



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 684 482 A5

51 Int. Cl.⁵: C 09 B 62/01
C 09 B 62/03
C 09 B 33/10
C 07 C 309/43

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

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 3857/92

73 Inhaber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 17.12.1992

30 Priorität(en): 20.12.1991 DE 4142243

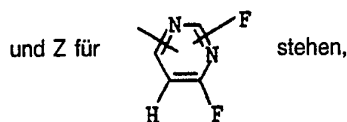
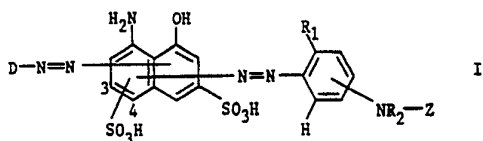
24 Patent erteilt: 30.09.1994

45 Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1994

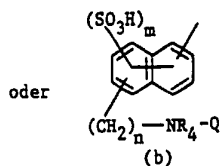
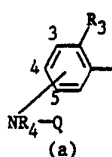
72 Erfinder:
Gisler, Markus, Dr., Rheinfelden
Wald, Roland, Huningue (FR)

54 Disazo-Reaktivfarbstoffe.

57 Faserreaktive Disazoverbindungen entsprechen der Formel I,



worin D für einen Rest (a) oder (b)

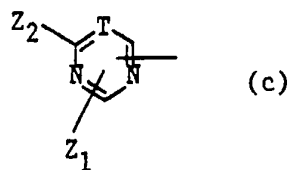


und die übrigen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, und liegen als freie Säure oder in Salzform vor. Sie finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, insbesondere von Leder oder von Fasermaterial, das aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden oder aus natürlicher oder regenerierter Cellulose besteht oder diese enthält. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Allgemeinechtheiten, wie gute Lichtechtheit, gute Nassechtheiten und Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen.



Mehr bevorzugt bedeutet Q als heterocyclische Reaktivgruppe einen Rest der Formel (c)

5



10

worin T für $\begin{matrix} Y_c \\ | \\ =C- \end{matrix}$ oder =N- ,

15

Y_c für H, F, Cl, -CN, -CHO, -SR₅, -SOR₅, -SO₂R₅ oder -SO₂F,
 Z_1 für H, F, Cl, Br, -NR₆R₇ oder -OR₅,

20

Z_2 für F, Cl Br oder A^\ominus ,

25

A^\ominus für ein nicht-chromophores Anion,
 R_5 für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Hydroxyalkyl, Phenyl oder durch Carboxy oder Sulfo monosubstituier-
 tes Phenyl,

30

jedes R₆ und R₇, unabhängig voneinander, für Wasserstoff; C₁₋₄Alkyl, C₂₋₄Hydroxyalkyl, Phenyl oder
 durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes Phenyl; Phenyl (C₁₋₃alkyl) oder
 Phenyl (C₁₋₃alkyl), dessen Phenylring durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiert

ist; -(CH₂)_t-SO₂-X, -CH₂CH₂-O-(CH₂)_t-SO₂-X oder , worin

35

t für 2 oder 3,
 X für -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂-Y, und
 Y für Hydroxy oder eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe, wie beispielsweise
 -OSO₃H, Cl, Br, -OPO₃H₂, -SSO₃H, -OCOCH₃, -OCOC₆H₅ oder -OSO₂CH₃ stehen, oder
 -NR₆R₇ für einen Piperidin-, Piperazin-, N-Methylpiperazin- oder Morpholinring und
 R₈ für Hydroxy, -NH₂, Methoxy oder Äthoxy stehen.

40

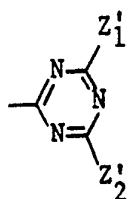
Vorzugsweise ist A^\ominus ein Chlorid-, Acetat- oder Methylsulfation.
 Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe steht bevorzugt für -OSO₃H, Cl oder
 -SSO₃H; insbesondere bevorzugt für -OSO₃H.

45

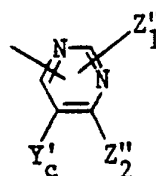
X bedeutet bevorzugt X_a als -CH=CH₂, -CH₂CH₂OH oder -CH₂CH₂OSO₃H; mehr bevorzugt X_b als
 -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂OSO₃H; insbesondere X_c als -CH₂CH₂OSO₃H.

Der Rest (c) steht bevorzugt für einen Rest (c₁) oder (c₂),

50



(c₁)



(c₂)

55

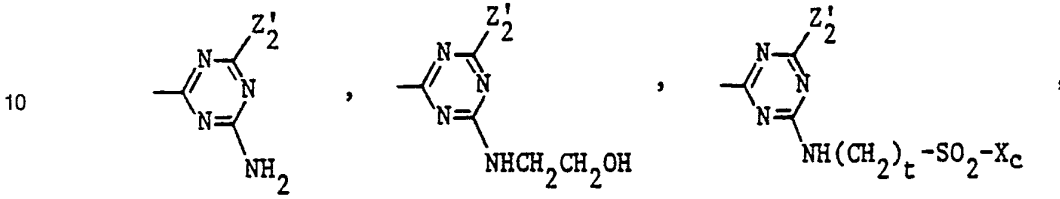
worin
 Z_1' für Cl, -OC₁₋₂Alkyl oder -NR_{6a}R_{7a},
 jedes R_{6a} und R_{7a}, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, Phenyl
 oder durch Methyl, Methoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes Phenyl, -(CH₂)_t-SO₂-X_a oder
 -CH₂CH₂-O(CH₂)_t-SO₂-X_a, oder
 -NR_{6a}R_{7a} für einen Piperidin- oder Morpholinring,
 Z_2' für F oder Cl,

