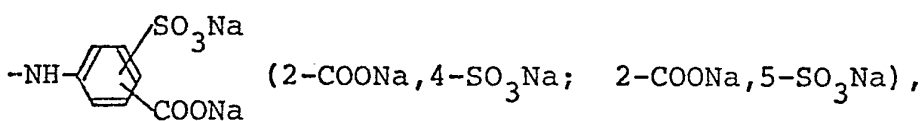
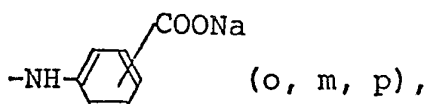
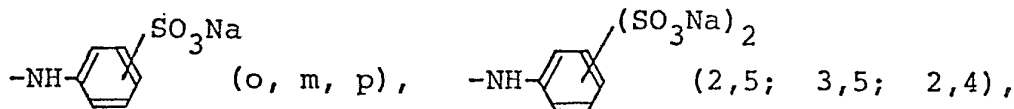
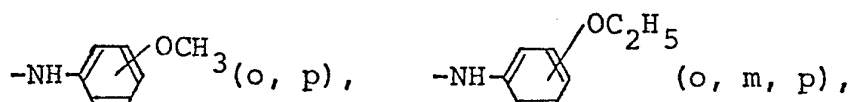
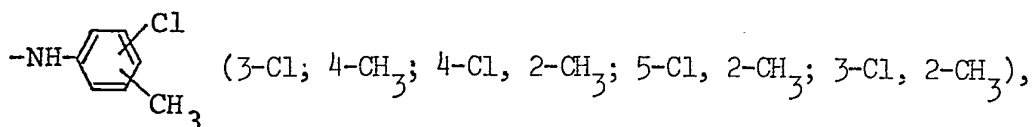
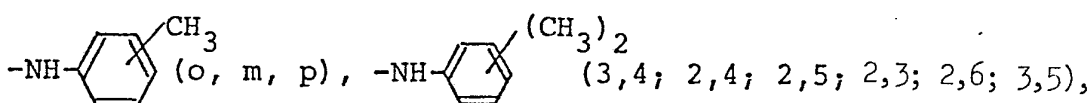
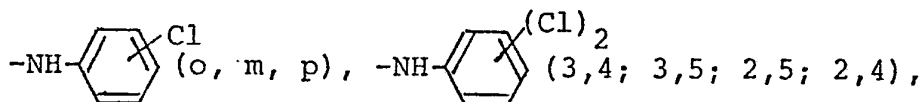
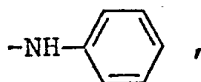
Zu den Phenylendiaminsulfonsäuren, die als Ausgangsmaterialien für die Verbindung der Formel 5 verwendet werden können, gehören 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diamino-4-methylbenzol-6-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-3-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure und 1,4-Diaminobenzol-3,6-disulfonsäure.

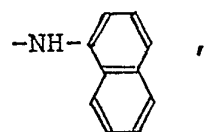
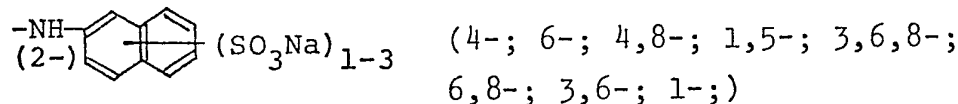
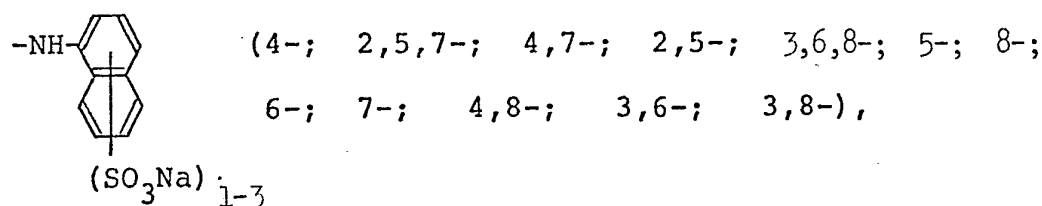
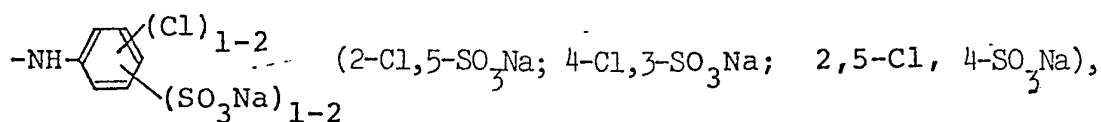
Beispiele von Bedeutungen von Z sind Halogenatome, wie Chlor und Fluor, oder Z₁, und Beispiele für Z₁ sind -NH₂, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Carboxyl oder Sulfo substituiertes Mono- oder Di-alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Gruppen der Formel:

