



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 463 A5

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 09 B 62/09

// D 06 P 1/382

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑲ Gesuchsnummer: 5820/84

⑦ Inhaber:  
Sandoz AG, Basel

⑳ Anmeldungsdatum: 07.12.1984

⑳ Priorität(en): 10.12.1983 DE 3344718

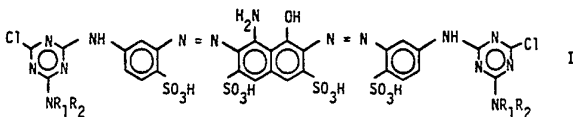
㉔ Patent erteilt: 14.11.1986

④ Patentschrift  
veröffentlicht: 14.11.1986

⑦ Erfinder:  
Von Tobel, Hans, Dr., Riehen

⑤ **Reaktive Disazoverbindungen.**

⑦ Die neuen Disazoverbindungen mit Monochlortriazingruppen entsprechen in Form der freien Säure der Formel I,

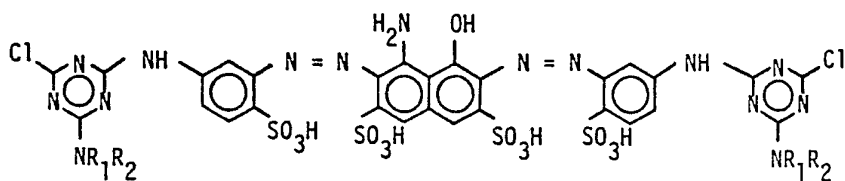


worin die beiden Reste -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> identisch sind;  
R<sub>1</sub> durch eine oder zwei Hydroxygruppen oder durch eine Gruppe -OR<sub>3</sub> substituiertes C<sub>2-4</sub>Alkyl,  
R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>2-4</sub>Hydroxyalkyl oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN und  
R<sub>3</sub> C<sub>1-4</sub>Alkyl oder C<sub>2-4</sub>Hydroxyalkyl  
bedeuten, mit der Massgabe, dass wenn R<sub>2</sub> für -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN steht,  
R<sub>1</sub> lediglich den Rest -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bedeuten kann.

Sie werden auf an sich übliche Weise durch Kupplung und gegebenenfalls Kondensationsreaktionen hergestellt. Die Verbindungen in Form ihrer wasserlöslichen Salze finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von textilen und nicht-textilen, hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten wie beispielsweise von Leder oder Textilmaterial, 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, welches bevorzugt nach dem Ausziehverfahren gefärbt wird.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen, die in Form der freien Säure der Formel I



I

entsprechen, worin die beiden Reste  $-NR_1R_2$  identisch sind;

$R_1$  durch eine oder zwei Hydroxygruppen oder durch eine Gruppe  $-OR_3$  substituiertes  $C_{2-4}$ Alkyl,

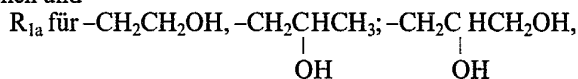
$R_2$  Wasserstoff,  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl oder  $-CH_2CH_2CN$  und

$R_3$   $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl bedeuten, mit der Massgabe, dass wenn  $R_2$  für  $-CH_2CH_2CN$  steht,  $R_1$  lediglich den Rest  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$  bedeuten kann, und deren Salze.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin beide Gruppen  $-NR_1R_2$  für  $-NR_{1a}R_{2a}$  oder  $-N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$



stehen und



$-CH\underset{\substack{| \\ CH_2OH}}{CH_2}OH$  oder  $-(CH_2)_2$  oder  $-OR_{3a}$ ;  $R_{2a}$  für Wasserstoff

oder  $-CH_2CH_2OH$  und  $R_{3a}$  für Methyl oder  $-CH_2CH_2OH$  stehen.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin beide Gruppen  $-NR_1R_2$  für  $-NHR_{1b}$  oder  $-N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

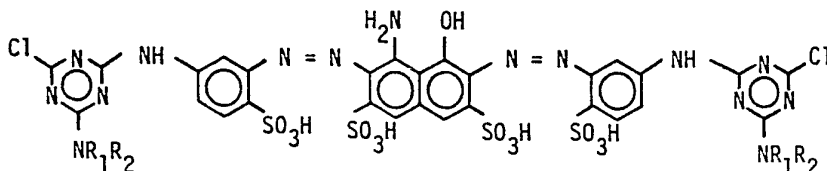


stehen und  $R_{1b}$   $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}CH_2OH$  oder

$-CH\underset{\substack{| \\ CH_2OH}}{CH_2}OH$  bedeutet.

