



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 674 849 A5

⑤ Int. Cl.⁵: C 09 B 62/028
C 09 B 43/40
D 06 P 1/382
D 06 P 3/66

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 94/88

㉒ Anmeldungsdatum: 12.01.1988

③⑩ Priorität(en): 14.01.1987 DE 3700846

㉔ Patent erteilt: 31.07.1990

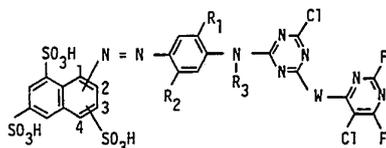
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1990

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑦② Erfinder:
Doswald, Paul, Dr., Münchenstein
Koch, Werner, Dr., Oberwil BL

⑤④ Faserreaktive Monoazoverbindungen.

⑤⑦ Monoazoverbindungen, die eine heterocyclische Reaktivkomponente enthalten, entsprechen der Formel,



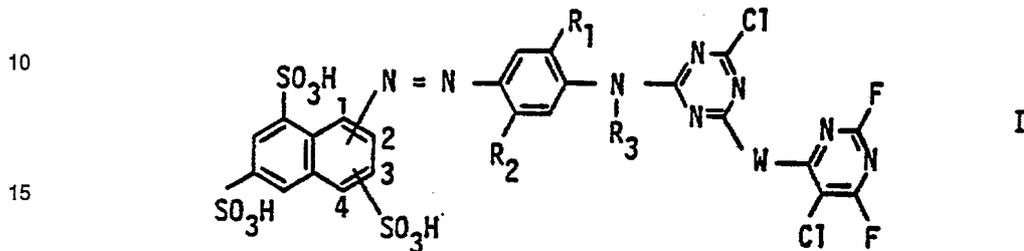
worin die einzelnen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, und liegen als freie Säure oder in Salzform vor; sie finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von textilen oder nichttextilen hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, insbesondere von Leder und von Fasermaterial, das aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden oder aus natürlicher oder regenerierter Cellulose besteht oder diese enthält; meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Allgemeinechtheiten; vor allem haben

sie hohe Lichtechtheit und insbesondere sehr gute Nasslichtechtheit. Bemerkenswert ist die Eignung der erfindungsgemässen Verbindungen für den Afrika-Druck; die erhaltenen Naphthol AS-Drucke zeigen sehr gute Lichtechtheit.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Monoazoverbindungen mit heterocyclischem Reaktivrest, Verfahren zu deren Herstellung und ihren Einsatz zum Färben oder Bedrucken von nicht-textilen hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

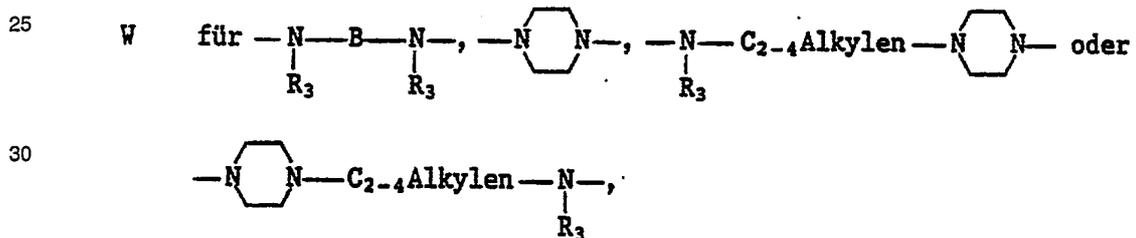
Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die der Formel I



entsprechen und als freie Säure oder in Salzform vorliegen, worin die Azogruppe in 1- oder 2-Stellung und die Sulfogruppe in 3- oder 4-Stellung des Naphthylrestes gebunden sind,

R₁ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy und

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOC₁₋₄Alkyl oder -NHCONH₂ bedeuten.



B₁ für C₂₋₆Alkylen, für eine C₂₋₆Alkylenkette, die durch -O- oder -NR₃- unterbrochen ist, oder für monohydroxy- oder dihydroxy-substituiertes C₃₋₆Alkylen stehen und jedes R₃, unabhängig voneinander, Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyano, -SO₃H, -OSO₃H oder -COOH substituiertes C₁₋₄Alkyl bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind auch Gemische von Verbindungen der Formel I.