65

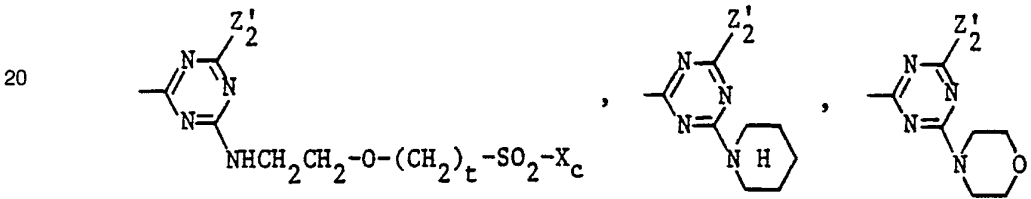
Y_c' für Wasserstoff, Cl, -CN, -CHO oder -SO₂CH₃,
 Z₁' für Wasserstoff, F oder Cl und
 Z₂' für F oder Cl stehen.

Speziell zu erwähnen als Rest (c₁) oder (c₂) sind die folgenden Reste:

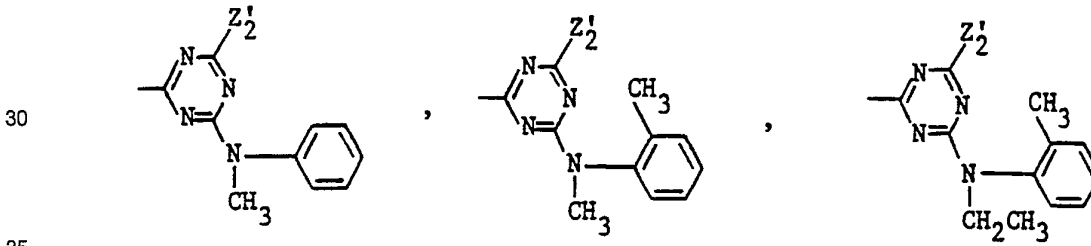
5



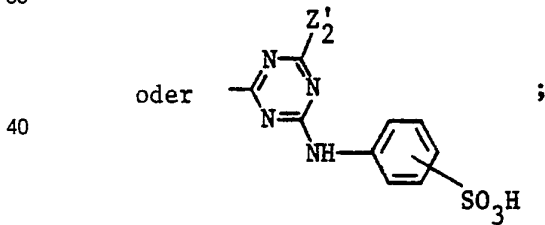
15



25

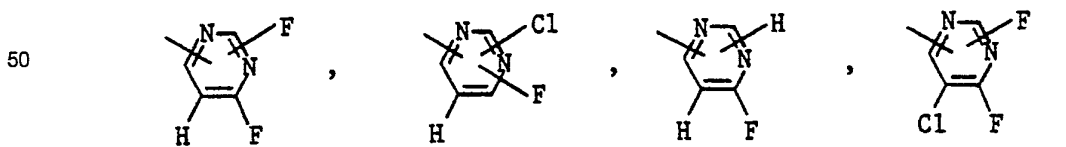


35

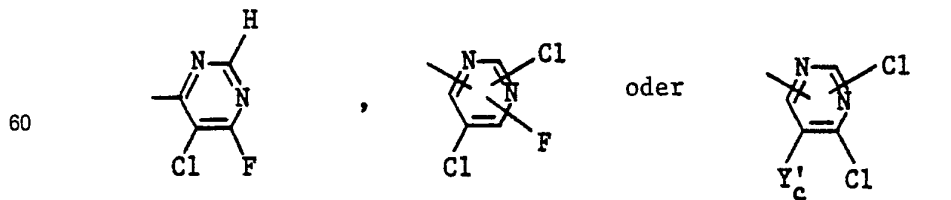


45

worin Z₂', t und X_c wie oben definiert sind, oder



55



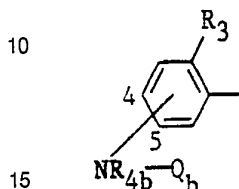
65

worin Y_c' wie oben definiert ist.

Weiter bevorzugt stehen (c₁) für den Rest (c₁') als Rest (c₁), worin Z₁' Cl oder -NR_{6a}R_{7a} bedeutet; und (c₂) für den Rest (c₂') als Rest (c₂), worin Y_c' Wasserstoff, Cl oder -CN und Z₁' F oder Cl bedeuten.

Q steht bevorzugt für Q_a als Rest (c), -COCHY₂-CH₂Y₁ oder -COCY₂=CH₂; mehr bevorzugt für Q_b als Rest (c₁) oder (c₂); noch mehr bevorzugt für Q_c als Rest (c₁') oder (c₂')¹; insbesondere bevorzugt für Q_d als Rest (c₂')².

