



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 29/08
C 09 B 31/043

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

643 579

②① Gesuchsnummer: 5238/79

②② Anmeldungsdatum: 05.06.1979

③③ Priorität(en): 08.06.1978 DE 2825189

②④ Patent erteilt: 15.06.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1984

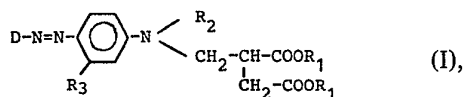
⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Axel Engelmann, Frankfurt a.M. 80 (DE)
Dr. Walter Deucker, Bad Soden/Taunus (DE)

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte, Schaad, Balass,
Sandmeier, Alder, Zürich

⑤④ Wasserunlösliche Azofarbstoffe, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

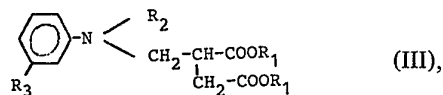
⑤⑦ Die neuen wasserunlöslichen Azofarbstoffe entsprechen der Formel I



in welcher D den Rest einer sulfonsäuregruppenfreien Diazokomponente der Benzol-, Azobenzol-, Naphthalin-, Thiazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Benzisothiazol- und Indazol-Reihe bedeutet, welcher durch Halogenatome, Nitro-, Cyan-, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylsulfonyl-, Sulfonamido-, Trifluormethyl-, Alkylcarbonyl-, Chloralkylcarbonyl-, Alkylcarbonylamino-, Chloralkylcarbonylamino-, Benzoyl-, Chlorbenzoyl-, Benzoylamino-, Chlorbenzoylamino-, Phenoxy-, Oxim-, Carbonsäurealkylester- und/oder Carbonsäureamidgruppen substituiert sein kann, wobei die Alkyl- und Alkoxygruppen 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome umfassen, R₁ und R₂ je einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Sie werden erhalten indem man Diazokomponenten der Formel II



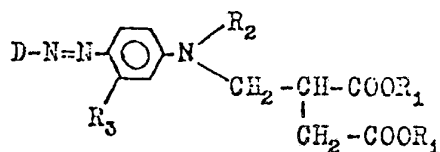
in welcher D die vorstehend genannte Bedeutung hat, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel III



in welcher R₁, R₂ und R₃ die vorstehend genannten Bedeutungen haben, kuppelt. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von synthetischen Fasermaterialien, wie solchen aus Polyestern, Polyamiden oder Cellulosetriacetat, und ergeben auf diesen Fasermaterialien sehr farbstarke Färbungen bzw. Drucke mit guten Echtheiten bei sehr guter Farbausbeute und gutem Aufbau.

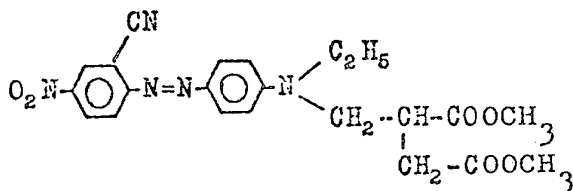
PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserunlösliche Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



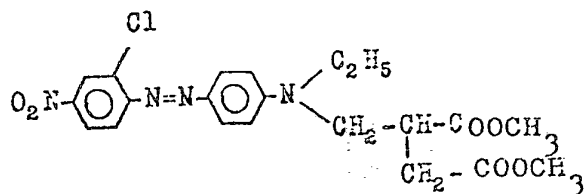
in welcher D den Rest einer sulfonsäuregruppenfreien Diazo-
komponente der Benzol-, Azobenzol-, Naphthalin-,
Thiazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Benzisothiazol- und
Indazol-Reihe bedeutet, welcher durch Halogenatome,
Nitro-, Cyan-, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylsulfonyl-, Sulfon-
amido-, Trifluormethyl-, Alkylcarbonyl-, Chloralkylcar-
bonyl-, Alkylcarbonylamino-, Chloralkylcarbonylamino-,
Benzoyl-, Chlorbenzoyl-, Benzoylamino-, Chlorbenzoyl-
amino-, Phenoxy-, Oxim-, Carbonsäurealkylester- und/oder
Carbonsäureamidgruppen substituiert sein kann, wobei die
Alkyl- und Alkoxygruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome
umfassen, R₁ und R₂ je einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, und R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder
Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Farbstoff der Formel



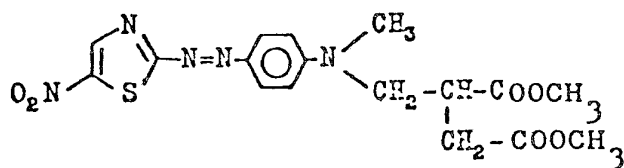
nach Anspruch 1.