Leitet sich die Diazokomponente von 1-Aminonaphthalin ab, so befindet sich die Sulfogruppe vorzugsweise in Position 3.

Bevorzugt als Diazokomponente ist 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8- bzw. -4, 6, 8-trisulfonsäure, davon besonders bevorzugt ist 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfonsäure.

In der vorliegenden Beschreibung kann jede Alkyl- oder Alkylengruppe linear oder verzweigt sein, sofern nichts anderes angegeben ist. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an Stickstoff gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an Stickstoff gebunden ist. Liegen zwei Hydroxysubstituenten vor, so befinden sich diese nicht am selben C-Atom und bevorzugt auch nicht an benachbarten C-Atomen.

R₁ und R₂ als Alkyl oder Alkoxy enthalten bevorzugt 1 oder 2 C-Atome und bedeuten insbesondere Methyl oder Methoxy.

R₂ als Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor. R₂ als -NHCOC₁₋₄Alkyl steht bevorzugt für -NHCOCH₃.

R₁ bedeutet bevorzugt R_{1a} als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; mehr bevorzugt R_{1b} als Wasserstoff oder Methoxy; insbesondere bevorzugt bedeutet R₁ Wasserstoff.

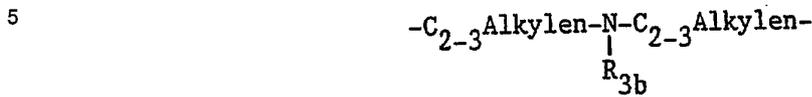
R₂ bedeutet bevorzugt R_{2a} als Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂; mehr bevorzugt R_{2b} als Wasserstoff, Methyl, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂; insbesondere bevorzugt steht R₂ für -NHCONH₂.

R₃ als Alkyl enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome. Als substituiertes Alkyl steht es bevorzugt für C₁₋₃Alkyl und enthält vorzugsweise einen Substituenten aus der Reihe Hydroxy, Chlor, Cyano, -SO₃H, -OSO₃H und -COOH, davon besonders bevorzugt ist Hydroxy.

Jedes R₃ steht bevorzugt für R_{3a}, wobei jedes R_{3a}, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl, Aethyl, 2-Hydroxyäthyl, -(CH₂)_mSO₃H, -(CH₂)_mOSO₃H oder -(CH₂)_nCOOH bedeutet, worin m für 1 oder 2 und n für 1, 2 oder 3 stehen. Mehr bevorzugt für R_{3b}, wobei jedes R_{3b}, unabhängig voneinander,

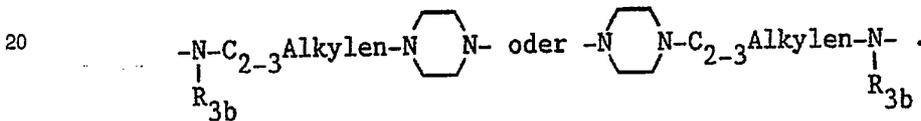
Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder 2-Hydroxyäthyl bedeutet. Insbesondere bevorzugt steht jedes R₃ für Wasserstoff.

Das Brückenglied B₁ bedeutet bevorzugt B_{1a} als -C₂₋₄Alkylen-, -C₂₋₃Alkylen-O-C₂₋₃Alkylen-,

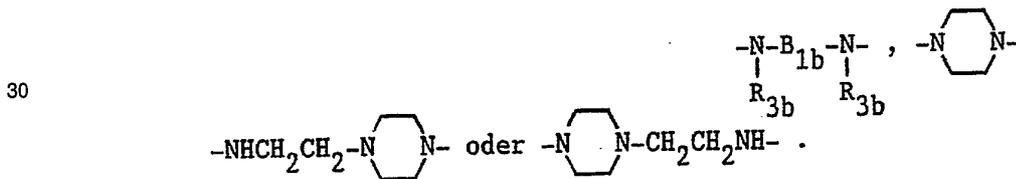


oder monohydroxysubstituiertes -C₃₋₄Alkylen-. Mehr bevorzugt bedeutet es B_{1b} als -C₂₋₃Alkylen- oder monohydroxysubstituiertes -C₃₋₄Alkylen-.