4. Die Verbindung gemäss Anspruch 1, worin beide Gruppen  $-NR_1R_2$  für  $-NHCH_2CH_2OH$  stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure beidseitig mit dem Diazoniumsalz eines Amins der Formel IIa,



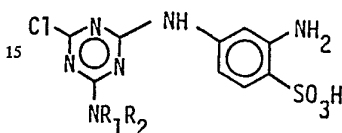
IIa

worin die beiden Reste  $-NR_1R_2$  identisch sind;

$R_1$  durch eine oder zwei Hydroxygruppen oder durch eine Gruppe  $-OR_3$  substituiertes  $C_{2-4}$ Alkyl,

$R_2$  Wasserstoff,  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl oder  $-CH_2CH_2CN$  und

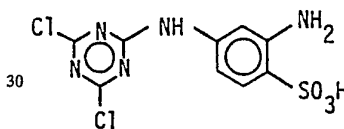
$R_3$   $C_{1-4}$ Alkyl oder  $C_{2-4}$ Hydroxyalkyl bedeuten, mit der Massgabe, dass wenn  $R_2$  für  $-CH_2CH_2CN$  steht,



IIa

20 worin  $R_1$  und  $R_2$  wie in Anspruch 1 definiert sind, umsetzt, wobei für beide Umsetzungen identische Amine der Formel IIa verwendet werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure beidseitig mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel IIb



IIb

umsetzt und das erhaltene Kupplungsprodukt mit jeweils einer definitionsgemäss identischen Verbindung  $HNR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  wie in Anspruch 1 definiert sind, kondensiert.

7. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von nicht-textilen, hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Verbindung der Formel I, definiert in Anspruch 1, oder mit Gemischen davon färbt oder bedruckt.

Es werden Disazoverbindungen mit Monochlortriazin-  
gruppen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verfahren zum  
Färben oder Bedrucken von textilen und nicht-textilen,  
hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Sub-  
straten unter Verwendung dieser Verbindungen als Reaktiv-  
farbstoffe beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I,

$R_1$  lediglich den Rest  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$  bedeuten kann, und deren Salze.

In einer hydroxysubstituierten Alkylgruppe ist das  $C_1$ -Atom als Träger einer Hydroxygruppe ausgeschlossen; ebenso ist es nicht möglich, dass sich am selben C-Atom zwei Hydroxygruppen befinden.

Ein substituiertes  $C_{2-4}$ Alkylrest kann geradkettig oder

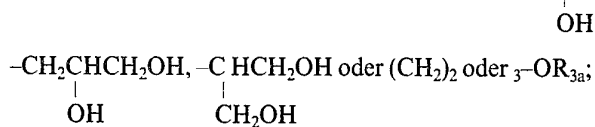
verzweigt sein; ein monohydroxy-substituierter Alkylrest für die Reste  $R_1$  bis  $R_3$  enthält bevorzugt 2 oder 3 C-Atome, insbesondere bevorzugt 2 C-Atome. Ein dihydroxy-substituierter Alkylrest für  $R_1$  enthält bevorzugt 3 C-Atome.

Eine durch den Rest  $-OR_3$  substituierte Alkylgruppe ist bevorzugt linear; vorzugsweise ist es eine  $C_2$  Alkylgruppe mit endständigem Rest  $-OR_3$ .

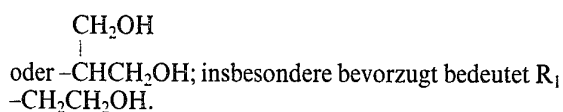
$R_3$  als Alkyl steht bevorzugt für Methyl oder Äthyl, insbesondere für Methyl.

$R_3$  steht bevorzugt für  $R_{3a}$  als Methyl oder  $-CH_2CH_2OH$ .

$R_1$  bedeutet bevorzugt  $R_{1a}$  als  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2CH(OH)CH_3$ ;

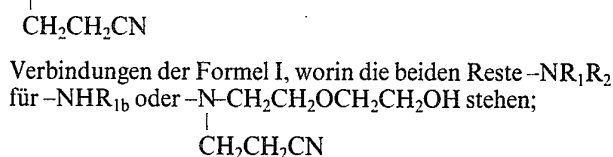


weiter bevorzugt  $R_{1b}$  als  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2CH(OH)CH_2OH$



$R_2$  steht bevorzugt für  $R_{2a}$  als Wasserstoff oder  $-CH_2CH_2OH$ ; insbesondere bevorzugt bedeutet  $R_2$  Wasserstoff.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin die beiden Reste  $-NR_1R_2$  für  $-NR_{1a}R_{2a}$  oder  $-N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$  stehen; weiter bevorzugt sind



insbesondere bevorzugt ist die Verbindung der Formel I, worin die beiden Reste  $-NR_1R_2$  für  $-NHCH_2CH_2OH$  stehen.