3. Farbstoff der Formel



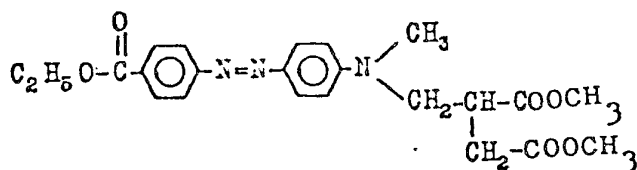
nach Anspruch 1.

4. Farbstoff der Formel



nach Anspruch 1.

5. Farbstoff der Formel



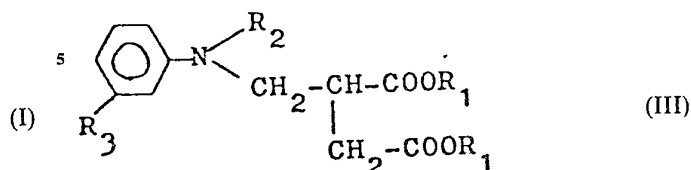
nach Anspruch 1.

6. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel I
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Diazo-
komponenten der Formel II



2

in welcher D die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt,
diazotiert und mit Itaconsäureestern der Formel III

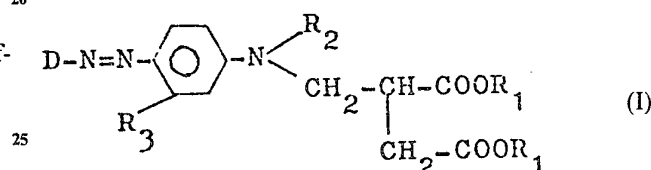


10

worin R₁, R₂ und R₃ die in Anspruch 1 genannten Bedeu-
tungen besitzen, kuppelt.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft wertvolle, neue, wasser-
unlösliche Azofarbstoffe der Formel I

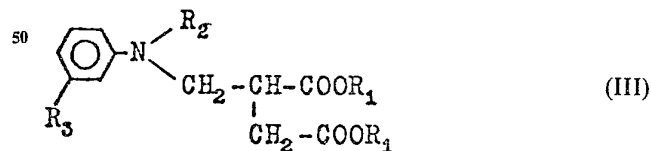


in welcher D den Rest einer sulfonsäuregruppenfreien Diazo-
komponente der Benzol-, Azobenzol-, Naphthalin-,
Thiazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Benzisothiazol- und
Indazol-Reihe bedeutet, welcher durch Halogenatome, wie
Fluor-, Chlor- oder Bromatome, Nitro-, Cyan-, Alkyl-,
Alkoxy-, Alkylsulfonyl-, Sulfonamido-, Trifluormethyl-,
Alkylcarbonyl-, Chloralkylcarbonyl-, Alkylcarbonylamino-,
Chloralkylcarbonylamino-, Benzoyl-, Chlorbenzoyl-, Ben-
zoylamino-, Chlorbenzoylamino-, Phenoxy-, Oxim-, Car-
bonsäurealkylester- und/oder Carbonsäureamidgruppen
substituiert sein kann, wobei die Alkyl- und Alkoxygruppen
1 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen, R₁ und R₂ je einen Alkyl-
rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und R₃ ein Wasserstoff-
atom oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen bedeuten, und ein Verfahren zu ihrer Herstel-
lung, indem man Diazokomponenten der Formel II



(II),

in welcher D die vorstehend genannte Bedeutung hat, diazo-
tiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel (III)



55

in welcher R₁, R₂ und R₃ die vorstehend genannten Bedeu-
tungen haben, im allgemeinen in saurem bis neutralem, vor-
zugsweise wässrigem Medium, gegebenenfalls unter Zusatz
von Lösungsmitteln, und gegebenenfalls in Gegenwart säure-
bindender Mittel, kuppelt.

Als Lösungsmittel, die bei der Kupplung zugesetzt werden
können, seien beispielsweise hydrophile organische Lösungs-
mittel, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Aceton
oder Dimethylformamid genannt.