-NHCH₃, -NHCH₂CH₃, -NHCH₂CH₂CH₃,
-NHCH₂CH₂CH₂CH₃, -NHCH₂CH₂OH,
-NHCH₂CH₂SO₃H, -NHCH₂COOH, -NHCH₂CH₂COOH,

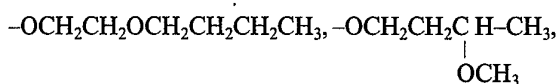
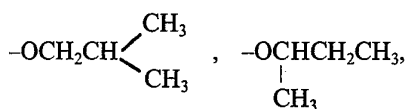
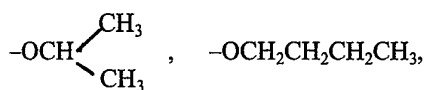
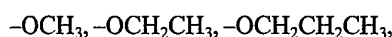


Morpholino, Anilino, N-Methylanilino, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, beispielsweise Gruppen der Formel:



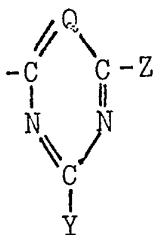


Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das durch Niederalkoxy substituiert sein kann, beispielsweise Gruppen der Formel:



Phenoxy, gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiertes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Gruppen der Formel $\text{-SCH}_3, \text{-SCH}_2\text{CH}_3, \text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$
 $\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH},$ und Phenylthio.

Für die Gruppe der Formel:



worin Z für Halogen steht und Q für durch Halogen substituierten Kohlenstoff steht, gibt es zwei Beispiele, nämlich

2,5,6-Trichlorpyrimidin-4-yl und 2,6-Difluor-5-chlorpyrimidin-4-yl.

Die neuen reaktiven Azoverbindungen gemäss vorliegender Erfindung vermögen sowohl Naturfasern als auch Kunstfasern, wie Wolle, Seide, Polyamid, Baumwolle, Viskose, Reyon und regenerierte Cellulosefasern, zu färben oder bedrucken und sind besonders geeignet für das Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasern oder Cellulosefasern.

Cellulosehaltige oder Cellulosefasern, für die das Färbe- oder Druckverfahren anwendbar ist, sind Baumwolle, Leinen, Viskosereyon, Viskosestapelfasern, Bembergseide usw. und aus Mischungen davon hergestellte gesponnene, gewebte oder gewirkte Produkte.

Für das Färbe- oder Druckverfahren können die üblichen Methoden, wie Tauchfärbung, Bedrucken und Klotzen, in grossem Umfang angewandt werden.

Zu den für das Färben oder Bedrucken verwendbaren säurebindenden Mitteln gehören z.B. Natriumbicarbonat, Natriummetaphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumorthosilicat, Natriummetasilicat, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd.

Die Verbindungen der Formel 1 können für das Färben oder Bedrucken für sich allein verwendet werden, aber gewöhnlich verwendet man sie in Form eines Präparates, das 20 bis 80 Teile einer Verbindung der Formel 1 und 80 bis 20 Teile eines Additivs, wie sie Farbstoffen vor dem Versand zugesetzt werden, z.B. Glaubersalz, Natriumchlorid, Harnstoff oder Phosphate, sowie ein Mittel zum Hemmen des Stäubens enthält.

(8) Wenn das Färbeverfahren unter Anwendung eines verhältnismässig hohen Verhältnisses von Flotte zu Ware ausgeführt wird, wie beispielsweise bei einem ansatzweisen Tauchfärbeverfahren, wird die Färbeflotte gewöhnlich mit einem anorganischen Salz, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, und dem Farbstoff hergestellt. Unter Erwärmen auf 20 bis 100 °C wird die Färbung zunächst 10 bis 60 Minuten lang ausgeführt, worauf man ein säurebindendes Mittel zusetzt und die Färbung dann wiederum 20 bis 60 Minuten lang bei 30 bis 100 °C ausführt. Das säurebindende Mittel kann aber auch zu Beginn in die Färbeflotte gegeben werden. Nach dem

Färben in neutralem Medium kann auch eine zweite Flotte, die ein säurebindendes Mittel und ein anorganisches Salz enthält, verwendet werden, um den Farbstoff zu fixieren.

Wenn das Färbeverfahren unter Anwendung eines verhältnismässig niedrigen Verhältnisses von Flotte zu Ware ausgeführt wird, wie beim kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Färben, wird gewöhnlich eine Färbeflotte hergestellt, die den Farbstoff, ein säurebindendes Mittel, ein Durchfärbemittel und erforderlichenfalls Harnstoff zusammen enthält. Nach kurzem Eintauchen in die Färbeflotte werden die Fasern abgequetscht und bei Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur stehen gelassen oder andernfalls während einer kurzen Zeit mit Wasserdampf oder durch trockenes Erhitzen behandelt.