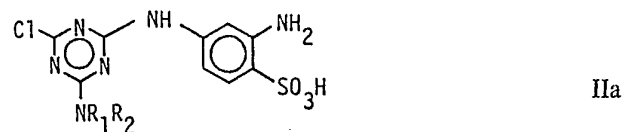
Liegen die Verbindungen der Formel I in Salzform vor, so stellt die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht chromophores Kation handeln vorausgesetzt, für die entsprechenden Salze ist die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllt. In einer Verbindung der Formel I können die Kationen der Sulfogruppen 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.

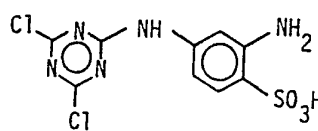
Die Verbindungen der Formel I werden hergestellt, indem man 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure beidseitig entweder

a) mit dem Diazoniumsalz eines Amins der Formel IIa,



worin  $R_1$  und  $R_2$  wie oben definiert sind, umgesetzt, wobei für beide Umsetzungen identische Amine der Formel IIa verwendet werden, oder

b) mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel IIb



IIb

umsetzt und das erhaltene Kupplungsprodukt mit jeweils einer definitionsgemäss identischen Verbindung  $HNR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  wie oben definiert sind, kondensiert.

Vorzugsweise wird nach dem Verfahren gemäss a) vorgegangen.

Die Diazotierung eines Amins der Formel IIa bzw. IIb und die beidseitige Kupplung mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden nach an sich bekannten Methoden vorgenommen. Für die beidseitige Kupplung wird das Reaktionsgemisch zunächst sauer (auf pH von etwa 4), dann nach beendeter Umsetzung schwach alkalisch gestellt (auf pH ca. 7-8). Beide Kupplungsschritte können vorteilhaft als Eintopfverfahren durchgeführt werden, eine Zwischenisolierung des sauren Kupplungsproduktes ist nicht erforderlich. Die Ausbeute an Endkupplungsprodukt ist für das Eintopfverfahren praktisch quantitativ.

Auch die Kondensationsreaktion zur nachträglichen Einführung des Restes  $-NR_1R_2$  in das Kupplungsprodukt wird analog zu an sich bekannter Methode durchgeführt.

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 abgeschieden, abfiltriert und im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet werden.

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 Verbindungen der Formel II sind bekannt oder sie können analog zu an sich bekannten Verfahren durch stufenweisen Ersatz der Chloratome in Cyanurchlorid durch Kondensation einerseits mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, andererseits mit der Verbindung  $HNR_1R_2$  erhalten werden.

Die Verbindungen  $HNR_1R_2$  sind bekannt oder können in Analogie zu an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von textilen und 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.

Die Farbstoffe der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färb- und Druckverfahren eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Ausziehverfahren angewendet. Es ist ein besonderer Vorteil dieser Farbstoffe, dass sie in einem Färbtemperaturbereich von 80° bis 100°C ohne wesentliche Einbusse an Farbausbeute eingesetzt werden können; bei 80°C ist die Farbausbeute in der Regel fast ebenso gut wie bei 100°C.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe können als Einzel-farbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen der gleichen Klasse, die vergleichbare Eigenschaften besitzen, bei-

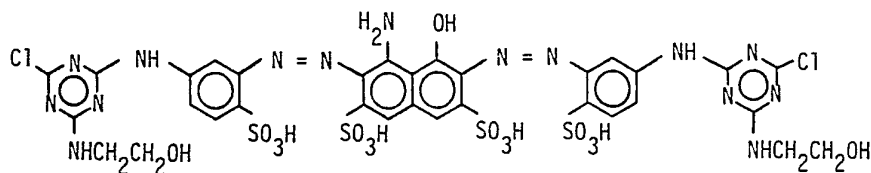
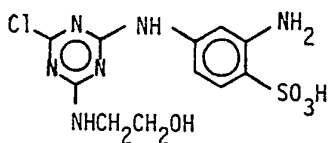
spielsweise bezüglich Echtheiten, Ausziehvermögen usw., verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebenso gute Echtheiten wie die Färbungen mit einem Einzelfarbstoff.

Aufgrund ihres hohen Aufbauvermögens zeigen die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel I hohe Auszieh- und Fixierwerte, der nicht fixierte Farbstoffanteil ist leicht auswaschbar. Die erhaltenen Färbungen haben ein gutes Echtheitsniveau, insbesondere betreffend Licht- und allgemeine Nassechtheiten wie Wasch-, Wasser-, Meerwasser- und Schweissechtheit. Sie sind auch beständig gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche oder perborathaltigen Waschmitteln.

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

#### Beispiel 1

180,25 Teile (= 0,5 Mol) der Verbindung der Formel III,



und färbt Cellulosefasern in marineblauen Tönen. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

#### Beispiele 2–13

Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem entsprechende Ausgangsverbindungen der Formel III eingesetzt werden. Die resultierenden Farbstoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Mit den Farbstoffen der Beispiele 2–13 können Cellulosefasern nach üblichem Ausziehverfahren gefärbt werden. Die erhaltenen Färbungen sind für alle Beispiele marineblau und zeigen gute Licht- und Nassechtheiten wie auch Stabilität gegenüber oxidativen Einflüssen.

