



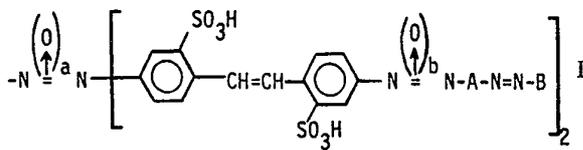
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 7452/82</p> <p>㉓ Anmelddatum: 21.12.1982</p> <p>③① Priorität(en): 31.12.1981 DE 3151978</p> <p>㉔ Patent erteilt: 28.02.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.02.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: Sandoz AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Oppliger, Max, Dr., Allschwil</p>
--	---

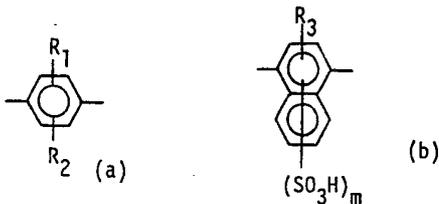
⑤④ Metallisierte Stilbenazoverbindungen, Verfahren zur Herstellung und Verwendung.

⑤⑦ Die neuen 1:1-Metallkomplexe von Stilben-pentakisazo- oder -azoxyverbindungen, welche der Formel I

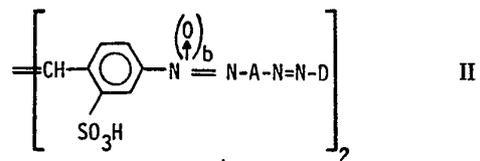


entsprechen, worin

A unabhängig voneinander einen Rest der Formel (a) oder (b)



R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methoxy,  
m 0, 1 oder 2,  
B unabhängig voneinander den Rest einer Diazo- bzw. Kupplungskomponente und  
a und b unabhängig voneinander 0 oder 1  
bedeuten, und deren Salze sowie auch Gemische von 1:1-Metallkomplexen einer Verbindung der Formel I, worin B für D als Rest der Formel (c) oder (d), definiert in Anspruch 3, steht, mit 1:1-Metallkomplexen einer Verbindung der Formel II,

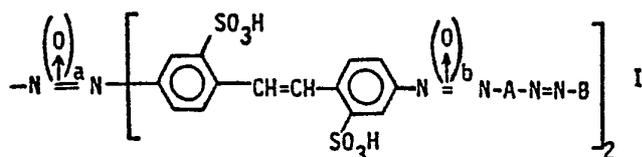


eignen sich als Direktfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, z.B. Baumwolle, Papier, Leder.

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy,  
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, -NHCONH<sub>2</sub> oder -NHCO(1-4C)Alkyl,

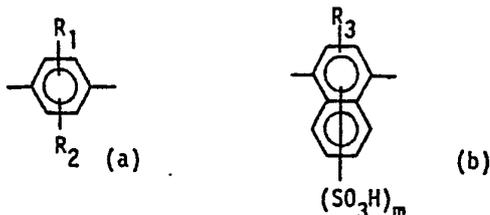
## PATENTANSPRÜCHE

1. 1:1-Metallkomplexe von Verbindungen, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin

A unabhängig voneinander einen Rest der Formel (a) oder (b),



R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy,  
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy,  
-NHCONH<sub>2</sub> oder -NHCO(1-4C)Alkyl,

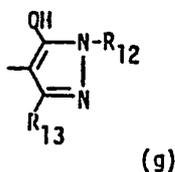
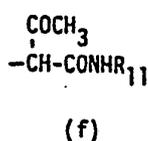
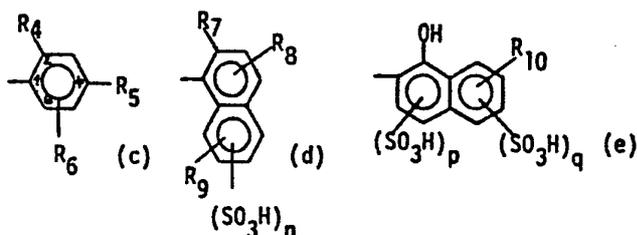
R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methoxy,  
m 0, 1 oder 2,

B unabhängig voneinander den Rest einer Diazo- bzw. Kupplungskomponente bedeuten, mit der Einschränkung, dass A und B zur Metallbindung befähigte Reste darstellen, und

a und b unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und deren Salze.

2. 1:1-Metallkomplex gemäss Anspruch 1, der einen 1:1-Nickel- oder 1:1-Kupferkomplex der Komponenten A und B darstellt.

3. Metallkomplex gemäss Anspruch 1 oder 2, worin B unabhängig voneinander einen Rest der Formel (c), (d), (e), (f) oder (g)



bedeutet, worin, vorausgesetzt die resultierenden Reste (c) bis (g) sind in Kombination mit der Komponente A zur Metallbindung befähigt,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Methoxy,

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Hydroxy, (1-4C)Alkyl, (2-4C)Hydroxyalkyl, (1-4C)Alkoxy, (2-4C)Hydroxyalkoxy oder -N(R<sub>14</sub>)<sub>2</sub>,

R<sub>14</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)Alkyl oder substituiertes (2-4C)Alkyl, das 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Hydroxy, Cyano, Halogen und (1-4C)Alkoxy trägt,

R<sub>6</sub> Wasserstoff, (1-4C)Alkyl, (2-4C)Hydroxyalkyl, (1-4C)Alkoxy, -NHCO(1-4C)Alkyl, Carboxy oder Sulfo;

R<sub>7</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Methoxy,

R<sub>8</sub> Wasserstoff, Carboxy oder Sulfo,

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Hydroxy,

n 0, 1 oder 2;

R<sub>10</sub> Wasserstoff, Hydroxy, Amino, -NHCO(1-4C)Alkyl;

Benzoylamino oder Phenylamino, in denen der Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, Nitro, Amino, (1-4C)Alkyl und (1-4C)Alkoxy substituiert sein kann,

p 0 oder 1,

q 0, 1 oder 2;

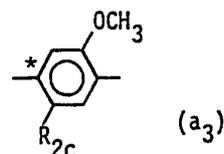
R<sub>11</sub> (1-4C)Alkyl; Phenyl, durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl; 1- oder 2-Naphthyl, das gegebenenfalls durch Sulfo mono- oder disubstituiert ist;

R<sub>12</sub> (1-4C)Alkyl, durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder (1-4C)Alkoxy mono- oder disubstituiertes (2-4C)Alkyl; Phenyl, durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen,

(1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl; 1- oder 2-Naphthyl, das gegebenenfalls durch Sulfo mono- oder disubstituiert ist, und

R<sub>13</sub> (1-4C)Alkyl oder Carboxy bedeuten.