W steht bevorzugt für W₁ als Brücke



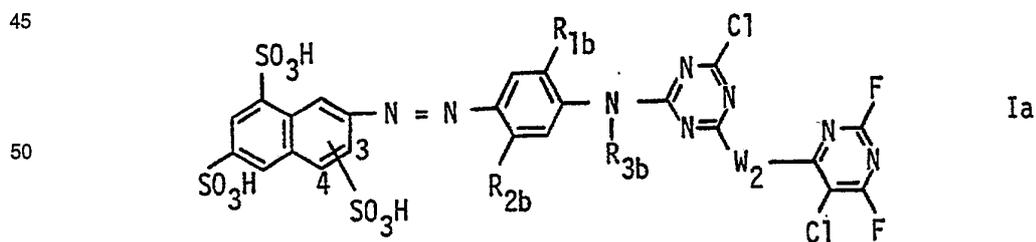
25 Mehr bevorzugt steht W für W₂ als



35 Noch mehr bevorzugt steht W für W₃ als -NH-B_{1b}-NH- oder



Insbesondere bevorzugt steht W für W₄ als Brücke -NH-B_{1b}-NH-.
Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel Ia



55 und liegen als freie Säure oder in Salzform vor, worin die Sulfogruppe sich in Position 3 oder 4 des Naphthylrestes befindet.

Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, worin

- 60
- (1) R_{1b} für Wasserstoff steht;
 - (2) solche von (1), worin R_{2b} für -NHCONH₂ steht;
 - (3) jedes R_{3b} für Wasserstoff steht;
 - (4) solche von (1) bis (3), worin die Brücke W₂ für W₃ steht;
 - (5) solche von (4), worin die Brücke W₂ für W₄ steht;
 - (6) solche von (1) bis (5), worin die Sulfogruppe sich in 3-Stellung des Naphthylrestes befindet.
- 65

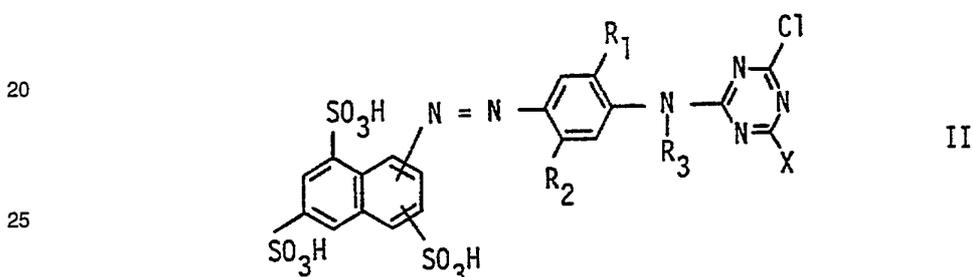
Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist allerdings, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

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.

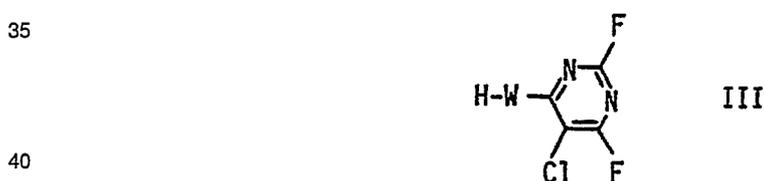
Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d.h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

Die vorliegende Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II,



30 die als freie Säure oder in Salzform vorliegt, worin X für -W-H oder Chlor steht, im Falle von X = -W-H mit 5-Chlor-2, 4, 6-trifluorpyrimidin, oder im Falle von X = Chlor mit einer Verbindung der Formel III



im Molverhältnis 1:1 umgesetzt.

Die Kondensationsreaktionen werden nach an sich üblicher Methode durchgeführt.