Je nach den Umständen können die Fasern vorher in eine Lösung des säurebindenden Mittels eingetaucht und dann in einer neutralen Flotte geklotzt werden, oder die in einer neutralen Färbeflotte geklotzten Fasern können mit einer Lösung des säurebindenden Mittels, die mit einem anorganischen Salz gesättigt ist, behandelt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen oder einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

Wenn die erfindungsgemässen Verbindungen für das Drucken verwendet werden, bedruckt man die Fasern im allgemeinen mit einer Farbpaste, die durch Einverleiben des Farbstoffes, eines säurebindenden Mittels und von Harnstoff in eine Stampfpaste, wie Natriumalginat oder eine Emulsionspaste, hergestellt ist. Die bedruckten Fasern können dann entweder einer Zwischentrocknung und einer anschließenden Wärmebehandlung unterworfen oder bei Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur stehen gelassen werden, um den Farbstoff zu fixieren.

Gewünschtenfalls können die Fasern, die vorher in eine Lösung eines säurebindenden Mittels eingetaucht wurden, mit einer neutralen Farbpaste bedruckt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen oder einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

Die auf diese Weise durch eine Tauchfärbe-, Klotz- oder Druckbehandlung der Farbgebung unterworfenen Fasern können mit Wasser gewaschen werden und erforderlichenfalls unter Verwendung einer oberflächenaktiven Mittel enthaltenden Lösung einer Seifbehandlung in der Hitze unterworfen werden.

Beim Färben oder Bedrucken mit den neuen Disazoverbindungen gemäss vorliegender Erfindung können marineblaue oder schwarze Färbungen mit ausgezeichneter Fixiergeschwindigkeit, ausgezeichnetem Aufziehvermögen und ausgezeichnetem Verhältnis zwischen Kosten des Farbstoffes und Farbstärke der Färbung bzw. des Druckes erhalten werden. Die Färbungen haben eine gute Licht-, Wasser- und Waschechtheit und auch eine hervorragende Chlorwasser-echtheit und Licht/Schweissechtheit. Beim Tauchfärben steht

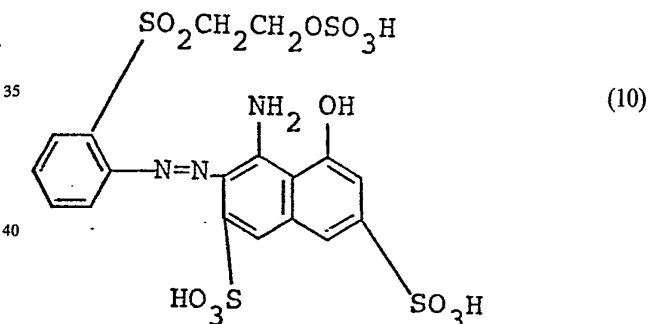
ein verhältnismässig grosser Temperaturbereich von niedrigen bis hohen Temperaturen für das Färben zur Verfügung. Die Disazoverbindungen haben eine gute Löslichkeit, so dass die Farbstoffstabilität in der Druckpaste und der Klotzflotte gut ist. Beim Bedrucken und kontinuierlichen Färben verursacht eine Änderung der Dauer des Erhitzens mit Wasserdampf keine grosse Schwankung der Färbekonzentration. Das Abfärben auf einen weissen Grund ist nur gering.

Unter den Verbindungen der Formel 1 erzeugen diejenigen, worin X für β -Sulfatoäthyl steht, Y für Chlor steht, Z für Z_1 steht und Q für N steht, insbesondere Färbungen auf Cellulosefasern mit guter Echtheit gegen Licht/Schweiss, gegen Nassbehandlungen und gegen Chlorwasser.

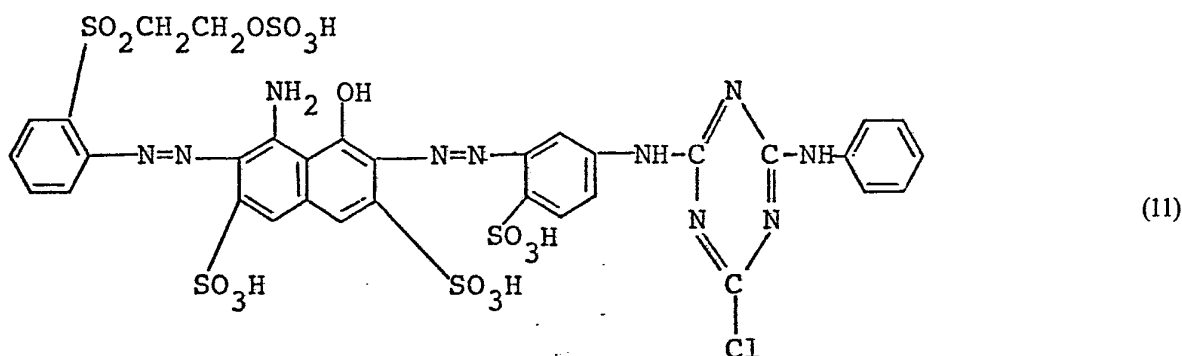
Die vorliegenden Beispiele, in denen Teile auf das Gewicht bezogen sind, erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