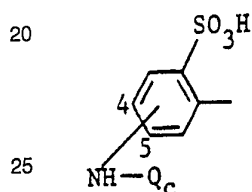
Der Rest (a) bedeutet bevorzugt den Rest (a₁),



worin -NR_{4b}-Q_b sich in Stellung 4 oder 5 befindet;

(a₁)

mehr bevorzugt den Rest (a₂),

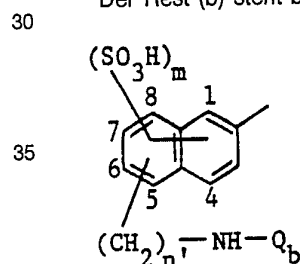


worin -NH-Q_c sich in Stellung 4 oder 5 befindet;

(a₂)

insbesondere den Rest (a₃) als Rest (a₂), worin Q_c für Q_d steht.

Der Rest (b) steht bevorzugt für (b₁),



worin n' für 0 oder 1 steht;

(b₁)

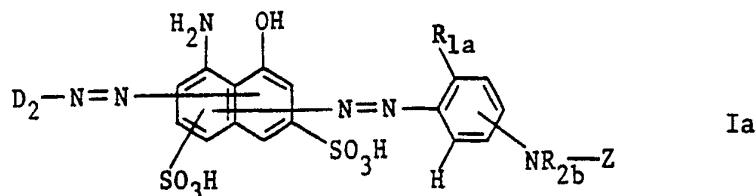
mehr bevorzugt für (b₂) als Rest (b₁), worin Q_b für Q_c steht und die Positionen wie folgt sind:

- 45
- (i) n' = 1, -CH₂-NH-Q_c in Stellung 5; m = 1 und die Sulfogruppe in Stellung 1;
 - (ii) n' = 1, -CH₂-NH-Q_c in Stellung 5, m = 2 mit den Sulfogruppen in den Stellungen 1 und 7;
 - (iii) n' = 0, -NH-Q_c in Stellung 6, m = 2 mit den Sulfogruppen in den Stellungen 4 und 8;

insbesondere bevorzugt für (b₃) als Rest (b₂), worin Q_c für Q_d steht.

D bedeutet bevorzugt D₁ als Rest (a₁) oder (b₁); mehr bevorzugt D₂ als Rest (a₂) oder (b₃); noch mehr bevorzugt D₃ als Rest (a₂); insbesondere D₄ als Rest (a₃).

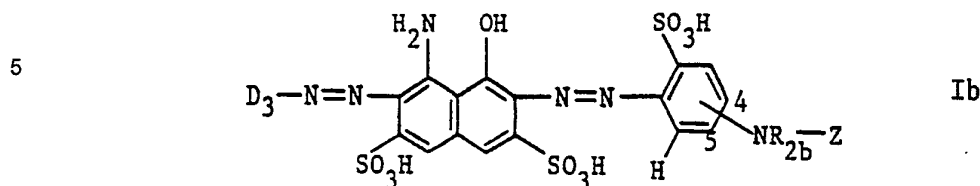
50 Bevorzugte Verbindungen der Formel I entsprechen der Formel Ia



und deren Salzen, worin die Azogruppen sich jeweils in den ortho-Positionen zur Amino- und Hydroxygruppe des Disulfonaphthylrestes befinden und D₂, R_{1a}, R_{2b} und Z wie oben definiert sind.

65

Mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ib



10 und deren Salze, worin D₃, R_{2b} und Z wie oben definiert sind, und worin -NR_{2b}-Z sich in Position 4 oder 5 befindet.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ib, worin

- 15 (1) R_{2b} Wasserstoff bedeutet;
 (2) solche von (1), worin der Rest -NH-Z in 5-Stellung steht;
 (3) solche von (1) oder (2), worin D₃ für D₄ steht.

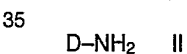
20 Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores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

25 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.

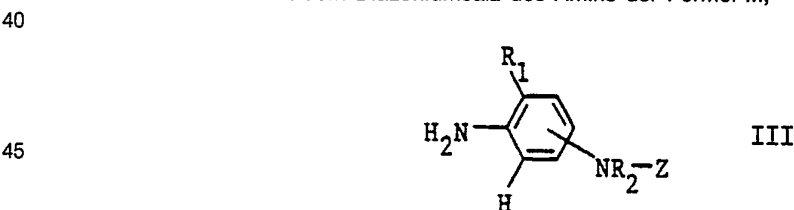
30 Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- oder -4,6-disulfonsäure beidseitig kuppelt und zwar

- einerseits mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel II,



worin D wie oben definiert ist,

- und andererseits mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel III,



worin R₁, R₂ und Z wie oben definiert sind.

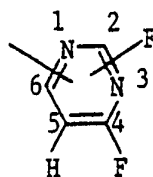
50 Beide Kupplungsreaktionen können nach an sich bekannter Methode ausgeführt werden. Vorzugsweise wird die Kupplung auf der NH₂-Seite zuerst durchgeführt unter Anwendung eines sauren Reaktionsmediums, bevorzugt bei pH 2-3, an welche sich die Kupplung auf der OH-Seite in neutralem bis schwach alkalischem Milieu, bevorzugt bei pH 7,5-9 anschließt.