4. Metallkomplex gemäss Anspruch 1 oder 2, worin A unabhängig voneinander für A<sub>3</sub> als Rest der Formel (a<sub>3</sub>)



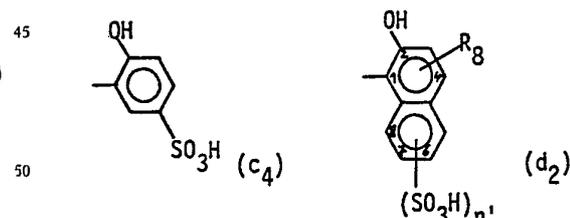
steht, worin

\*) das C-Atom zur Azogruppe am Stilbenrest kennzeichnet und

R<sub>2c</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy bedeutet.

5. Metallkomplex gemäss Anspruch 4, worin R<sub>2c</sub> für Wasserstoff steht.

6. Metallkomplex gemäss Anspruch 3, worin B unabhängig voneinander für B<sub>3</sub> als Rest der Formel (c<sub>4</sub>) oder (d<sub>2</sub>)



steht, worin

R<sub>8</sub> Wasserstoff, Carboxy oder Sulfo und n' 0 oder 1 bedeuten, wobei, wenn

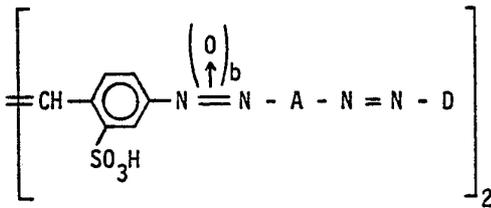
(i) R<sub>8</sub> für Wasserstoff und n' für 1 stehen, die Sulfogruppe sich in Stellung 5, 6 oder 7 befindet;

(ii) R<sub>8</sub> Carboxy in Stellung 3 bedeutet, n' für 0 steht;

(iii) R<sub>8</sub> Sulfo in Stellung 4 bedeutet, n' für 0 steht;

(iv) R<sub>8</sub> Sulfo in Stellung 3 bedeutet, n' für 1 steht und die Sulfogruppe sich in Stellung 6 befindet.

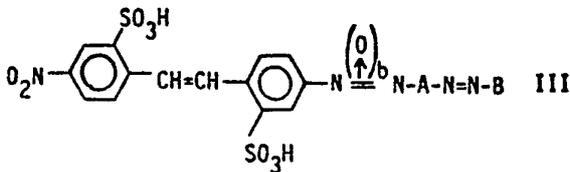
7. Gemische, die aus dem 1:1-Metallkomplex einer Verbindung der Formel I definiert in Anspruch 1, worin B für D als Rest der Formel (c) oder (d) definiert in Anspruch 3 steht, [Komponente (I)] und dem 1:1-Metallkomplex einer Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel II



entspricht, worin A, D und b wie oben definiert sind, [Komponente (II)] bestehen und deren Salze.

8. Ein Gemisch gemäss Anspruch 7, das aus 70–20 Gew.-% der Komponente (I) und 30–80 Gew.-% der Komponente (II) besteht.

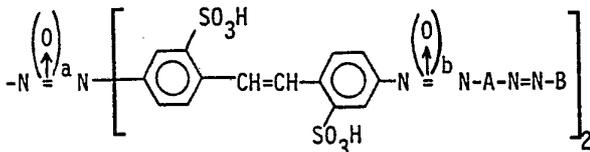
9. Verfahren zur Herstellung von 1:1-Metallkomplexen einer Verbindung der Formel I, definiert in Anspruch 1, oder von Gemischen des 1:1-Metallkomplexes einer Verbindung der Formel I mit dem 1:1-Metallkomplex einer Verbindung der Formel II, definiert in Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei Verbindungen der Formel III,



die gleich oder verschieden sein können, gegebenenfalls in Gegenwart einer Verbindung der Formel II reaktiv miteinander verknüpft und vor oder nach der Verknüpfung durch Umsatz mit einer metallabgebenden Verbindung in den Metallkomplex überführt.

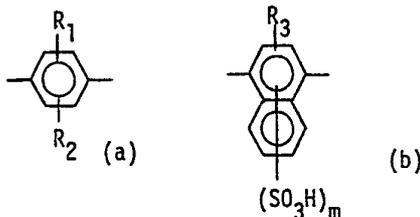
Die vorliegende Erfindung betrifft metallisierte Stilben-pentakisazo- oder -azoxyverbindungen sowie deren Herstellung. Sie eignen sich zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppen- und stickstoffhaltigen organischen Substraten.

Gegenstand der Erfindung sind folglich 1:1-Metallkomplexe von Verbindungen, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin

A unabhängig voneinander einen Rest der Formel (a) oder (b),



R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, (1–4C)Alkyl oder (1–4C)Alkoxy,  
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, (1–4C)Alkyl, (2–4C)Alkoxy,  
–NHCONH<sub>2</sub> oder –NHCO(1–4C)Alkyl,

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Methoxy,  
m 0, 1 oder 2,  
B unabhängig voneinander den Rest einer Diazo- bzw. Kupplungskomponente bedeuten, mit der Einschränkung, dass A und B zur Metallbindung befähigte Reste darstellen, und a und b unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und deren Salze.

Verbindungen ähnlicher oder vergleichbarer Struktur, jedoch in metallfreier Form, können aus folgenden Zitaten abgeleitet werden:

1. US-Patent 1 708 897,

2. US-Patent 2 314 023,

3. Colour-Index-Konstitutions-Nummern 40 205–40 295 (Seiten 4368–4370 des Colour-Index-Band 4, 3. Ausgabe, 1971).

1. offenbart die Kondensation von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (X) mit Aminoazoverbindungen vom Typ Sulfobenzol-azo-anilin (subst.) oder Sulfobenzol-azo-naphthylamin und anschließende Behandlung mit Oxidationsmitteln. Als mutmassliche Struktur für die erhaltenen Produkte werden Bisstilbenyl-tetrakisazo-monoazoxyverbindungen angeführt;

2. offenbart die Kondensation von (X), nach Behandlung mit einem milden Reduktionsmittel, mit einer Aryl-azo-arylamino-Verbindung, die eine Salicylsäuregruppierung enthält. Als Reduktionsprodukt von (X) ist dabei eine Dinitro-bisstilbenyl-azo- bzw. -azoxyverbindung angegeben.