7,52 Teile 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure werden in 70 Teilen Wasser mit einem pH-Wert von 5 gelöst. 7,5 Teile Cyanurchlorid werden in 140 Teilen Eiswasser, die 0,1 Teil eines Dispergiermittels enthalten, suspendiert. Die Lösung von 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure wird unter Rühren zu der Suspension zutropft. Nachdem das Zutropfen beendet ist, wird das Gemisch 30 Minuten lang bei 0 bis 5 °C gerührt. Eine Natriumcarbonatlösung wird allmählich zugegeben, um den pH-Wert auf 6 zu bringen, und dieser pH-Wert wird 1 Stunde lang aufrechterhalten. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Reaktion beendet ist, werden 2,9 Teile Natriumnitrit zugesetzt, worauf das Gemisch unter Zusatz von 13 Teilen Salzsäure 1 Stunde lang bei 5 bis 10 °C diazotiert wird. In diese diazotierte Lösung wird eine Lösung des Monoazofarbstoffes der Formel:



gegossen, worauf eine Natriumcarbonatlösung zugesetzt wird, um den pH-Wert auf 6 bis 7 zu bringen; dieser pH-Wert wird 1 Stunde lang aufrechterhalten. Nachdem die Kupplung beendet ist, werden 4,4 Teile Anilin zugesetzt, worauf man auf 40 °C erhitzt und den pH-Wert mit einer Natriumcarbonatlösung auf 6 bis 7 hält. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Reaktion beendet ist, wird Salz zugesetzt und das Produkt ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet; man erhält einen marineblauen Farbstoff ($\lambda_{\max}$ 620 nm) der Formel:

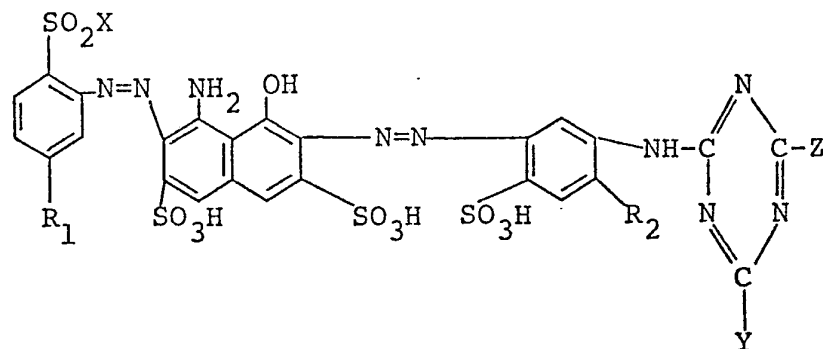


Die Lösung des Monoazofarbstoffes der Formel 10 wird folgendermassen erhalten: 11,4 Teile Anilin-2- β -sulfatoäthylsulfon in einer Lösung, die Schwefelsäure enthält, werden bei 5 bis 10 °C mit 2,8 Teilen Natriumnitrit gemischt, um sie zu diazotieren, eine Suspension von 13,6 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) wird zugesetzt, worauf man mehrere Stunden lang rührt. Dann wird langsam Calciumcarbonat zugesetzt, um die Lösung zu neutralisieren, wo-

durch die saure Kupplung zu Ende geführt wird; die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert, und das Calciumsulfat wird entfernt, wobei man die gewünschte Lösung erhält.

Beispiele 2 bis 40

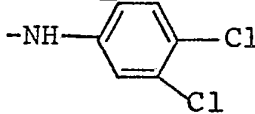
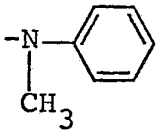
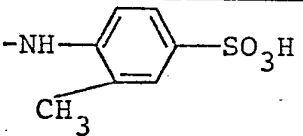
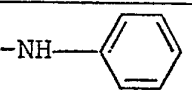
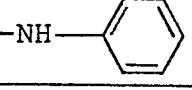
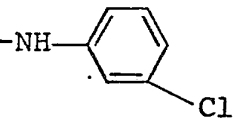
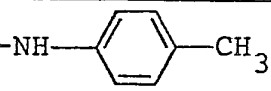
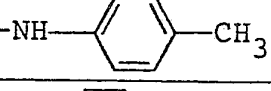
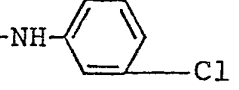
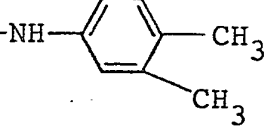
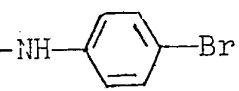
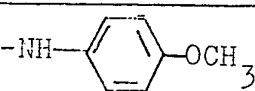
In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 können die in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe, die der Formel:

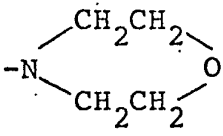
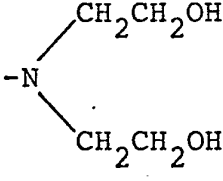
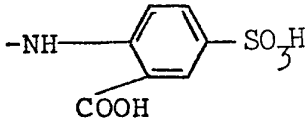
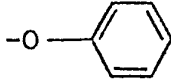
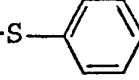
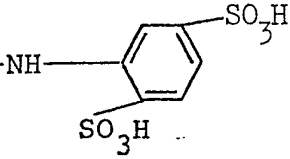


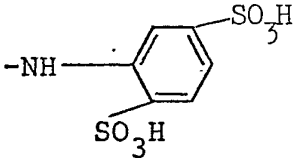
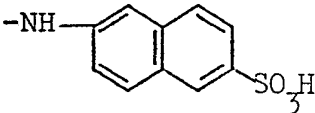
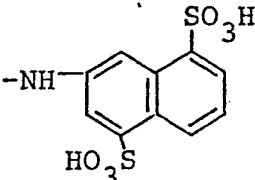
(12)

entsprechen, erhalten werden.