55 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) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden.

60 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.

65

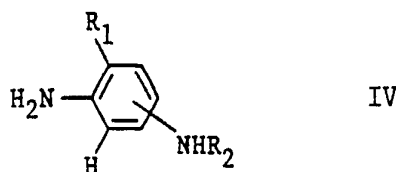
Der Rest Z der Formel



kann in zwei isomeren Formen vorliegen mit dem nicht fixierten Fluorsubstituenten entweder in Stellung 2 oder in Stellung 6 des Pyrimidinringes. Andere Pyrimidinreste, wie sie als Bedeutung von Q angeführt sind und welche nicht fixierte Substituenten tragen, können in analogen isomeren Formen vorkommen.

Im allgemeinen ist es bevorzugt, das erhaltene isomere Verbindungsgemisch als solches zu verwenden; eine Auftrennung in die einzelnen Isomeren ist nicht erforderlich, könnte aber, sofern erwünscht, nach an sich üblichen Methoden erfolgen.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III sind entweder bekannt oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden. Amine der Formel III werden beispielsweise durch Kondensation von Verbindungen der Formel IV,



worin R₁ und R₂ wie oben definiert sind, mit 2,4,6-Trifluoropyrimidin erhalten; diese Kondensation wird bei Temperaturen zwischen 0°–40°C, vorzugsweise 0°–20°C, und pH 6–9 durchgeführt.

Amine der Formel II werden analog zu obiger Verfahrensweise erhalten, indem man ein benzolisches oder naphthalinisches Diamin mit einer die Gruppe Q einführenden Verbindung entsprechend kondensiert.

Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von 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 Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren gefärbt, wobei ein Temperaturbereich von 30–80°C und insbesondere von 50–60°C angewendet wird.

Die Verbindungen gemäss der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit 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.

Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z.B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweisseechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

Insbesondere hervorzuheben ist die für diese Farbstoffklasse überraschende Resistenz der Färbungen gegenüber der sauren Hydrolyse. Beispielsweise zeigen die Färbungen bei Einwirkung von verdünnter Essigsäure nur geringes Anschmutzen von ungefärbtem Begleitgewebe.

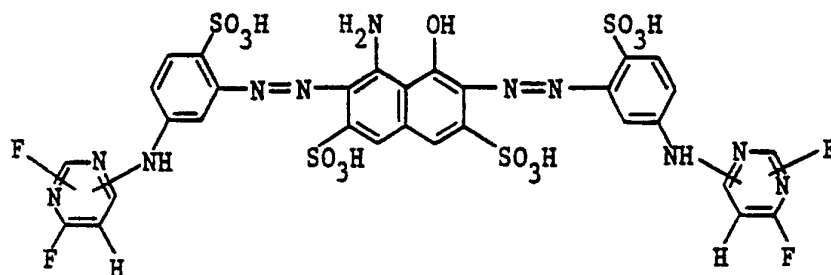
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichts- oder Volumteile und Prozente Gewichts- oder Volumprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

188 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 1700 Teilen Wasser suspendiert und durch Zusatz von 30%iger Natriumhydroxidlösung bei pH 7 gelöst. Bei diesem pH werden 140 Teile 2,4,6-Trifluorpy-

rimidin zugetropft. Nach dreistündiger Reaktion bei 0° wird das Umsetzungsprodukt auf übliche Weise mit Natriumnitrit diazotiert.

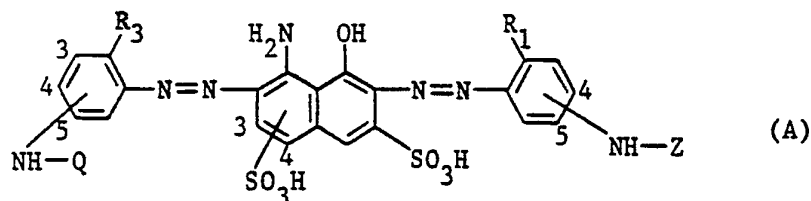
In die oben erhaltene Diazoniumsalzlösung werden 152 Teile feingemahlene 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure eingestreut. Der pH des Reaktionsgemisches wird zuerst durch Zugabe von Natriumacetatlösung innerhalb von zwei Stunden stufenweise auf 2,5, danach durch Zugabe von Natriumcarbonatlösung auf pH 7,5 erhöht. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und abfiltriert. Der Farbstoff wird bei 60° im Vakuum getrocknet; er hat die Formel (angeführt als freie Säure)



und färbt Baumwolle in tiefblauen Tönen. Diese Färbungen besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften wie Licht- und Nassechtheiten, und sind ausserdem beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiele 2-42

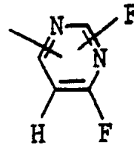
Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in der folgenden Tabelle aufgelistet sind. Die Farbstoffe entsprechen der Formel (A),



für welche in der Tabelle die Variablen angeführt sind. Im Falle, dass verschiedenartige Reste von Diazokomponenten vorliegen, d.h. wenn beispielsweise Q und Z verschiedene Bedeutung haben, müssen die Kupplungsreaktionen in aufeinanderfolgenden separaten Schritten vorgenommen werden, wobei eine äquimolare Menge jeder einzelnen Diazokomponente bei dem speziellen pH wie in Beispiel 1 beschrieben zur Anwendung gelangt.