45 Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z.B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

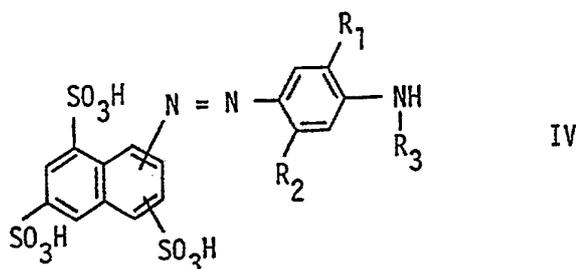
50 In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II können erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel IV,

55

60

65



15 die als freie Säure oder in Salzform vorliegt, mit Cyanurchlorid im Molverhältnis 1:1 umgesetzt und gegebenenfalls anschliessend unter Ersatz eines Chloratoms mit dem Diamin H-W-H kondensiert.

Die einzelnen Kondensationsreaktionen zum Chloraustausch am Triazinring werden dabei auf an sich bekannte Weise vorgenommen.

Die Verbindungen der Formeln III und IV sowie die Diamine der Formel H-W-H sind entweder bekannt oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

20 Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von textilen oder nicht-textilen hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Als bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

25 Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Der optimale und damit bevorzugte Temperaturbereich liegt im Kaltfärbereich, d.h. bei Temperaturen von 30–60°C. Weiterhin sind die Verbindungen der Formel I besonders gut für Afrika-Druck geeignet, wobei mit Naphthol AS-Farbstoffen grundierte Baumwolle zum Druck eingesetzt wird.

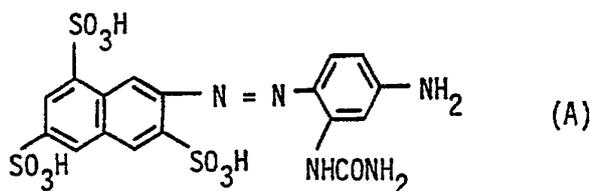
30 Die Verbindungen gemäss der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z.B. betreffend allgemeine Echtheiten, Ausziehwert etc. besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebenso gute Echtheiten wie die Färbungen mit Einzelfarbstoff.

35 Wegen ihres hohen Aufbauvermögens werden mit den Verbindungen der Formel I hohe Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke und insbesondere auch solche Drucke, die in Kombination mit Naphthol AS-Farbstoffen erhalten wurden, zeigen sehr gute Lichtechtheit, wobei besonders die hohe Nasslichtechtheit hervorzuheben ist. Sie haben aber auch gute Nassechtheitseigenschaften z.B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweissechtheit. Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Farbstoffe ist ihre gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

40 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.

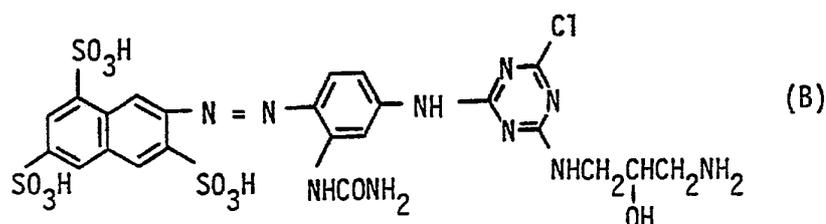
45 Beispiel 1

50 a) 9,6 Teile 2-Aminonaphthalin-3, 6, 8-trisulfonsäure werden in 60 Teilen Wasser mit 4,3 Teilen 30%iger Natronlauge bei pH 12 gelöst. Durch Zutropfen von 11 Teilen 30%iger Salzsäure wird eine gut rührbare Suspension erhalten, welche nach Zugabe von 25 Teilen Eis bei 0–5° mit 6,5 Teilen 4N Natriumnitritlösung diazotiert wird. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird bei 3–7° während 30 Minuten zu einer Suspension bestehend aus 3,9 Teilen 3-Aminophenylharnstoff in 25 Teilen Eiswasser gegeben, dabei wird durch Zusatz von 22 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung der pH bei 5,0 gehalten. Es bildet sich eine rote Lösung, welche die Aminoazoverbindung (A)