Beispiel Nr.	X	R ₁	R ₂	Y	Z	Farbton
2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	H	H	Cl	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	marineblau
3	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	"
4	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{Cl})$	"
5	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	"
6	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})$	"
7	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})$	"
"	"	"	"	"	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	"
"	"	"	"	"	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"

Beispiel Nr.	X	R ₁	R ₂	Y	Z	Farb- ton
7	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	H	H	Cl		marine- blau
11	"	"	"	"		"
12	"	"	"	"		"
13	"	-Cl	"	"		"
14	"	-SO ₃ H	"	"		"
15	"	H	-CH ₃	"		"
16	"	"	-SO ₃ H	"		"
17	"	"	H	"		"
18	"	"	"	"		"
19	"	"	"	"		"
20	"	"	"	F	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	"
21	"	"	"	Cl		"
22	"	"	"	"		"

Beispiel Nr.	X	R ₁	R ₂	Y	Z	Farb- ton
23	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$	H	H	Cl		marine- blau
24	"	"	"	"	$-\text{NH}_2$	"
25	"	"	"	F	$-\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"
26	"	"	"	Cl		"
27	"	"	$-\text{SO}_3\text{H}$	"		"
28	"	"	H	"		"
29	"	"	"	"	$-\text{OCH}_3$	"
30	"	"	"	"	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"
31	"	"	"	"		"
32	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OPO}_3\text{H}_2$	"	"	"		"
33	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SSO}_3\text{H}$	"	"	"	$-\text{NH}_2$	"
34	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	"	"	"		"

Beispiel Nr.	X	R ₁	R ₂	Y	Z	Farb- ton
35	$-\text{CH}_2\text{CH}_2- \text{OPO}_3\text{H}_2$	H	H	Cl	$-\text{NHCH}_2\text{COOH}$	marine- blau
36	"	"	"	"		"
37	$-\text{CH}_2\text{CH}_2- \text{SSO}_3\text{H}$	"	"	"	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	"
38	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	"	"	"	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	"
39	$-\text{CH}_2\text{CH}_2- \text{OSO}_3\text{H}$	"	"	"		"
40	"	"	"	"		"

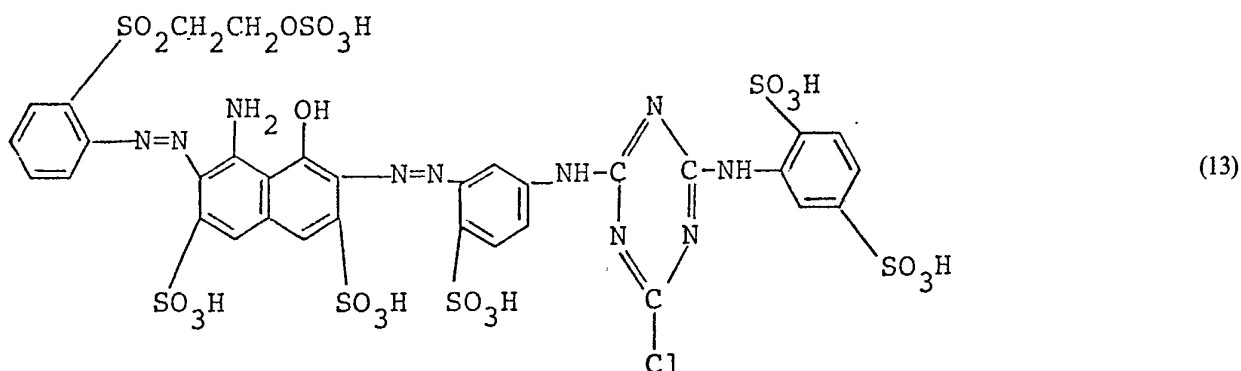
Beispiel 41

7,5 Teile Cyanurchlorid werden in 140 Teilen Eiswasser, die 0,1 Teil eines Dispergiermittels enthalten, suspendiert; eine neutrale Lösung von 11,0 Teilen Anilin-2,5-disulfonsäure in 60 Teilen Wasser wird unter Rühren zu dieser Suspension gegeben, worauf der pH-Wert mit einer Natriumcarbonatlösung 2 Stunden lang auf 5 bis 6 gehalten wird. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Reaktion beendet ist, wird eine Lösung von 7,52 Teilen 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure in 70 Teilen Wasser vom pH = 5 bei Raumtemperatur zu dem Gemisch zugetropft; man rührt 30 Minuten lang und erhitzt dann auf 40 °C. Eine Natriumcarbonatlösung wird zugesetzt, um den pH-Wert auf 6 zu bringen, und die Lö-