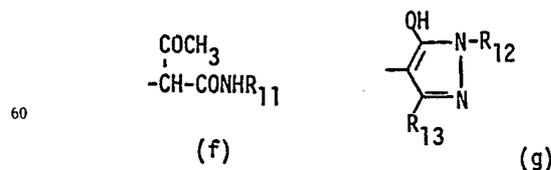
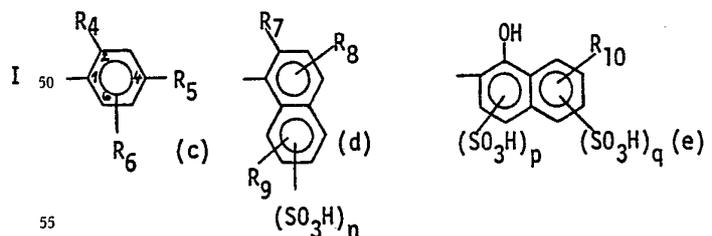
3. Diese im Colour-Index angeführten Direktfarbstoffe sind durch ihre Herstellung durch Kondensation aus (X) und jeweils einer metallfreien Aminomonoazoverbindung sowie gegebenenfalls einer Nachbehandlung (z.B. mit Glucose) charakterisiert. Von reproduzierbaren Endprodukten kann hier zwar nicht gesprochen werden, doch sind Strukturen gemäss 1) und 2) nicht auszuschliessen.

Die 1:1-Metallkomplexe von Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise 1:1-Kupfer- oder 1:1-Nickelkomplexe der Komponenten A und B, insbesondere 1:1-Kupferkomplexe.

Im Rest der Formel (a) sind die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bevorzugt paraständig zueinander angeordnet.

B stellt bevorzugt den Rest einer Diazo- bzw. Kupplungskomponente aus der aromatisch-carbocyclischen oder aromatisch-heterocyclischen oder aus der aliphatischen Reihe enthaltend eine aktive Methylengruppe dar.

Weiter bevorzugt steht B für einen Rest der Formeln (c), (d), (e), (f) oder (g),



worin, vorausgesetzt die resultierenden Reste (c) bis (g) sind in Kombination mit der Komponente A zur Metallbindung befähigt,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Methoxy,

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Hydroxy, (1–4C)Alkyl, (2–4C)Hydroxyalkyl, (1–4C)Alkoxy, (2–4C)Hydroxyalkoxy oder –N(R<sub>14</sub>)<sub>2</sub>,

R<sub>14</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)Alkyl oder substituiertes (2-4C)Alkyl, das 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Hydroxy, Cyano, Halogen und (1-4C)Alkoxy trägt,

R<sub>6</sub> Wasserstoff, (1-4C)Alkyl, (2-4C)Hydroxyalkyl, (1-4C)Alkoxy, -NHCO(1-4C)Alkyl, Carboxy oder Sulfo;

R<sub>7</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Methoxy,

R<sub>8</sub> Wasserstoff, Carboxy oder Sulfo,

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Hydroxy,

n 0, 1 oder 2;

R<sub>10</sub> Wasserstoff, Hydroxy, Amino, -NHCO(1-4C)Alkyl; Benzoylamino oder Phenylamino, in denen der Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, Nitro, Amino, (1-4C)Alkyl und (1-4C)Alkoxy substituiert sein kann,

p 0 oder 1,

q 0, 1 oder 2;

R<sub>11</sub> (1-4C)Alkyl; Phenyl, durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl; 1- oder 2-Naphthyl, das gegebenenfalls durch Sulfo mono- oder disubstituiert ist;

R<sub>12</sub> (1-4C)Alkyl, durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder (1-4C)Alkoxy mono- oder disubstituiertes (2-4C)Alkyl; Phenyl, durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl; 1- oder 2-Naphthyl, das gegebenenfalls durch Sulfo mono- oder disubstituiert ist, und

R<sub>13</sub> (1-4C)Alkyl oder Carboxy bedeuten.

Für eine Verbindung der Formel I beträgt die Summe der vorhandenen Sulfo- und Carboxygruppen insgesamt bevorzugt 4-10; weiter bevorzugt 6-10 und insbesondere bevorzugt 6-8.

Halogen bedeutet generell Fluor, Chlor, Brom oder Jod; Halogen als Phenylsubstituent steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor; Halogen als Alkylsubstituent steht bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom, weiter bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

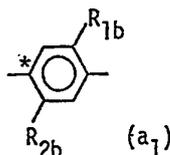
R<sub>1</sub> bzw. R<sub>2</sub> als Alkyl oder Alkoxy enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome und steht insbesondere für Methyl oder Methoxy.

In R<sub>2</sub> als Alkylcarbonylamino enthält die Alkylgruppe bevorzugt 1 oder 2 C-Atome; insbesondere bedeutet es Acetylamino.

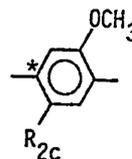
R<sub>1</sub> steht bevorzugt für R<sub>1a</sub> als Wasserstoff, (1-2C)Alkyl oder (1-2C)Alkoxy; weiter bevorzugt für R<sub>1b</sub> als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; weiter bevorzugt für R<sub>1c</sub> als Wasserstoff oder Methoxy; insbesondere steht R<sub>1</sub> für Methoxy.

R<sub>2</sub> steht bevorzugt für R<sub>2a</sub> als Wasserstoff, Chlor, (1-2C)Alkyl, (1-2C)Alkoxy oder -NHCO(1-2C)Alkyl; weiter bevorzugt für R<sub>2b</sub> als Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder -NHCOCH<sub>3</sub>; weiter bevorzugt für R<sub>2c</sub> als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; insbesondere bevorzugt steht R<sub>2</sub> für Wasserstoff.

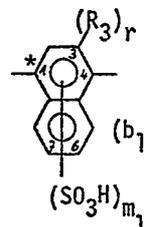
Der Rest (a) bedeutet bevorzugt den Rest (a<sub>1</sub>),



wobei \*) das C-Atom zur Azogruppe am Stilbenrest kennzeichnet; weiter bevorzugt den Rest (a<sub>2</sub>) mit R<sub>1b</sub> als R<sub>1c</sub> und R<sub>2b</sub> als R<sub>2c</sub>; insbesondere den Rest (a<sub>3</sub>) der Formel



worin R<sub>2c</sub> insbesondere bevorzugt für Wasserstoff steht. Der Rest (b) steht bevorzugt für den Rest (b<sub>1</sub>),



wobei \*) das C-Atom zur Azogruppe am Stilbenrest kennzeichnet, mit r = 0 oder 1 und m<sub>1</sub> = 1 oder 2; weiter bevorzugt für den Rest (b<sub>2</sub>) mit m<sub>1</sub> = 1. Dabei befindet sich im Falle von m<sub>1</sub> = 1 die Sulfo-Gruppe bevorzugt in Stellung 6 oder 7. Im Falle von m = 2 befinden sich die beiden Sulfo-Gruppen vorzugsweise in Stellung 3,6, d.h. r = 0.