Geeignete säurebindende Mittel, die gegebenenfalls beim
Kuppeln zugegeben sein können, sind beispielsweise orga-
nische Basen, wie Pyridin, Picolin oder Triäthylamin, oder
anorganische Basen wie Alkali- und Erdalkalicarbonat, wie

aufbringt und durch Hitzeeinwirkung, beispielsweise durch Dampf oder Trockenhitze, während etwa $\frac{1}{2}$ bis 30 Minuten bei Temperaturen im Bereich von etwa 100 bis 230°C fixiert. Das so gefärbte Material wird dann zur Verbesserung der Reibechtheit zweckmässig von oberflächlich anhaftendem Farbstoff befreit, beispielsweise durch Spülen oder eine reduktive Nachbehandlung. Diese Nachbehandlung erfolgt im allgemeinen bei 60 bis 120°C in einer wässrige Natronlauge, Natriumdithionit und ein nichtionogenes Waschmittel, wie beispielsweise ein Äthylenoxyd-Phenol-Additionsprodukt, enthaltenden Flotte.

Zur Färbung der synthetischen Fasermaterialien aus organischen Lösemitteln kann man beispielsweise so verfahren, dass man bei Raumtemperatur oder darüber, vorzugsweise bei etwa 70 bis 130°C, gegebenenfalls unter Druck, den Farbstoff aus der Lösung auf die Faser aufziehen lässt oder so, dass man in einer kontinuierlichen Arbeitsweise Gewebe oder Gewirke mit einer Farbstofflösung imprägniert, trocknet und einer kurzzeitigen Hitzeeinwirkung, beispielsweise bei Temperaturen von 180 bis 210°C, unterwirft. Als Lösemittel für das Ausziehverfahren seien beispielsweise mit Wasser nicht mischbare Lösemittel mit Siedepunkten zwischen 40 und 170°C genannt, wie etwa die aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Trichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen oder Trifluortrichloräthan. Insbesondere für ein kontinuierliches Färbeverfahren kommen auch mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohole oder Dimethylformamid, in Betracht. Die Lösemittel können natürlich auch als Mischungen vorliegen und weitere in Lösemitteln lösliche Hilfsmittel, wie beispielsweise Oxalkylierungsprodukte von Fettalkoholen, Alkylphenolen und Fettsäuren, enthalten.

Zur Herstellung von Drucken auf den synthetischen Fasermaterialien, beispielsweise aus Polyester, Polyamiden oder Cellulosetriacetat, können die Farbstoffe in Form wasserhaltiger Zubereitungen angewandt werden, die neben dem fein verteilten Farbstoff geeignete Verdickungsmittel und Fixierbeschleuniger enthalten können. Die Fixierung erfolgt beispielsweise nach dem Drucken und Trocknen durch Dämpfen bei Atmosphärendruck oder unter erhöhtem Druck bis zu 2,5 atü während 10 bis 60 Minuten. Ebenso kann man die Fixierung durch die Einwirkung von Heissluft von 160 bis 210°C während 30 Sekunden bis 10 Minuten bewirken.

Mit den neuen Farbstoffen lassen sich auf diese Weise auf den genannten synthetischen Fasermaterialien sehr farbstarke Färbungen bei sehr guter Farbausbeute und gutem Aufbau erzeugen.

Die erhaltenen Färbungen gelber bis blauer Nuance sind sehr echt, beispielsweise gut licht-, wasser-, alkali-, wasch-, schweiss- und thermofixierrecht.

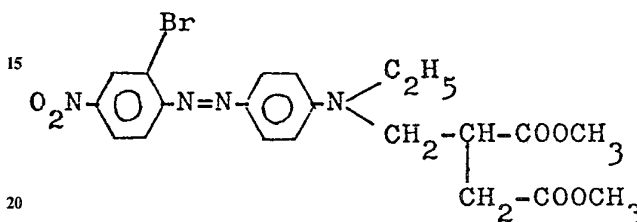
Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

10,9 Teile 2-Brom-4-nitroanilin werden in der ausreichenden Menge Eisessig gelöst. Diese Lösung lässt man in ein

Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 33%iger Salzsäure einlaufen.

Durch Eintragen von Eis senkt man die Temperatur auf 0 bis 5°C und diazotiert durch Zulaufenlassen von 10 ml 5 n Natriumnitrit-Lösung. Man rührt 1 Stunde nach, versetzt mit 2 Teilen Amidosulfosäure und klärt anschliessend mit Kieselgur. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung lässt man unter Rühren zu einer gekühlten, verdünnt essigsäuren Lösung von 14 Teilen N-Methylenbernsteinsäuredimethylester-N-äthylanilin fließen. Die Kupplung wird bei 0–5°C in saurem Medium zu Ende geführt. Nach ca. 12 h wird der erhaltene Farbstoff der Formel



abfiltriert, elektrolytfrei gewaschen und getrocknet.