45

sung wird 2 Stunden lang auf 40 °C und pH = 6 gehalten.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Reaktion beendet ist, wird die Lösung abgekühlt, mit 2,9 Teilen Natriumnitrit versetzt und bei 5 bis 10 °C mit 22 Teilen Salzsäure versetzt, worauf die Diazotierung 1 Stunde lang fortgesetzt wird. In die erhaltene diazotierte Lösung wird eine Lösung des Monoazofarbstoffes der Formel 10, der in Beispiel 1 verwendet wurde, gegossen und der pH-Wert durch Zugabe einer Natriumcarbonatlösung 2 Stunden lang auf 6 bis 7 gehalten. Dann wird die Lösung auf 40 °C erwärmt und das Produkt ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet, wobei man einen marineblauen Farbstoff (λ_{max} 620 nm) der Formel:



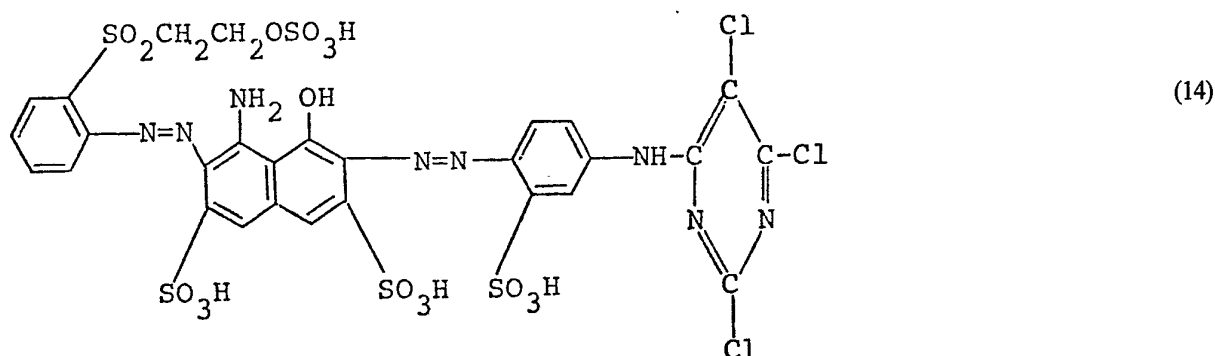
erhält.

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 41 können die in der obigen Tabelle aufgeführten Farbstoffe (Beispiele 2 bis 40) erhalten werden.

Beispiel 42

Durch Kondensation von 7,52 Teilen 1,4-Diaminobenzol-6-sulfonsäure mit 8,9 Teilen 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin wird-Amino-4-(2',5',6'-trichlorpyrimidyl-4'-amino)-benzol-6-sulfonsäure synthetisiert. Zu einer neutralen Lösung dieser

15 Säure werden 2,9 Teile Natriumnitrit und dann bei 5 bis 10 °C 13 Teile Salzsäure zugegeben, worauf man die Diazotierung 1 Stunde lang fortsetzt. Die auf diese Weise erhaltene diazotierte Lösung wird mit einer Lösung des Monoazofarbstoffes der Formel 10, der in Beispiel 1 verwendet wurde, versetzt und dann mit einer Natriumcarbonatlösung versetzt, um den pH-Wert 2 Stunden lang auf 5 bis 6 zu halten. Nach Erwärmen auf 50 °C wird die Lösung ausgesalzen und das Produkt abfiltriert und getrocknet, wobei man einen grünlich marieblauen Farbstoff ($\lambda_{\max}$ 610 nm) der Formel:

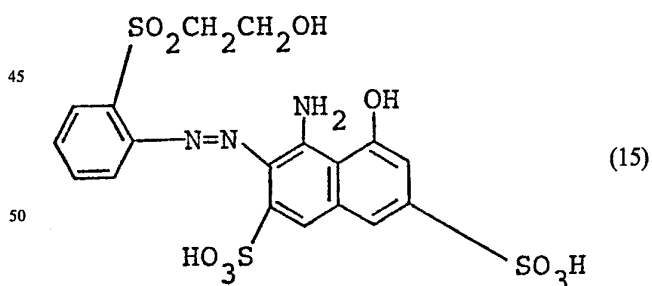


erhält.