#### Tabelle

Beispiel Nr.	$-NR_1R_2$
2	$-NHCH_2CH_2CH_2OH$
3	$-N(CH_2CH_2OH)_2$
4	$-NHCH_2CH(OH)CH_2OH$
5	$-NHCH(OH)CH_2OH$
6	$-NCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
	$-CH_2CH_2CN$

hergestellt nach bekannten Methoden durch Kondensation von Cyanurchlorid mit einer entsprechenden Menge an 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure und Äthanolamin, werden in 1500 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst und mit 35 Teilen Natriumnitrit versetzt. Die auf 5° gekühlte Lösung wird unter Rühren zu einer Mischung von 400 Teilen Wasser, 120 Teilen konz. Salzsäure und 500 Teilen Eis getropft. Nach zwei Stunden wird ein eventuell vorhandener Überschuss an salpetriger Säure mit wenig Amidosulfonsäure zerstört.

Zu diesem Diazogemisch streut man 76 Teile (= 0,25 Mol minus 5%) 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und stellt durch Zutropfen von 50%-iger Natriumacetatlösung den pH auf 4,2–4,4 ein, der durch Zugabe von weiterer Natriumacetatlösung während der Reaktion konstant gehalten wird. Man lässt bei 5° solange reagieren, bis der pH des Reaktionsgemisches auch ohne Zusatz von Natriumacetat unverändert bleibt.

Anschließend tropft man 30%-ige Natronlauge bis zum pH von 7,5–8,0 zu. Sobald kein Alkali mehr verbraucht wird, ist die Reaktion beendet. Man streut nun so viel Kochsalz ein, bis der gebildete Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Er wird abfiltriert und im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Farbstoff entspricht der Formel

7	$-NHCH_2CH_2CH_2OCH_3$
8	$-NHCH_2CH(OH)CH_3$
9	$-NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
10	$-NCH_2C(OH)HCH_3$
11	$-NHCH_2CH_2OCH_3$
12	$-NHCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
13	$-NHCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$

Gemäss der vorstehend beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 13 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.

#### Färbvorschrift A

Einem Färbbad bestehend aus 1000 Teilen Wasser, 20 Teilen Glaubersalz (kalziniert), 2,5 Teilen Soda (kalziniert)

und 1 Teil 1-nitrobenzol-3- sulfonsaurem Natrium werden 50 Teile mercerisierte Baumwolle zugefügt. Das Bad wird auf 40° erwärmt, dann werden 2,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugesetzt. Innert 45 Minuten wird das Bad auf 98° erhitzt; dabei werden zweimal nach jeweils 15 Minuten 20 Teile Glaubersalz (kalziniert) zugesetzt. Am Ende der 45 Minuten werden dann noch 7,5 Teile Soda (kalziniert) zugefügt. Anschliessend wird 45 bis 60 Minuten lang kochend weitergefärbt, dann wird heiss gespült und das gefärbte Material während 20 Minuten in 500 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Natriumlaurylsulfonat kochend geseift. Nach gründlichem Spülen und Trocknen erhält man eine gut licht- und nassechte Baumwollfärbung von marineblauer Tönung.

Werden in der Färbvorschrift A anstelle des Einzelfarbstoffes 2,5 Teile des Farbstoffgemisches bestehend aus 93,23 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 6,77 Teilen des Farbstoffes C.I. Reactive Red 55 verwendet, so wird eine marineblaue Färbung mit Rotstich erhalten, die gute Echtheiten aufweist.

#### Färbvorschrift B

0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 werden in 300 Teilen Wasser gelöst. Dem Färbebad werden 10 Teile Baumwollgewebe zugegeben, die Temperatur wird innerhalb von 10 Minuten auf 80° gestellt. 30 Minuten nach der Zugabe von 15 Teilen Glaubersalz (kalziniert) werden dem Färbebad 3 Teile Soda (kalziniert) zugesetzt. Man lässt während einer Stunde bei 80° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material zuerst kalt, dann heiss gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt geseift. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine marineblaue Färbung von guten Echtheiten.

Werden in der Färbvorschrift B anstelle des Einzelfarbstoffes 0,5 Teile des Farbstoffgemisches bestehend aus 93,23 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 6,77 Teilen des Farbstoffes C.I. Reactive Red 55 verwendet, so resultiert eine rotstichig marineblaue Baumwollfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe gemäss den Beispielen 20 2–13 oder Gemische der Farbstoffe aus den Beispielen 1–13 zum Färben von Baumwolle verwendet werden, wobei marineblaue Färbungen erhalten werden.