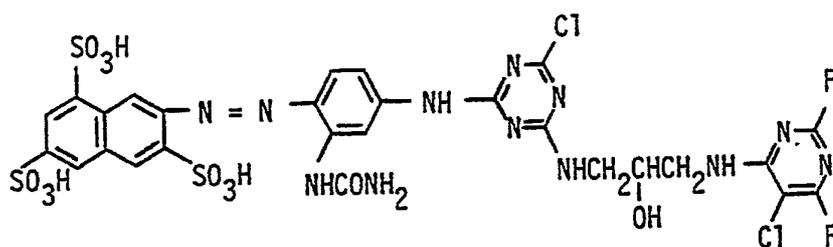


65 enthält.

b) 5,1 Teile Cyanurchlorid werden in 30 Teilen Eiswasser während 30 Minuten verrührt. Anschließend gibt man in 5 Minuten die in Stufe a) gebildete Farbstofflösung zu. Die Kondensation erfolgt bei pH 6,0 in Gegenwart von 8 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung. Die erhaltene rotorange Lösung wird mit einer Lösung bestehend aus 4 Teilen 1,3-Diamino-2-propanol in 50 Teilen Eiswasser, deren pH mit 8 Teilen 30%iger Salzsäure auf 6,0 gestellt wurde, versetzt. Innerhalb von 8 Stunden wird die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 45° erhöht, wobei der pH von 6,0 durch Zusetzen von 20 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung eingehalten wird. Vor dem Abtrennen des gebildeten orangen Farbstoffes wird dessen Fällung mit 100 Teilen Natriumchlorid vervollständigt. Es resultiert die Verbindung (B)



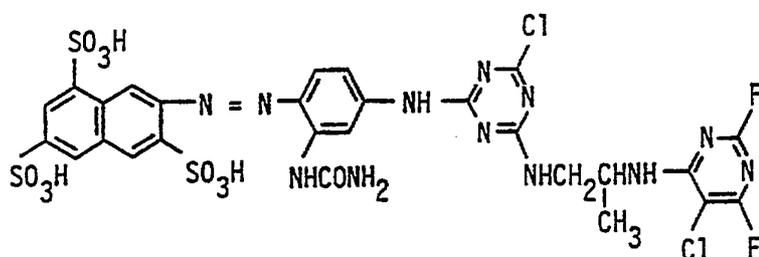
20 c) 39,8 Teile der Verbindung (B) als 30%ige Paste werden in 300 Teilen Wasser suspendiert. Der pH der Mischung wird mit 1,0 Teilen 10%iger Natronlauge auf 9,0 gestellt. Bei 20–25° werden dann während einer Stunde gleichmäßig 1,0 Teile 5-Chlor-2, 4, 6-trifluorpyrimidin zugetropft, dabei wird der pH mit 11 Teilen 10%iger Natronlauge bei 9,0 gehalten. Die resultierende trübe Lösung wird klärfiltriert, anschließend wird der Farbstoff mit 70 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Es resultiert der Farbstoff der Formel,



40 der auf Baumwolle orange Färbungen ergibt. Die nach üblichen Methoden erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle, insbesondere auch in Kombination mit Naphthol AS-Farbstoffen, zeigen gute Nassechtheiten und sehr gute Lichtechtheit, insbesondere hohe Nasslichtechtheit, und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

Beispiel 2

45 Werden in Stufe b) von Beispiel 1 anstelle von 4 Teilen 1, 3-Diamino-2-propanol 3,3 Teile 1, 2-Diaminopropan eingesetzt und wird die Reaktionstemperatur innerhalb von einer Stunde auf 48–50° angehoben, so wird bei sonst gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 1 angegeben der Farbstoff der Formel



60 erhalten, der Baumwolle in orangen Tönen färbt. Diese Färbungen und Drucke auf Baumwolle zeigen gute Nassechtheitseigenschaften und sehr gute Lichtechtheit, insbesondere Nasslichtechtheit. Zudem sind sie beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiele 3–41

5 Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, deren Symbole in der folgenden Tabelle angeführt sind. Für diese Tabellenbeispiele der Formel I bedeutet R₃ in allen Fällen Wasserstoff.

In der Brücke –W– ist das mit *gekennzeichnete N-Atom an ein C-Atom des Triazinringes gebunden.