In der Tabelle stehen Z für den Rest der Formel

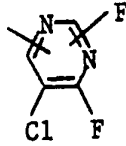
5



10 und Q für die Reste Q₁–Q₁₇ in folgender Bedeutung:

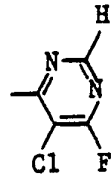
Q₁ als Rest Z;

15 Q₂ als



20

25 Q₃ als



30

35

40

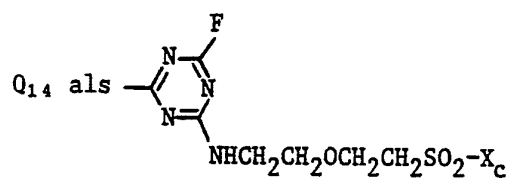
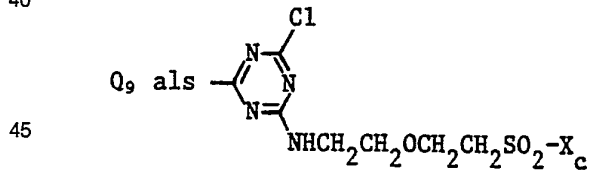
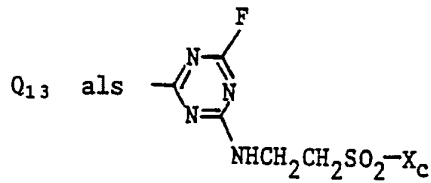
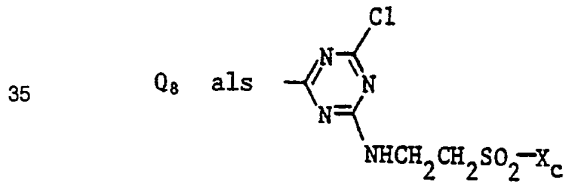
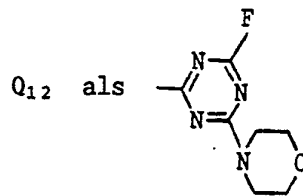
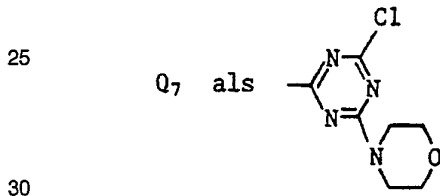
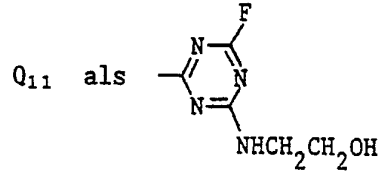
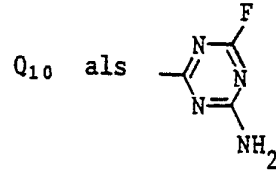
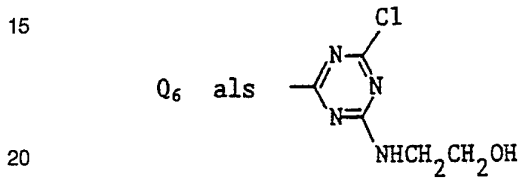
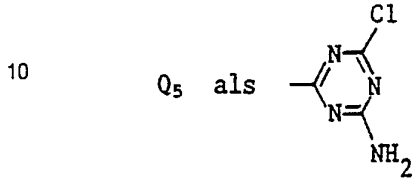
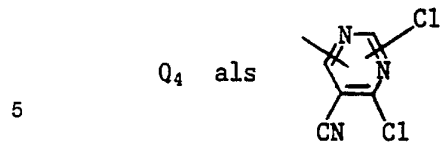
45

50

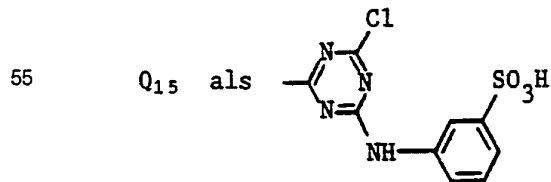
55

60

65

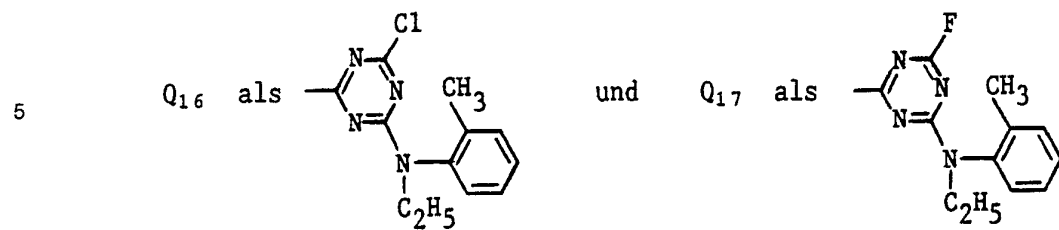


50 worin X_c für -CH₂CH₂OSO₃H steht;



60

65



15 Die Verbindungen der Beispiele 2-42 können auf Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen
oder diese enthalten, und insbesondere auf Textilmaterial aus Baumwolle angewendet werden, wobei
das übliche Ausziehverfahren oder an sich bekannte Druckverfahren zum Einsatz gelangen. Es werden
Färbungen und Drucke in tiefen marineblauen Tönen erhalten. Die Färbungen und Drucke auf Baum-
20 wolle zeigen gute Licht- und Nassechtheits-Eigenschaften und sind zudem beständig gegenüber oxidati-
ven Einflüssen.