A steht bevorzugt für A<sub>1</sub> als Rest (a<sub>1</sub>) oder (b<sub>1</sub>); weiter bevorzugt für A<sub>2</sub> als Rest (a<sub>2</sub>) oder (b<sub>2</sub>); insbesondere für A<sub>3</sub> als Rest (a<sub>3</sub>).

R<sub>5</sub> als Alkyl oder Alkoxy enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome; als Hydroxyalkyl oder Hydroxyalkoxy enthält es bevorzugt 2 oder 3 C-Atome und steht insbesondere für 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxyäthoxy oder 2- oder 3-Hydroxypropoxy.

R<sub>14</sub> als Alkyl enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome. Als substituiertes Alkyl trägt es vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Hydroxy, Cyano, Chlor und Methoxy, und zwar in anderer Position als in 1-Stellung und im Falle von 2 Substituenten nicht am gleichen C-Atom; weiter bevorzugt trägt es nur 1 Substituenten davon; insbesondere bevorzugt bedeutet es 2-Hydroxyäthyl oder 2- oder 3-Hydroxypropyl.

R<sub>6</sub> als Alkyl oder Alkoxy enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome und bedeutet insbesondere Methyl oder Methoxy; als Hydroxyalkyl enthält es bevorzugt 2 oder 3 C-Atome und steht insbesondere für 2-Hydroxyäthyl.

R<sub>6</sub> als Alkylcarbonylamino enthält bevorzugt eine 1-2C-Alkylgruppe; insbesondere bedeutet es Acetylamino.

R<sub>6</sub> als Carboxy befindet sich bevorzugt in anderer als der 6-Stellung.

R<sub>4</sub> steht bevorzugt für R<sub>4a</sub> als Wasserstoff oder Hydroxy.

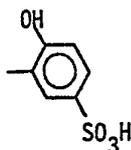
R<sub>14</sub> steht bevorzugt unabhängig voneinander für R<sub>14a</sub> als Wasserstoff, (1-2C)Alkyl oder als durch Hydroxy, Cyano oder Chlor in 2- oder 3-Stellung monosubstituiertes (2-3C)Alkyl; weiter bevorzugt für R<sub>14b</sub> als (1-2C)Alkyl oder als durch Hydroxy in 2- oder 3-Stellung monosubstituiertes (2-3C)Alkyl.

R<sub>5</sub> steht bevorzugt für R<sub>5a</sub> als Wasserstoff, (1-2C)Alkyl, (1-2C)Alkoxy; 2-Hydroxyäthyl; 2-Hydroxyäthoxy, 2- oder 3-Hydroxypropoxy oder -N(R<sub>14a</sub>)<sub>2</sub>; weiter bevorzugt für R<sub>5b</sub> als Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, 2-Hydroxyäthoxy, 2- oder 3-Hydroxypropoxy oder -N(R<sub>14b</sub>)<sub>2</sub>; besonders bevorzugt für R<sub>5c</sub> als Wasserstoff, Methoxy, Äthoxy oder -N(R<sub>14b</sub>)<sub>2</sub>.

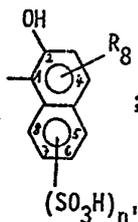
R<sub>6</sub> steht bevorzugt für R<sub>6a</sub> als Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Acetylamino; Carboxy (nicht in Stellung 6) oder Sulfo; weiter bevorzugt für R<sub>6b</sub> als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Acetylamino oder Sulfo; insbesondere für R<sub>6c</sub> als Wasserstoff oder Sulfo.

Der Rest (c) bedeutet vorzugsweise den Rest (c<sub>1</sub>) mit R<sub>4</sub> als R<sub>4a</sub>, R<sub>5</sub> als R<sub>5a</sub> und R<sub>6</sub> als R<sub>6a</sub>; weiter bevorzugt den Rest

(c<sub>2</sub>) mit R<sub>4</sub> als R<sub>4a</sub>, R<sub>5</sub> als R<sub>5b</sub> und R<sub>6</sub> als R<sub>6b</sub>; weiter bevorzugt den Rest (c<sub>3</sub>) mit R<sub>4</sub> als R<sub>4a</sub>, R<sub>5</sub> als R<sub>5c</sub> (wobei vorzugsweise R<sub>5c</sub> Wasserstoff bedeutet, wenn R<sub>4a</sub> für Hydroxy steht) und mit R<sub>6</sub> als R<sub>6c</sub>; insbesondere bedeutet er den Rest (c<sub>4</sub>) entsprechend der Formel



Im Rest (d) bedeutet R<sub>7</sub> bevorzugt Hydroxy; R<sub>9</sub> bedeutet bevorzugt Wasserstoff; n steht vorzugsweise für n' als 0 oder 1, wobei die Sulfogruppe sich bevorzugt in Stellung 5, 6 oder 7 befindet. Vorzugsweise steht (d) für den Rest (d<sub>1</sub>) der Formel



weiter bevorzugt für den Rest (d<sub>2</sub>) als Rest (d<sub>1</sub>), in welchem die folgenden bevorzugten Anordnungen vorliegen:

- R<sub>8</sub> = H, n' = 1; SO<sub>3</sub>H in Stellung 5, 6 oder 7;
- R<sub>8</sub> = COOH in Stellung 3, n' = 0;
- R<sub>8</sub> = SO<sub>3</sub>H in Stellung 4, n' = 0;
- R<sub>8</sub> = SO<sub>3</sub>H in Stellung 3, n' = 1 mit SO<sub>3</sub>H in Stellung 6.

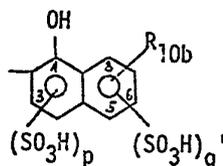
Im Rest (e) ist vorzugsweise die Summe p + q = 1 oder 2; ist die Summe = 1, so ist bevorzugt q = 0.

R<sub>10</sub> als Alkylcarbonylamino enthält bevorzugt eine (1-2C) Alkylgruppe und steht insbesondere für Acetylamino. Alkyl- oder Alkoxysubstituenten der Phenylreste in für R<sub>10</sub> definiertem Benzoylamino oder Phenylamino haben bevorzugt 1-2 C-Atome und bedeuten weiter bevorzugt Methyl oder Methoxy.

In substituiertem Benzoylamino oder Phenylamino tragen die Phenylreste bevorzugt 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Nitro, Amino, Methyl und Methoxy; weiter bevorzugt ist 1 Substituent aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy vorhanden. Insbesondere bevorzugt sind die Phenylreste jedoch unsubstituiert.

R<sub>10</sub> steht bevorzugt für R<sub>10a</sub> als Wasserstoff, Amino, Acetylamino, Benzoylamino oder Phenylamino, deren Phenylreste durch einen Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy monosubstituiert sein können; weiter bevorzugt für R<sub>10b</sub> als Wasserstoff, Amino, Acetylamino, Benzoylamino oder Phenylamino; insbesondere für R<sub>10c</sub> als Wasserstoff, Acetylamino oder Benzoylamino.