10 Mit den Verbindungen der Beispiele 3–41 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, insbesondere Baumwollsubstrate, nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren in gelben bis orangen Tönen gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle, insbesondere auch die in Kombination mit Naphthol AS-Farbstoffen erhaltenen Drucke, sind gut nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen, sie zeigen hohe Lichtechtheit und insbesondere hohe Nasslichtechtheit.

In der letzten Kolonne der Tabelle ist für jedes Beispiel der Farbton der Baumwollfärbung angegeben, wobei

15 a gelb
b gelb-orange und
c orange bedeuten.

20

25

30

35

40

45

50

55

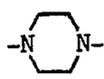
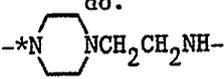
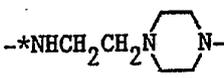
60

65

Tabelle

5	Bsp. Nr.	Azogruppe in Stellung	SO ₃ H in Stellung	R ₁	R ₂	-W-	Farbton auf Baumwolle
10	3	1	3	H	-NHCONH ₂	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃	c
15	4	2	4	H	do.	do.	c
	5	2	3	H	H	do.	a
	6	1	3	H	H	do.	a
20	7	2	3	H	-NHCOCH ₃	do.	b
	8	1	3	H	do.	do.	b
	9	2	3	H	CH ₃	do.	a
25	10	2	3	OCH ₃	H	do.	a
	11	2	4	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	c
30	12	1	3	H	do.	do.	c
	13	2	3	H	CH ₃	do.	a
	14	2	4	H	do.	do.	a
35	15	1	3	H	do.	do.	a
	16	2	3	H	H	do.	a
	17	2	3	CH ₃	CH ₃	do.	a
40	18	2	4	OCH ₃	H	do.	a
	19	2	3	H	-NHCOCH ₃	do.	b
	20	1	3	H	do.	do.	b
45	21	2	3	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	c
	22	2	4	H	do.	do.	c
	23	1	3	H	do.	do.	c
50	24	2	3	H	CH ₃	do.	a
	25	2	3	H	H	do.	a
	26	2	4	H	H	do.	a
55	27	2	3	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	c
60							
65							

Tabelle (Fortsetzung)

5	Bsp. Nr.	Azogruppe in Stellung	SO ₃ H in Stellung	R ₁	R ₂	-W-	Farbton auf Baumwolle
10	28	2	3	H	-NHCONH ₂		c
15	29	1	3	H	do.	do.	c
	30	2	4	H	CH ₃	do.	a
	31	2	3	H	do.	do.	a
20	32	2	3	H	-NHCOCH ₃	do.	b
	33	2	3	H	H	do.	a
	34	1	3	H	H	do.	a
25	35	2	3	H	-NHCONH ₂		c
	36	2	3	H	-NHCOCH ₃	do.	b
30	37	2	4	H	do.	do.	b
	38	1	3	H	do.	do.	b
	39	2	3	H	H	do.	a
35	40	2	4	H	CH ₃	do.	a
	41	2	4	H	H		a

Gemäss der vorstehend beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 41 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 Verbindungen illustriert.

Anwendungsbeispiel A (Ausziehmethode)

In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 2 und 15 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 40° 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 40° erfolgt in Abständen von 10 Minuten der Zusatz von insgesamt 6 Teilen Soda (kalziniert) und zwar in Portionen zu 0,2; 0,6; 1,2 und zuletzt 4 Teilen, wobei die Temperatur bei 40° gehalten wird. Man lässt dann während einer Stunde bei 40° weiterfärben.

Anschliessend wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt und 3 Minuten in fließendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fließendem heissem Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen eines handelsüblichen anionaktiven Tensids kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fließendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält jeweils eine orange Baumwollfärbung von guten Nassechtheiten, guter Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen und hoher Lichtechtheit, insbesondere hoher Nasslichtechtheit.