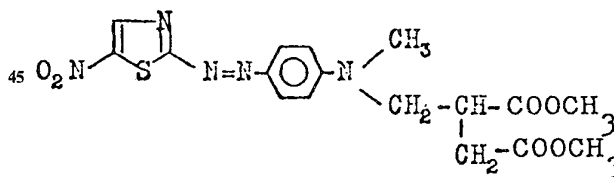
Man erhält 16 Teile eines roten Farbstoffpulvers, mit dem man Polyesterfasern aus wässriger Dispersion in klaren roten Tönen von guter Licht- und Sublimierechtheit anfärben kann.

Beispiel 2

7,3 Teile 2-Amino-5-nitrothiazol werden in 30 ml 85%iger Phosphorsäure gelöst. Bei 0 bis 5°C diazotiert man durch langsames Zulaufenlassen von 16 Teilen 40%iger Nitrosylschwefelsäure. 30 Minuten wird bei der angegebenen Temperatur nachgerührt, bevor man überschüssiges Nitrit mit 2 Teilen Amidosulfosäure zerstört.

Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung lässt man langsam zu einer gekühlten Lösung von 13,3 Teilen N-Methylenbernsteinsäuredimethylester-N-methylanilin in 50 ml Aceton unter Rühren und Kühlen zulaufen. Durch Zugabe von festem Natriumacetat wird gepuffert.

Nach 2stündigem Nachrühren gibt man die Kuppelbrühe auf 1000 Teile Wasser, filtriert den ausgefallenen Farbstoff der Formel



ab, wäscht elektrolytfrei und trocknet ihn.

Der Farbstoff zieht aus wässriger Dispersion auf Fasermaterialien aus Polyester, Celluloseacetaten und Polyamid sehr gut auf und liefert kräftige brillante Violettöne von sehr guter Licht- und Sublimierechtheit.

In der folgenden Tabelle sind weitere erfindungsgemässe Farbstoffe der Formel I angegeben:

Nr.	D-NH ₂	R ₁	R ₂	R ₃	Nuance auf Polyesterfasern
3	4-Nitroanilin	CH ₃	CH ₃	H	orange
4	2-Cyan-4-nitroanilin	CH ₃	CH ₃	H	rot
5	2-Cyan-4-nitro-6-bromanilin	CH ₃	CH ₃	H	blau-stich. rot
6	4-Aminobenzoessäureäthylester	CH ₃	CH ₃	H	goldgelb
7	4-Aminoazobenzol	CH ₃	CH ₃	H	orange
8	4-Amino-3-chlor-azobenzol	CH ₃	CH ₃	H	blau-stich. rot
9	2,4,5-Trichloranilin	CH ₃	CH ₃	H	goldgelb
10	4-Aminoacetanilid	CH ₃	CH ₃	H	goldgelb

Nr.	D-NH ₂	R ₁	R ₂	R ₃	Nuance auf Polyesterfasern
11	4-Cyananilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	goldgelb
12	2-Brom-4-cyananilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	orange
13	2-Chlor-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	scharlach
14	4-Aminobenzaldoxim	CH ₃	C ₂ H ₅	H	rotstich. gelb
15	2-Cyan-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	blaustich. rot
16	2,4-Dinitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	rot
17	2,4-Dinitro-6-chloranilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	blaustich. rot
18	2,6-Dichlor-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	gelbbraun
19	4-Aminobenzoesäureäthylester	CH ₃	C ₂ H ₅	H	goldgelb
20	2-Methoxy-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	rot
21	2-Amino-5-nitrothiazol	CH ₃	C ₂ H ₅	H	violett
22	2-Amino-6-nitrobenzthiazol	CH ₃	C ₂ H ₅	H	rot
23	2-Methyl-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	rot
24	2,4-Dinitro-6-bromanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	H	blaustich. rot
25	3-amino-5-nitrobenzothiazol	CH ₃	C ₂ H ₅	H	blau
26	4-Nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	scharlach
27	2-Chlor-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	rot
28	2-Cyan-4-nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	blaustich. rot
29	2,4-Dinitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	blaustich. rot
30	2,4-Dinitro-6-chloranilin	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	violett
31	1-Naphtylamin	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	gelbbraun
32	4-Chlor-2-trifluormethylanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	orange
33	4-Nitro-2-methylsulfonylanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	violett
34	2-Nitroanilin	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	rot
35	3-Phenyl-5-amino-1,2,4-thiadiazol	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	rot