Der Rest (e) bedeutet bevorzugt den Rest (e<sub>1</sub>)



mit q' = 0 oder 1; weiter bevorzugt den Rest (e<sub>2</sub>) als Rest (e<sub>1</sub>), in dem die folgenden bevorzugten Anordnungen vorliegen:

- p = 1, q' = 1, R<sub>10b</sub> ≠ H: die beiden Sulfogruppen befinden sich in 3,6-Stellung, R<sub>10b</sub> in Stellung 8;
- p = 1, q' = 1, R<sub>10b</sub> = H: (SO<sub>3</sub>H)<sub>p</sub> vorzugsweise in Stellung 3, (SO<sub>3</sub>H)<sub>q'</sub> in allen Positionen möglich, weiter bevorzugt in Stellung 5, 6 oder 7;
- p = 1, q' = 0, R<sub>10b</sub> ≠ H: SO<sub>3</sub>H vorzugsweise in Stellung 3,

R<sub>10b</sub> in allen Positionen möglich, weiter bevorzugt in den Positionen 6 oder 7.

Im Rest (e<sub>2</sub>) bedeutet R<sub>10b</sub> insbesondere bevorzugt R<sub>10c</sub>. R<sub>11</sub> als Alkyl enthält vorzugsweise 1 oder 2 C-Atome. R<sub>11</sub> als substituiertes Phenyl trägt als Alkyl oder Alkoxy bevorzugt Methyl oder Methoxy; vorzugsweise ist der Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiert; insbesondere ist er durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy und Sulfo substituiert.

R<sub>11</sub> als 1- oder 2-Naphthyl enthält bevorzugt eine Sulfogruppe, die für den 1-Naphthylrest bevorzugt in den Positionen 4, 5, 6 oder 7 steht; für den 2-Naphthylrest sind alle Positionen gleichermaßen möglich. R<sub>11</sub> steht bevorzugt für R<sub>11a</sub> als Methyl, Äthyl, Phenyl, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl; Sulfonaphthyl-1 oder -2; weiter bevorzugt für R<sub>11b</sub> als Phenyl, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl oder als Sulfonaphthyl-1 oder -2.

Der Rest (f) steht bevorzugt für den Rest (f<sub>1</sub>) mit R<sub>11</sub> als R<sub>11a</sub>; insbesondere für den Rest (f<sub>2</sub>) mit R<sub>11</sub> als R<sub>11b</sub>.

R<sub>12</sub> als Alkyl bedeutet bevorzugt Methyl oder Äthyl; substituiertes Alkyl ist bevorzugt durch Chlor, Hydroxy oder Methoxy in Stellung 2 oder 3 monosubstituiertes (2-3C)Alkyl.

R<sub>12</sub> als substituiertes Phenyl trägt bevorzugt 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo.

R<sub>12</sub> als Naphthyl trägt bevorzugt 1 Sulfogruppe.

R<sub>12</sub> steht bevorzugt für R<sub>12a</sub> als Methyl, Äthyl; Phenyl, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Acetylamino, Benzoylamino, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl oder Sulfonaphthyl-1 oder -2; weiter bevorzugt für R<sub>12b</sub> als Methyl, Äthyl, Phenyl, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy und Sulfo substituiertes Phenyl oder Sulfonaphthyl-1 oder -2; besonders bevorzugt für R<sub>12c</sub> als Phenyl oder durch Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo monosubstituiertes Phenyl.

Ein für R<sub>12a</sub> oder R<sub>12b</sub> definiertes 1- oder 2-Sulfonaphthyl enthält die Sulfogruppe bevorzugt in den für den Rest R<sub>11</sub> angeführten Positionen.

R<sub>13</sub> als Alkyl steht vorzugsweise für Methyl.

R<sub>13</sub> steht bevorzugt für R<sub>13a</sub> als Methyl oder Carboxy, insbesondere als Methyl.

Der Rest (g) bedeutet bevorzugt den Rest (g<sub>1</sub>) mit R<sub>12</sub> als R<sub>12a</sub> und R<sub>13</sub> als R<sub>13a</sub>; weiter bevorzugt den Rest (g<sub>2</sub>) mit R<sub>12</sub> als R<sub>12b</sub> und R<sub>13</sub> als R<sub>13a</sub>; insbesondere für den Rest (g<sub>3</sub>) mit R<sub>12</sub> als R<sub>12c</sub> und R<sub>13</sub> als Methyl.

B bedeutet unabhängig voneinander bevorzugt B<sub>1</sub> als Rest der Formel (c<sub>1</sub>), (d<sub>1</sub>), (e<sub>1</sub>), (f<sub>1</sub>) oder (g<sub>1</sub>); weiter bevorzugt B<sub>2</sub> als Rest der Formel (c<sub>2</sub>), (d<sub>2</sub>), (e<sub>2</sub>), (f<sub>2</sub>) oder (g<sub>2</sub>); weiter bevorzugt B<sub>3</sub> als Rest der Formel (c<sub>3</sub>), (d<sub>3</sub>) oder (e<sub>3</sub>); weiter bevorzugt B<sub>4</sub> als Rest der Formel (c<sub>3</sub>), (d<sub>2</sub>) oder (e<sub>2</sub>); insbesondere bevorzugt B<sub>5</sub> als Rest der Formel (c<sub>4</sub>) oder (d<sub>2</sub>).

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin die Komponenten A wie auch die Komponenten B für beide Moleküle untereinander identisch sind und wobei

- A für A<sub>1</sub> und B für B<sub>1</sub> stehen;
- A für A<sub>2</sub> und B für B<sub>2</sub> stehen;
- A für A<sub>2</sub> und B für B<sub>3</sub> stehen;
- A für A<sub>2</sub> und B für B<sub>4</sub> stehen;
- A für A<sub>3</sub> und B für B<sub>3</sub> stehen;
- A für A<sub>3</sub> und B für B<sub>4</sub> stehen;
- A für A<sub>3</sub> und B für B<sub>5</sub> stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden auch



Die Ausgangsverbindungen der Formel III sowie IV bis VIII sind bekannt oder können analog zu an sich bekannten Verfahren ausgehend von bekannten Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Komplexe und Komplexmische in Form ihrer Salze finden Verwendung zum Färben, Foulardieren oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, bevorzugt von aus Cellulosefasern bestehenden oder diese enthaltenden Textilmaterialien wie Baumwolle sowie zum Färben oder Bedrucken von Papier oder Leder.