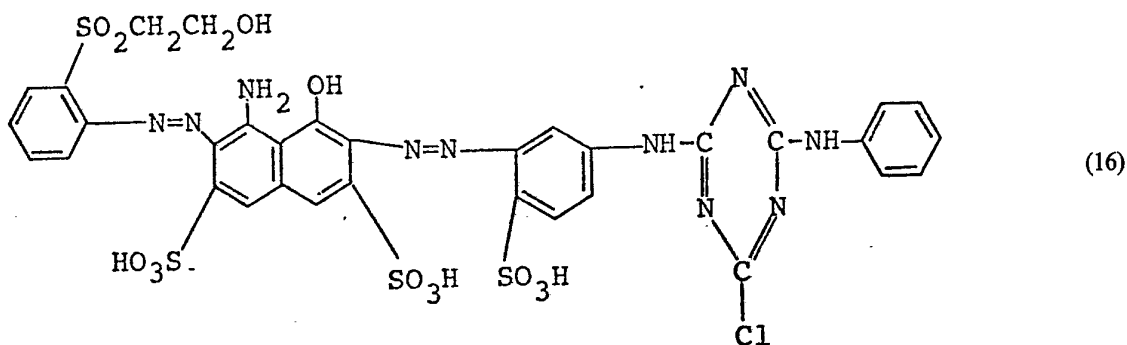
In diesem Beispiel kann man 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin anstelle von 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin verwenden, wobei man einen Farbstoff mit einem ähnlichen Farbton erhält.

Beispiel 43

Wenn man in Beispiel 1 anstelle des Farbstoffes der Formel 10 die Verbindung der Formel:



verwendet, so erhält man die Verbindung der Formel:

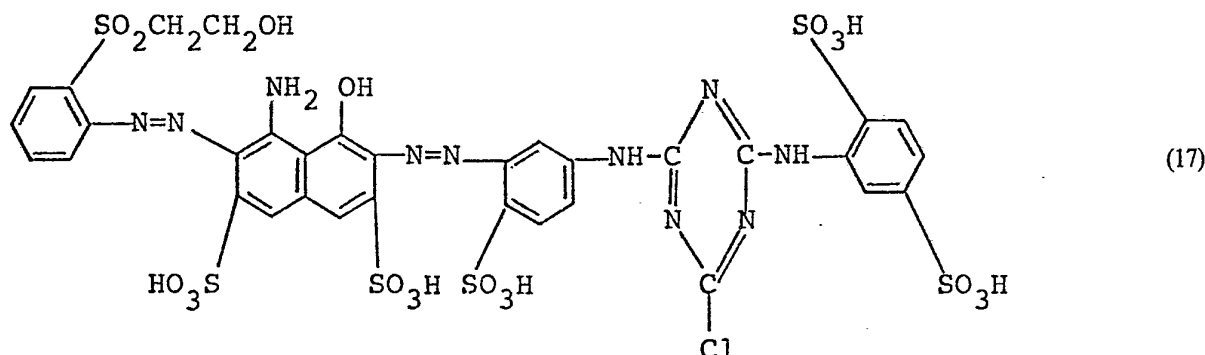


20 Teile der Verbindung der Formel 16 werden bei 30 °C zu 50 g 96%iger Schwefelsäure gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden lang gerührt, um die Verbindung der Formel 16 zu verestern. Danach wird es in 100 Teile Eiswasser gegossen. Das Gemisch wird mit wässriger Natronlauge oder Natriumbicarbonatlösung bis pH 5 bis 6 neutralisiert und das Produkt ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet, wobei man die Ver-

bindung der Formel 11 erhält, die mit der in Beispiel 1 erhaltenen Verbindung identisch ist. In ähnlicher Weise wie in diesem Beispiel können die in der obigen Tabelle aufgeführten Farbstoffe (Beispiele 2 bis 40) erhalten werden.

Beispiel 44

Die Verbindung der Formel:



wird erhalten, wenn man die Verbindung der Formel 15 in ähnlicher Weise anstelle der Verbindung der Formel 10 in Beispiel 41 verwendet. 22,4 Teile der Verbindung der Formel 17 werden zu 60 Teilen Pyridin gegeben. Nach Erhitzen auf 80 °C werden 6 Teile Sulfaminsäure zugegeben. Das Gemisch wird 90 Minuten lang bei 100 bis 105 °C gerührt; nach Abdestillieren des Pyridins unter vermindertem Druck wird das Gemisch auf pH = 5 bis 6 neutralisiert und das Produkt ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet, wobei man die Verbindung der Formel 13 erhält, die mit der in Beispiel 41 erhaltenen Verbindung identisch ist. In ähnlicher Weise wie in diesem Beispiel können die in der obigen Tabelle aufgeführten Farbstoffe erhalten werden.

Färbeverfahren

A) In eine Färbeflotte, die unter Verwendung von 3 Teilen des Farbstoffes der Formel 11, 80 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt ist, werden 50 Teile Baumwollwirkware eingetaucht und 30 Minuten lang bei 80 °C behandelt. 20 Teile Natriumcarbonat werden zugesetzt, worauf man bei der gleichen Temperatur 60 Minuten lang färbt. Dann wird die Färbung mit Wasser gewaschen, bei 95 bis 100 °C 10 Minuten lang unter Verwendung von 1000 Teilen einer wässrigen Lösung, die 2 Teile eines anionaktiven Mittels enthält, geseift, dann wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man eine dunkel marineblaue Färbung erhält, die eine ausgezeichnete Echtheit gegen Licht/Schweiss, gegen Chlorwasser und gegen Nassbehandlung hat.