Anwendungsbeispiel B (Druck)

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

5	40	Teile	des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 2
	100	Teile	Harnstoff
	340	Teile	Wasser
10	500	Teile	einer 4%igen Natriumalginatverdickung
	20	Teile	Soda
	1000	Teile	insgesamt

15 wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.
 Das bedruckte Material wird getrocknet und anschliessend mit Dampf bei 105° während einer Minute fixiert. Das fixierte Baumwollmaterial wird dann heiss gespült, kochend gewaschen (analog der in Anwendungsbeispiel A beschriebenen Methode) und getrocknet. Der jeweils erhaltene orange Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten und ist beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

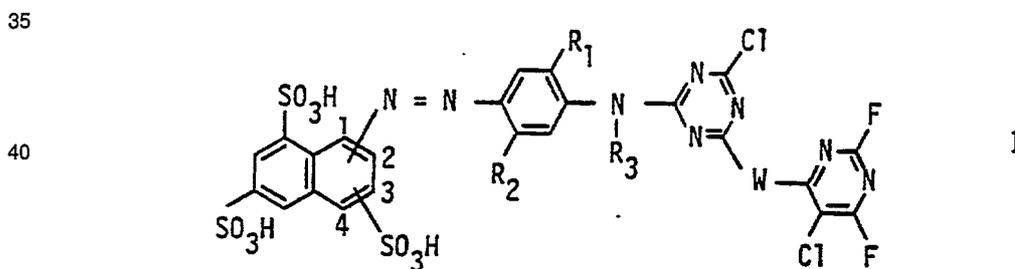
20 Anwendungsbeispiel C (Naphthol AS-Druck)

Eine aus den Bestandteilen gemäss Anwendungsbeispiel B hergestellte Druckpaste wird auf Baumwoll-Cretonne (laugiert), das vor dem Bedrucken mit Naphthol AS-Farbstoff eingefärbt wurde, angewendet. Das Bedrucken wird nach an sich bekannten Druckverfahren vorgenommen. Die so erhaltenen orangefarbenen Baumwolldrucke haben bemerkenswert gute Lichtechtheitseigenschaften.

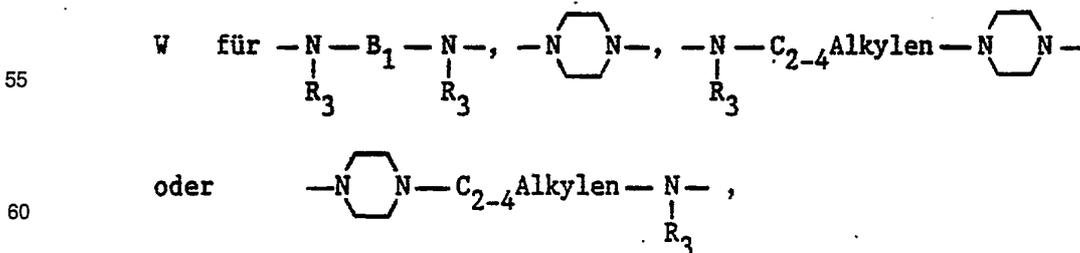
Auf analoge Weise wie in den Anwendungsbeispielen A bis C angeführt kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele oder mit Gemischen der Farbstoffe aus den Beispielen 1-41 gefärbt oder bedruckt werden.

30 **Patentansprüche**

1. Verbindungen, die der Formel I



entsprechen und als freie Säure oder in Salzform vorliegen, worin die Azogruppe in 1- oder 2-Stellung und die Sulfogruppe in 3- oder 4-Stellung des Naphthylrestes gebunden sind,
 R₁ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy und
 R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOC₁₋₄Alkyl oder -NHCONH₂ bedeuten,



65 B₁ für C₂₋₆Alkylen, für eine C₂₋₆Alkylenkette, die durch -O- oder -NR₃- unterbrochen ist, oder für monohydroxy- oder dihydroxy-substituiertes C₃₋₆Alkylen stehen, und

jedes R₃, unabhängig voneinander, Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyano, -SO₃H, -OSO₃H oder -COOH substituiertes C₁₋₄Alkyl bedeutet.