Die erfindungsgemässen Komplexe sowie Komplexmische stellen aufgrund ihrer hohen Substantivität sehr gute Direktfarbstoffe dar. Als Färbe- und Druckverfahren werden die applikationstechnisch üblichen Verfahren eingesetzt. Das Färben von natürlicher und regenerierter Cellulose wie Baumwolle erfolgt vorzugsweise nach dem gebräuchlichen Ausziehfarbverfahren bei Färbetemperaturen von 50–100 °C. Ebenso anwendbar sind Kontinue-Verfahren wie das Kaltaufdockverfahren, Pad-Steam-, Pad-Roll- oder Pad-Dry-Verfahren.

Die Farbstoffe bzw. Farbstoffgemische gemäss der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch hohe Farbstärke aus und ergeben gute Auszugswerte; sie sind nicht elektrolytempfindlich. Zudem stellen sie ein vielseitig geeignetes Kombinationselement mit dem färberischen Verhalten nach gleichartigen Farbstoffen dar.

Generell zeigen die Färbungen und Drucke auf den genannten Substraten gute Nassechtheiten (wie Wasser-, Wasch- oder Schweissechtheit) und Lichtechtheit. Weiterhin sind die gute Peroxid-, Perborat- und Chlorbadewasser-Echtheit sowie die gute Trockenreinigungsechtheit zu erwähnen.

Die Nassechtheiten der Direktfärbungen und -drucke auf cellulosehaltigen Textilmaterialien können durch eine spezielle Harznachbehandlung mit ausgesuchten kationischen Hilfsmitteln noch entscheidend verbessert werden. Insbesondere wird die Waschechtheit verbessert, deren Qualitätsniveau auch bei wiederholten 60°-Wäschen keine Minderung erfährt.

Als zur Nachbehandlung der erhaltenen Färbungen und Drucke geeignet kommt ein Fixiermittel in Betracht in Form eines Vorkondensats oder Gemisches, das entweder

A) aus dem Produkt der Umsetzung eines mono- oder polyfunktionellen primären oder sekundären Amins mit Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin oder Biguanid; oder von Ammoniak mit Cyanamid oder Dicyandiamid, wobei das Produkt noch reaktionsfähige, an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthält oder

B) aus einem quaternären Polyalkylen-polyamin mit

C) einer N-Methylolverbindung eines Harnstoffs, Melamins, Guanamins, Triazinons, Urons, Carbamats oder Säureamids erhalten wird, gewünschtenfalls in Gegenwart

D) eines Katalysators für die Vernetzung mit einer N-Methylolverbindung des Typs C.

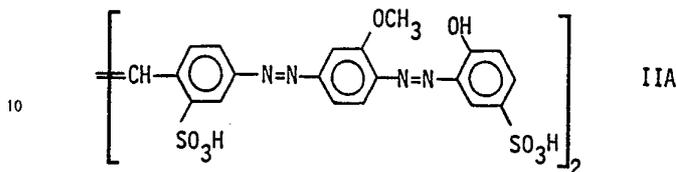
Einzelheiten betreffend das Hilfsmittel in Form der Kombination A/C/D sind in der PCT-Anmeldung Publikations-Nr. WO 81/02423 ausführlich beschrieben; Einzelheiten über die Kombination B/C/D finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift 31 37 404, auf die hier speziell hingewiesen werden soll.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindungsgegenstände, ohne diese zu begrenzen. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichts- bzw. Volumenteile und Prozente Gewichts- bzw. Volumenprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

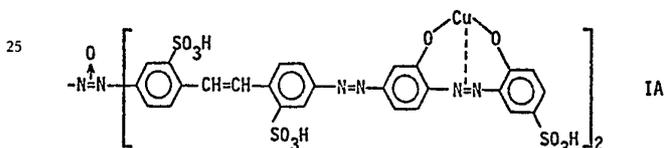
#### Beispiel 1

57 Teile 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure werden in

250 Teilen Wasser und 13 Teilen Natronlauge (30%ig) bei 85° mit 34 Teilen 2-Hydroxy-2'-methoxy-4'-methylamino-1,1'-azobenzol-5-sulfonsäure in 900 Teilen Wasser und 66 Teilen Natronlauge (30%ig) kondensiert. Während der Kondensation entstandene Anteile an der Verbindung der Formel



werden durch Zusatz von Äthylalkohol gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, der erhaltene Rückstand wird in 700 Teilen Wasser und 65 Teilen Natronlauge (30%ig) gelöst. Nach Zugabe von 65 Teilen Glycerin erhitzt man 1 Stunde unter Rühren am Rückfluss und stellt dann das Reaktionsgemisch mit Salzsäure auf pH 9. Unter üblichen Reaktionsbedingungen wird entmethylierend gekupfert und anschließend mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet. Man erhält den Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



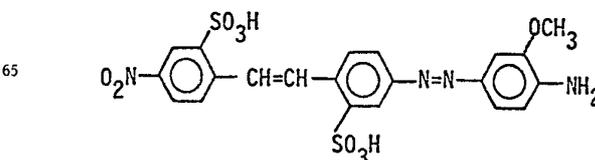
entspricht, als dunkles Pulver; er färbt Baumwolle in dunkelbraunen Tönen. Die Färbungen zeigen (insbesondere bei Nachbehandlung gemäss Applikationsvorschrift C oder D) sehr gute Nassechtheiten.

#### Beispiel 2

Wird analog den Angaben gemäss Beispiel 1 verfahren (wobei die 34 Teile 2-Hydroxy-2'-methoxy-4'-methylamino-1,1'-azobenzol-5-sulfonsäure während 4 Stunden zu der Dinitrostilbenverbindung zugetropft werden), ohne dass jedoch die Anteile an der Verbindung der Formel IIA entfernt werden, so erhält man ein Produktgemisch bestehend aus der Verbindung der Formel IA und dem 1:1-Kupferkomplex der Verbindung der Formel IIA (im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1), das Baumwolle in dunkelbraunen Tönen färbt. Die Färbungen zeigen (insbesondere bei Nachbehandlung gemäss Applikationsvorschrift C oder D) ausgezeichnete Nassechtheiten.