B) In eine Färbeflotte, die unter Verwendung von 3 Teilen des Farbstoffes von Beispiel 2, 40 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt ist, werden 50 Teile gesponnenes Reyongarn eingetaucht und 30 Minuten lang bei 80 °C behandelt; 20 Teile Natriumcarbonat werden zugesetzt, worauf man bei der genannten Temperatur 60 Minuten lang färbt. Dann wird die Färbung in gleicher Weise wie in Färbeverfahren A) behandelt, wobei man eine tief marineblaue Färbung mit ausgezeichneter Echtheit gegen Licht/Schweiss, gegen Chlorwasser und gegen Nassbehandlungen erhält.

C) Die folgende Farbpaste wurde mit dem Farbstoff der Formel 13 hergestellt:

X Teile Farbstoff
20 Teile Natriumbicarbonat
500 Teile 5%iges Natriumalginat
10 Teile Reduktionsinhibitor

1000 Teile Harnstoff
370-X Teile Wasser

X ist dabei 10, 30 oder 80. Als Reduktionsinhibitor wurde Polym L new (hergestellt von der Patentinhaberin) verwendet.

Mercerisierter Baumwollsatin wurde mit der Farbpaste bedruckt, bei 60 °C 10 bis 30 Minuten lang getrocknet, 10 Minuten lang in Sattendampf bei 100 °C gedämpft und mit fließendem Wasser gewaschen. Dann wurde der Druck in einem Seifbad, das 1 g eines anionaktiven Mittels pro Liter enthielt, 10 Minuten lang bei 100 °C geseift und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man einen marineblauen Druck mit guter Nassechtheit und gutem Aufziehvermögen erhielt. Selbst wenn die Dauer des Dämpfens verändert wurde und z.B. 2,5 Minuten, 5 Minuten 10 Minuten oder 20 Minuten betrug, waren die Schwankungen in der Konzentration der Färbung gering.

D) 1000 Teile einer Farbpaste wurden unter Verwendung von 60 Teilen des Farbstoffes von Beispiel 24, 500 Teilen 5%igem Natriumalginat, 100 Teilen Harnstoff, 10 Teilen eines Reduktionsinhibitors, 20 Teilen Natriumcarbonat und 310 Teilen Wasser hergestellt. Diese Farbpaste wurde auf mercerisierten Baumwollsatin gedruckt, bei 60 °C getrocknet und 3 Minuten lang auf 150 °C erhitzt. Der Druck wurde mit Wasser gewaschen, in einem Seifbad, das ein anionaktives Mittel enthielt, 10 Minuten lang bei 100 °C geseift, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das bedruckte Gewebe hat hervorragende Echtheitseigenschaften, insbesondere eine hervorragende Nassechtheit.

E) Die folgende Klotzflotte wurde hergestellt:

X Teile der Azoverbindung der Formel 9
50 Teile Harnstoff (für X = 10) bzw.
100 Teile Harnstoff (für X = 30) bzw.
150 Teile Harnstoff (für X = 60)
1 Teil Natriumalginat
20 Teile Natriumcarbonat
2 Teile Reduktionsinhibitor
767 Teile Wasser (für X = 60) bzw.
847 Teile Wasser (für X = 30) bzw.
917 Teile Wasser (für X = 10)

X ist 10, 30 oder 60. Als Reduktionsinhibitor wurde Polym L new (hergestellt von der Patentinhaberin) verwendet.

Ein nichtmercerisiertes Baumwollgewebe mit Leinwandbindung wurde in der obigen Flotte geklotzt, mit einer Man-

gel bis zu einem Abquetschverhältnis von 60% abgequetscht, 2 Minuten lang bei 100 °C getrocknet und 3 Minuten lang auf 150 °C erhitzt.

Dann wurde das Gewebe mit fließendem Wasser gewaschen, in einem Seifbad, das 1 g eines anionaktiven Mittels pro Liter enthielt, 10 Minuten lang bei 100 °C geseift, wieder mit fließendem Wasser gewaschen und getrocknet.

Gleichgültig, ob X für 10, 30 oder 60 stand, wurden marineblaue Färbungen mit hervorragender Echtheit gegen Licht, Chlorwasser, Waschen und Nassbehandlungen erhalten.

F) 1000 Teile einer Klotzflotte wurden mit 30 Teilen des Farbstoffes von Beispiel 5, 100 Teilen Harnstoff, 20 Teilen Natriumcarbonat, 1 Teil Natriumalginat, 5 Teilen eines Reduktionsinhibitors und 844 Teilen Wasser hergestellt.

5 Viskosefasergespinnst wurde in der obigen Flotte geklotzt, bis zu einem Abquetschverhältnis von 60% abgequetscht und 7 Minuten lang in Sattdampf bei 100 °C gedämpft. Dann wurde das Gewebe mit Wasser gewaschen, geseift und wieder gewaschen und getrocknet, wobei eine marineblaue Färbung
10 mit hervorragender Nassechtheit erhalten wurde.