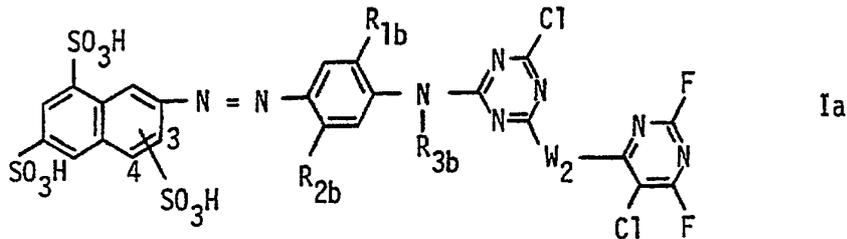
2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin die Azogruppe in 2-Stellung des Naphthylrestes gebunden ist.

5 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, worin

R₁ für Wasserstoff oder Methoxy,

R₂ für Wasserstoff, Methyl, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂, und jedes R₃, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder 2-Hydroxyäthyl stehen.

10 4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, die der Formel Ia

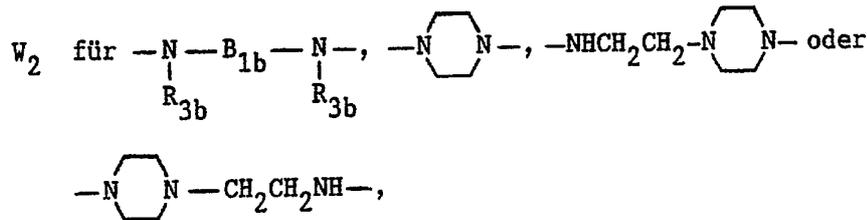


20 entsprechen und als freie Säure oder in Salzform vorliegen, worin die Sulfogruppe in 3- oder 4-Stellung des Naphthylrestes gebunden ist,

R_{1b} für Wasserstoff oder Methoxy,

R_{2b} für Wasserstoff, Methyl, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂,

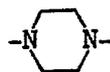
25



B_{1b} für -C₂₋₃Alkylen- oder monohydroxysubstituiertes -C₃₋₄Alkylen-, und jedes R_{3b}, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder 2-Hydroxyäthyl stehen.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 4, worin jedes R_{3b} Wasserstoff bedeutet.

40 6. Verbindungen gemäss Anspruch 4 oder 5, worin W₂ für -NH-B_{1b}-NH- oder



45 steht und B_{1b} für -C₂₋₃Alkylen- oder monohydroxysubstituiertes -C₃₋₄Alkylen- bedeutet.

7. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 4-6, worin die Sulfogruppe sich in 3-Stellung des Naphthylrestes befindet,

R_{1b} für Wasserstoff,

R_{2b} für -NHCONH₂,

50 W₂ für -NH-B_{1b}-NH-, und

B_{1b} für -C₂₋₃Alkylen- oder monohydroxysubstituiertes -C₃₋₄Alkylen stehen.

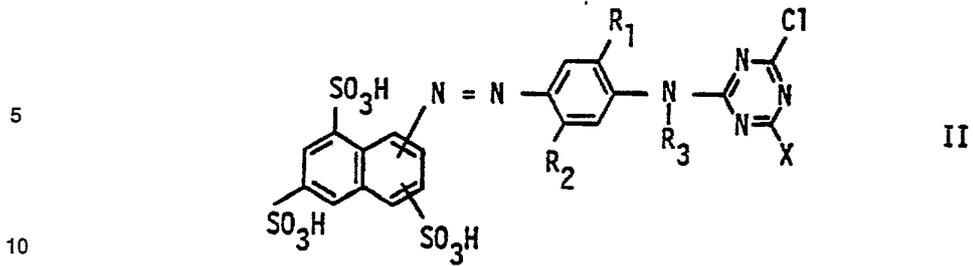
8. Gemische von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II

55

60

65



15 die als freie Säure oder in Salzform vorliegt,
 worin X für -W-H oder Chlor steht und R₁, R₂, R₃ und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
 im Falle von X = -W-H mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin, oder im Falle von X = Chlor mit einer Verbindung der Formel III



25 im Molverhältnis 1:1 umgesetzt.
 10. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von nicht-textilen hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 oder mit einem Gemisch von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 8 färbt oder bedruckt.

30

35

40

45

50

55

60

65