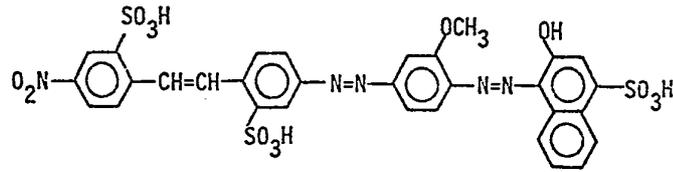
#### Beispiel 3

20 Teile 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure werden in 300 Teilen Wasser bei 5–7° indirekt diazotiert. Nach beendeter Diazotierung wird die überschüssige salpetrige Säure mit Aminosulfonsäure zerstört. 6,8 Teile 2-Methoxyphenylamin werden in 200 Teilen Wasser mit 8,6 Teilen Salzsäure (30%ig) gelöst und obiger Diazomischung zugesetzt. Unter Zugabe von 14 Teilen Natriumacetat wird auf pH 4 eingestellt. Man rührt über Nacht bei 0–5°, stellt dann mit 10 Teilen Natriumbicarbonat auf pH 7 und lässt bei Raumtemperatur auskuppeln. Durch Erwärmen auf 70° wird das Reaktionsprodukt gelöst und mit 30%iger Salzsäure bei pH 1,5 gefällt. Man erhält so den Farbstoff der Formel (in Form der freien Säure)



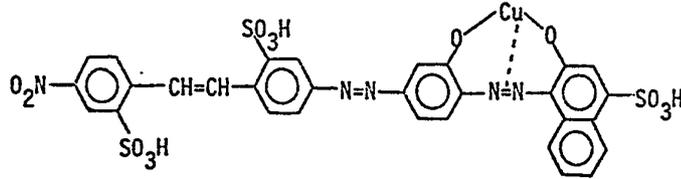
der nach Isolieren und Trocknen als violettes Pulver anfällt. 26,7 Teile des Farbstoffpulvers werden mit Natriumnitrit indirekt diazotiert und unter sodaalkalischen Bedingungen

auf 12,3 Teile 2-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure gekuppelt. Anschliessend wird ausgesalzen, isoliert und getrocknet, wodurch der Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver erhalten wird. Dieses wird durch Zusatz von Diäthanolamin und Kupfertetraminsulfat und mehrstün-

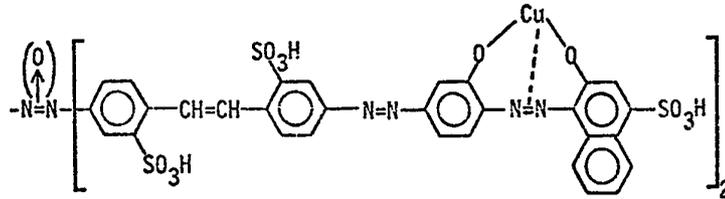
diges Kochen entmethylierend gekupfert. Der so erhaltene blaue Farbstoff entsprechend der Formel



wird ausgesalzen und filtriert.

Die feuchte Paste wird in 200 Teilen Wasser gelöst und mit 18 Teilen Natronlauge (30%ig) versetzt. Bei 45-50° tropft man eine Lösung von 1,3 Teilen Traubenzucker in 12 Teilen

Wasser zu. Kurze Zeit nach Beendigung des Zutropfens wird ausgesalzen. Der Farbstoff entsprechend der Formel (in Form der freien Säure)

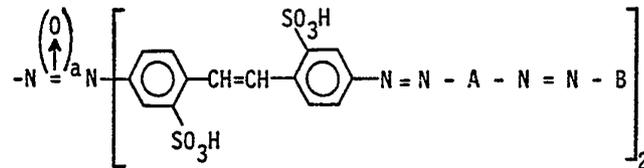


wird durch Abfiltrieren und Trocknen isoliert. Man erhält ein dunkles Pulver, das Baumwolle in grauen Tönen färbt.

Die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 3 werden als Natriumsalze erhalten.

Beispiele 4 bis 34

Analog den vorstehenden Herstellungsbeispielen können weitere Farbstoffe als 1:1-Kupferkomplexe erhalten werden, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen, wobei a für 0 oder 1 stehen kann, und die in Abhängigkeit von den Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen als Natriumsalze entfallen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Variablen A und B als metallisierbare Ausgangskomponenten angeführt. Das mit \*) gekennzeichnete C-Atom ist an die Azobrücke zum Stilbenrest gebunden.

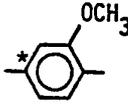
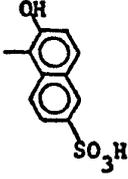
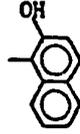
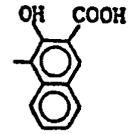
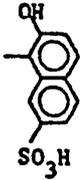
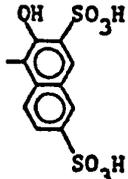
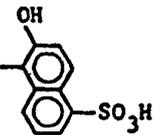
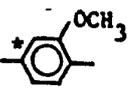
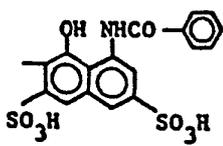
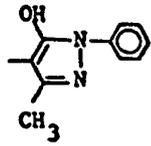
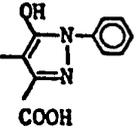
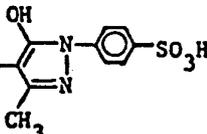
Dabei werden die Farbstoffe der Beispiele 4-9; 15-22 und 31-34 analog der Methode von Beispiel 1 oder 3, die der Bei-

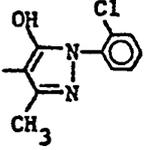
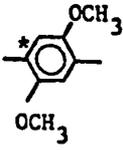
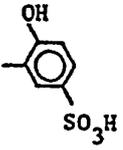
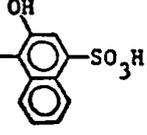
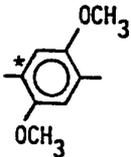
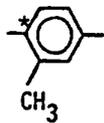
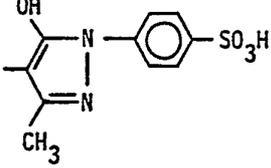
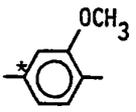
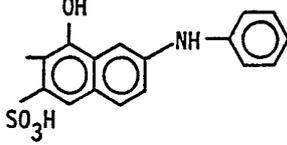
spiele 10-14 und 23-30 analog der Methode von Beispiel 3 hergestellt.

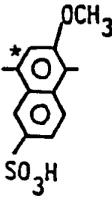
Die Farbstoffe der Beispiele 4-34 färben Baumwolle in den in der letzten Spalte angegebenen Tönen; es werden Färbungen von guter Lichtechtheit und guten Nassechtheiten erreicht.

Der 1:1-Kupferkomplex des Beispiels 28 wird durch übliche oxidative Kupferung hergestellt.

## Tabelle

Bsp.Nr.	A	B	Farbton auf Baumwolle
4			grau
5	do.		do.
6	do.		do.
7	do.		do.
8	do.		do.
9	do.		do.
10			grau
11	do.		braun
12	do.		do.
13	do.		do.