25

30

35

40

45

50

55

60

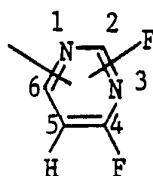
65

Tabelle
Verbindungen der Formel (A) – Beispiele 2–42

	Bsp.Nr.	Q	Stellung –NH–Q	R ₃	Stellung SO ₃ H	R ₁	Stellung –NH–Z
5	2	Q ₁	5	SO ₃ H	4	SO ₃ H	5
	3	Q ₁	5	SO ₃ H	3	COOH	5
	4	Q ₁	4	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
10	5	Q ₁	3	H	3	SO ₃ H	5
	6	Q ₁	5	SO ₃ H	4	SO ₃ H	4
	7	Q ₂	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
15	8	Q ₂	5	SO ₃ H	4	COOH	4
	9	Q ₃	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	10	Q ₃	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	4
20	11	Q ₃	3	H	4	SO ₃ H	5
	12	Q ₄	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	13	Q ₄	5	SO ₃ H	4	SO ₃ H	5
	14	Q ₅	4	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
25	15	Q ₅	5	SO ₃ H	4	COOH	4
	16	Q ₁₀	5	SO ₃ H	4	SO ₃ H	4
	17	Q ₁₀	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
30	18	Q ₆	3	H	3	SO ₃ H	5
	19	Q ₆	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	20	Q ₆	3	H	4	SO ₃ H	5
35	21	Q ₁₁	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	22	Q ₁₁	4	SO ₃ H	4	SO ₃ H	5
	23	Q ₇	3	H	3	SO ₃ H	5
	24	Q ₇	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
40	25	Q ₁₂	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	26	Q ₁₂	5	SO ₃ H	4	SO ₃ H	5
	27	Q ₈	3	H	3	COOH	5
45	28	Q ₈	5	SO ₃ H	3	COOH	5
	29	Q ₈	3	H	4	SO ₃ H	5
	30	Q ₁₃	3	H	3	SO ₃ H	5
50	31	Q ₁₃	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	32	Q ₉	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	33	Q ₉	5	SO ₃ H	3	COOH	5
	34	Q ₁₄	5	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
55	35	Q ₁₄	5	H	3	SO ₃ H	5
	36	Q ₁₅	4	H	3	SO ₃ H	5
	37	Q ₁₅	3	H	4	SO ₃ H	5
60	38	Q ₁₅	4	SO ₃ H	3	SO ₃ H	5
	39	Q ₁₆	3	H	3	SO ₃ H	5
	40	Q ₁₆	4	SO ₃ H	4	COOH	5
65	41	Q ₁₇	4	H	3	SO ₃ H	4
	42	Q ₁₇	5	SO ₃ H	3	COOH	4

Gemäss der in Beispiel 1 beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 42 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.

Wie in der Beschreibungseinleitung bereits erwähnt, stellen die Farbstoffe der Beispiele 1–42 bezüglich des Reaktivrestes Z der Formel



Isomerengemische dar; sie enthalten die Verbindung, in welcher der nicht fixierte Fluorsubstituent im Pyrimidinring sich in 2-Stellung befindet, neben der entsprechenden Verbindung, worin der Fluorsubstituent sich in 6-Stellung befindet, wobei letztere Verbindung normalerweise mengenmässig überwiegt. Analoges gilt für den Rest Q in der Bedeutung von Q₁, Q₂ oder Q₄.

Diese herstellungsbedingt anfallenden Isomerengemische können als solche in üblichen Färbe- und Druckverfahren eingesetzt werden. Die Isolierung einer einzelnen isomeren Verbindung ist dafür normalerweise nicht notwendig.

Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

Anwendungsvorschrift A

In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 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 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 Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fliessendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine tiefblaue Baumwollfärbung von sehr guten Echtheiten, die insbesondere hohe Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

Anwendungsvorschrift B

Einem Färbebad, das 10 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 40° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 40° werden 3 Teile Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird dann noch 45 Minuten lang bei 40° weitergefärbt.

Das gefärbte Material wird mit fliessendem kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine tiefblaue Baumwollfärbung erhalten, welche die für Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe der Beispiele 2–42 oder Farbstoffgemische der Beispiele 1–42 zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen tiefblauen Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften.