Bsp.Nr.	A	B	Farbton auf Baumwolle
14	do.		rotbraun
15			oliv
16	do.		grau
17	do.	wie in Beispiel 4	do.
18		wie in Beispiel 5	grau
19	do.	wie in Beispiel 6	do.
20	do.	wie in Beispiel 7	do.
21	do.	wie in Beispiel 8	do.
22	do.	wie in Beispiel 9	do.
23	do.	wie in Beispiel 10	do.
24	do.	wie in Beispiel 11	do.
25	do.	wie in Beispiel 12	do.
26	do.	wie in Beispiel 13	do.
27	do.	wie in Beispiel 14	do.
28			braun
29			grau

Bsp. Nr.	A	B	Farbton auf Baumwolle
30		wie in Beispiel 13	grau
31	do.	wie in Beispiel 16	oliv
32	do.	wie in Beispiel 4	do.
33	do.	wie in Beispiel 8	do.
34	do.	wie in Beispiel 6	do.

Analog der Methode wie in Beispiel 2 beschrieben können mit den Farbstoffen der Beispiele 4–9; 15–22 und 31–34 entsprechende Gemische hergestellt werden.

Je nach den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen werden die als Beispiele angeführten Farbstoffe oder Farbstoffgemische als Salze erhalten. Durch an sich übliche Umsalzung kann die Überführung in eine andere einheitliche oder auch gemischte Salzform erfolgen, wofür die vorstehend beispielhaft aufgezählten Kationen in Betracht kommen. Ebenso ist es möglich, durch Ansäuern und anschließende Neutralisation eine andere Salzform zu erreichen, wodurch z.B. auch saure Farbstoffsalze hergestellt werden können.

Applikationsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Farbstoffe oder Farbstoffgemische werden in den folgenden Vorschriften illustriert.

#### Vorschrift A

0,5 Teile des Farbstoffgemisches aus Beispiel 2 werden bei 60° in 200 Teilen Wasser gelöst. Dem Färbebad werden nacheinander 10 Teile Baumwolle, 16 Teile Glaubersalz sowie 4 Teile Natriumcarbonat zugegeben und die Temperatur wird innerhalb von 45 Minuten auf 98° erhöht.

Man lässt während 1 Stunde bei 98° weiterfärben. Das während des Färbens verdampfte Wasser wird kontinuierlich ersetzt. Anschliessend wird das gefärbte Material zuerst kalt, dann heiss gespült. Die Färbung wird kochend während 20 Minuten in 500 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Natriumalkylsulfonat geseift. Nach dem Spülen erhält man eine dunkelbraune Färbung von guten Licht-, Nass- und Chlorechtheiten.

#### Vorschrift B

0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 3 oder des Farbstoffgemisches aus Beispiel 2 werden in 200 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Dem Färbebad von 50–60° werden 10 Teile Baumwoll-Cretonne (gebleicht) zugefügt, die Temperatur wird innerhalb von 30 Minuten auf 98° erhöht. Es werden dann zunächst 1 Teil und nach 10 Minuten weitere 2 Teile Glaubersalz kalz. zugesetzt, worauf die Färbetemperatur noch 35 Minuten bei 98° gehalten wird. Anschliessend wird in 15 Minuten auf 80° abgekühlt. Während des gesamten Färbevorgangs wird das aus der Färbeflotte verdampfte Wasser durch entmineralisiertes Wasser von 98° ersetzt. Die Färbung wird 5 Minuten in fließendem kaltem Wasser gespült,

25 zentrifugiert und bei 80° getrocknet. Die erhaltenen Baumwollfärbungen (dunkelbraun für die Farbstoffe aus Beispiel 1 und 2 bzw. grau für den Farbstoff aus Beispiel 3) zeigen gute Licht- und Nassechtheiten.

30 Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B angegeben, kann mit den Farbstoffen der Beispiele 4–34 oder mit einem Farbstoffgemisch der entsprechenden Beispiele analog dem Gemisch aus Beispiel 2 gefärbt werden.

#### Vorschrift C (Nachbehandlung)

35 Eine analog der Vorschrift B in 1/1 Richttyptiefe hergestellte Baumwollfärbung mit dem Farbstoff aus Beispiel 1 oder 3 oder dem Farbstoffgemisch aus Beispiel 2 wird mit einer Lösung, die 100 g/l eines Fixiermittels der nachstehenden Zusammensetzung enthält, auf einem Foulard imprägniert und auf eine Flottenaufnahme von etwa 80% abgequetscht. Anschliessend wird auf einem Spannrahmen bei einer Temperatur von 175–180° derart schockgetrocknet, dass die reine Kondensationszeit des trockenen Gewebes etwa 30–45 Sekunden beträgt.

45 Das Hilfsmittel ist ein Umsetzungsprodukt (bei 70° während 3 Stunden) aus

A. 68,5 Teilen einer sprühgetrockneten Lösung von pH 7,5, die durch Kondensation von 103 Teilen Diäthylentriamin mit 84 Teilen Dicyandiamid bei 110° (→ 160°) und 50 anschliessende stufenweise Neutralisation mit 44,6%iger Schwefelsäure unter Zugabe von Eis erhalten wurde, und C. 457 Teilen einer auf 70° erhitzten 50%igen Dimethyloldihydroxy-äthylenharnstoff-Lösung; dem noch 23 Teile Dicyandiamid als Stabilisator zugesetzt werden und das als solches oder zusammen mit einem Härtingkatalysator wie z.B. Magnesiumchlorid verwendet wird.

Die so erhaltene dunkelbraune bzw. graue Baumwollfärbung zeichnet sich durch hohe Waschechtheit aus, die auch nach wiederholten 60°-Wäschen an Echtheit nicht verliert 60 und sogar einer Kochwäsche widersteht. Gleichzeitig wird eine deutliche Verbesserung der Knitterechtheit erzielt, zudem resultiert ein herabgesetzter Quellwert der Cellulosefaser.

#### 65 Vorschrift D

Anstelle des in der Vorschrift C verwendeten Hilfsmittels kann auch das wasserlösliche Vorkondensat, das aus der Reaktion von

B. 100 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Umsetzungsproduktes aus Epichlorhydrin und Dimethylamin mit

C. 150 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung von Dimethylol-dihydroxy-äthylenharnstoff in Gegenwart von

D. 20 Teilen  $MgCl_2 \cdot \text{Hexahydrat}$   
bei  $70^\circ$  während 30 Minuten erhalten wurde, verwendet werden. Auch bei dieser Nachbehandlung resultiert eine dunkelbraune bzw. graue Baumwollfärbung von hoher Waschecht-

heit. Gleichzeitig zeigt sich eine deutlich verbesserte Knitterechtheit, zudem ist der Quellwert der Cellulosefasern herabgesetzt.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften C und D angeben, können die mit den Farbstoffen der Beispiele 4–34 bzw. mit den Farbstoffgemischen der entsprechenden Beispiele gemäss Beispiel 2 erhaltenen Baumwollfärbungen zur Waschechtheitsverbesserung nachbehandelt werden.