Anwendungsvorschrift C

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

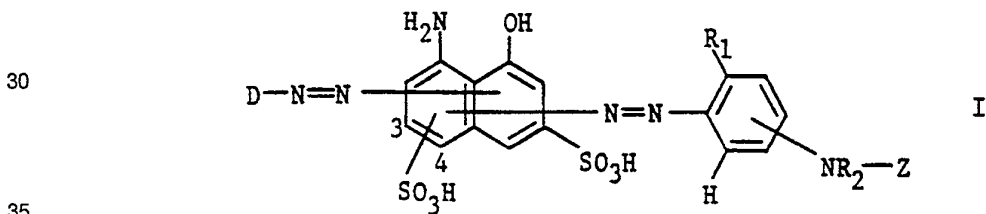
5	40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
	100	Teile Harnstoff
	350	Teile Wasser
10	500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
	10	Teile Natriumbicarbonat
	<u>1000</u>	Teile insgesamt

15 wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht. Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102–104° gedämpft und dann kalt und heiss gespült. Anschliessend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene marineblaue Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

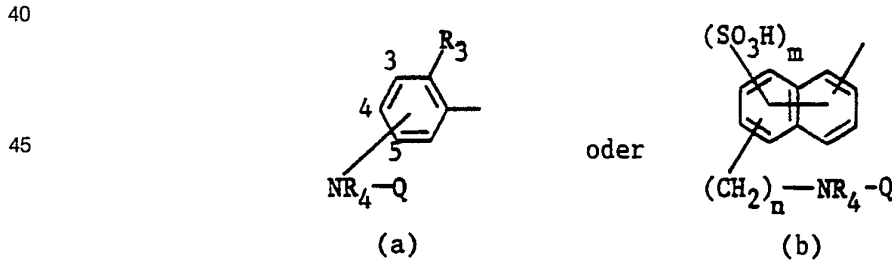
20 Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe der Beispiele 2–42 oder Farbstoffmischungen der Beispiele 1–42 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden tiefblaue Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Patentansprüche

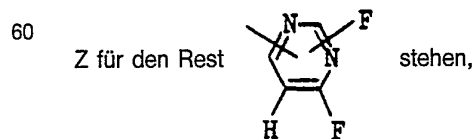
25 1. Verbindungen der Formel I



und deren Salze, worin
D für einen Rest (a) oder (b) steht,



55 jedes R_1 und R_3 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, $-COOH$ oder $-SO_3H$, jedes R_2 und R_4 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder C_{2-4} Hydroxyalkyl, und Q einen heterocyclischen Reaktivrest oder einen der folgenden Reste $-COCH_2Y_1$, $-COCY_2=CH_2$, oder $-COCH_2Y_1$ bedeuten, worin Y_1 für Chlor, Brom, $-OSO_3H$ oder $-SSO_3H$, und Y_2 für Wasserstoff, Chlor oder Brom stehen, m für 1 oder 2, n für 0, 1 oder 2, und



mit der Massgabe, dass die Azogruppen sich jeweils in ortho-Position zur Amino- und Hydroxygruppe des Disulfonaphthylrestes befinden.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Q als ein heterocyclischer Rest für einen Pyrimidin- oder Triazinrest steht, der einen labilen Halogensubstituenten trägt.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin D für einen Rest der Formel (a) steht.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1-3, worin R₁ für R_{1a} steht als -COOH oder -SO₃H, und R₃ für R_{3a} steht als Wasserstoff oder -SO₃H.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1-4, worin R₂ für R_{2a} und R₄ für R_{4a} stehen, wobei jedes R_{2a} und R_{4a}, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl bedeutet.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1-5, worin Q für Q_a steht als ein Rest (c),



20 als -COCHY₂-CH₂Y₁ oder -COCY₂=CH₂, worin Y₁ Chlor, Brom, -OSO₃H oder -SSO₃H, und Y₂ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeuten,

25 T für $\begin{matrix} Y_c \\ | \\ =C- \end{matrix}$ oder =N-,

Y_c für H, F, Cl, -CN, -CHO, -SR₅, -SOR₅, -SO₂R₅ oder -SO₂F,

Z₁ für H, F, Cl, Br, -NR₆R₇ oder -OR₅,

30 Z₂ für F, Cl, Br oder A[⊖], und

35 A[⊖] für ein nicht-chromophores Anion stehen, R₅ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Hydroxyalkyl, Phenyl oder durch Carboxy oder Sulfo monosubstituiertes Phenyl,

40 jedes R₆ und R₇, unabhängig voneinander, Wasserstoff; C₁₋₄Alkyl, C₂₋₄Hydroxyalkyl; Phenyl oder durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes Phenyl; Phenyl(C₁₋₃alkyl) oder Phenyl(C₁₋₃alkyl), dessen Phenylring durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiert ist; -(CH₂)_t-SO₂-X,

45 -CH₂CH₂-O-(CH₂)_t-SO₂-X oder , worin

t für 2 oder 3,

X für -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂-Y, und

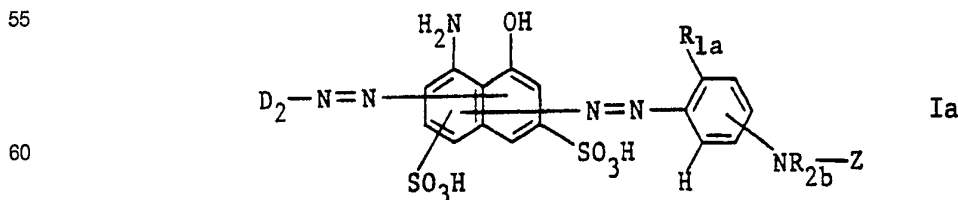
Y für Hydroxy oder eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe stehen,

oder

50 -NR₆R₇ einen Piperidin-, Piperazin-, N-Methylpiperazin- oder Morpholinring, und

R₈ Wasserstoff, -NH₂, Methoxy oder Äthoxy bedeuten.

7. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel Ia entsprechen

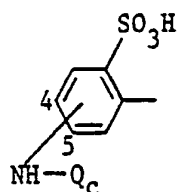


und deren Salze, worin die Azogruppen sich jeweils in den ortho-Positionen zur Amino- und Hydroxygruppe des Disulfonaphthylrestes befinden,

65

Z wie in Anspruch 1 definiert ist,
 R_{1a} für -COOH oder -SO₃H,
 R_{2b} für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; und
 D₂ für einen Rest (a₂) oder (b₃) stehen,

5

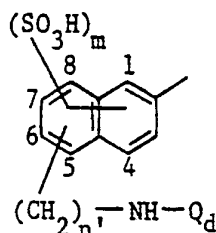


worin -NH-Q_c sich in 4- oder 5-Stellung befindet;

10

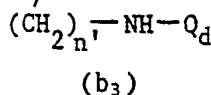
(a₂)

15



worin m für 1 oder 2, und n' für 0 oder 1 stehen,

20



25

und die Substituenten die folgenden Positionen einnehmen:

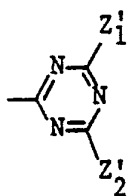
30

- (i) n' = 1, -CH₂-NH-Q_d in Stellung 5; m = 1 mit der Sulfogruppe in Stellung 1;
- (ii) n' = 1, -CH₂-NH-Q_d in Stellung 5; m = 2 mit den Sulfogruppen in den Stellungen 1 und 7;
- (iii) n' = 0, -NH-Q_d in Stellung 6; m = 2 mit den Sulfogruppen in den Stellungen 4 und 8;

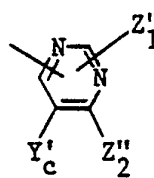
35

Q_c einen Rest (c₁') oder (c₂'), und
 Q_d einen Rest (c₂') bedeuten, wobei (c₁') für (c₁) und (c₂') für (c₂) stehen,

40



(c₁)



(c₂)

45

worin

Z₁' für Chlor oder -NR_{6a}R_{7a},

50

jedes R_{6a} und R_{7a} unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, Phenyl,
 durch Methyl, Methoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes Phenyl, -(CH₂)_t-SO₂-X_a oder

-CH₂CH₂-O(CH₂)_t-SO₂-X_a, worin

t für 2 oder 3, und

X_a für -CH=CH₂, -CH₂CH₂OH oder -CH₂CH₂OSO₃H stehen, oder

55

-NR_{6a}R_{7a} für einen Piperidin- oder Morpholinring,

Z₂' für F oder Cl,

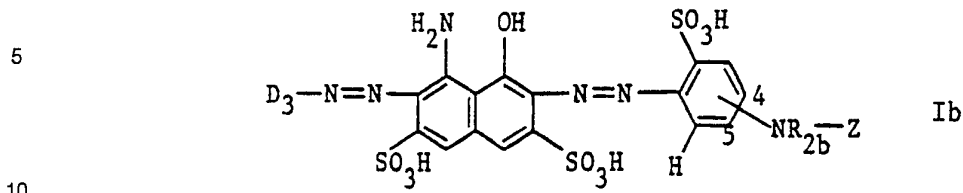
Y_c' für Wasserstoff, Cl oder -CN, und

jedes Z₁'' und Z₂'' für F oder Cl stehen.

60

65

8. Verbindungen nach Anspruch 7, welche der Formel Ib entsprechen,



und deren Salze, worin

R_{2b} und Z wie in Anspruch 7 definiert sind, und
-NR_{2b}-Z sich in 4- oder 5-Stellung befindet, und

15 D₃ einen Rest (a₂) bedeutet, wie er in Anspruch 7 definiert ist.

9. Verbindungen nach Anspruch 8, worin R_{2b} Wasserstoff bedeutet und -NH-Z sich in 5-Stellung befindet.

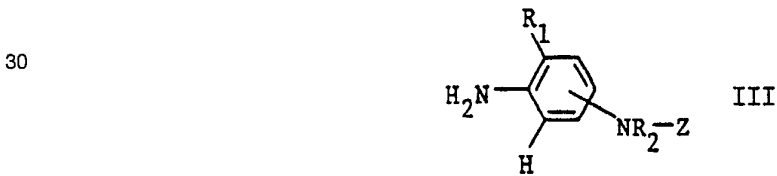
10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- oder -4,6-disulfonsäure beidseitig kuppelt und zwar

20 - einerseits mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel II,

D-NH₂ II

25 worin D wie in Anspruch 1 definiert ist, und

- andererseits mit dem Diazoniumsalz des Amins der Formel III,



worin R₁, R₂ und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

40

45

50

55

60

65