

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Juli 2006 (13.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/072548 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09B 19/02 (2006.01) **C09B 62/20** (2006.01)

C09B 62/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/056969

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Dezember 2005 (20.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 063 724.5

31. Dezember 2004 (31.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO DEUTSCHLAND KG** [DE/DE]; Industriepark Höchst Geb. B 598, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EHRENBERG, Stefan** [DE/DE]; In Den Wiesen 5, 65795 Hattersheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

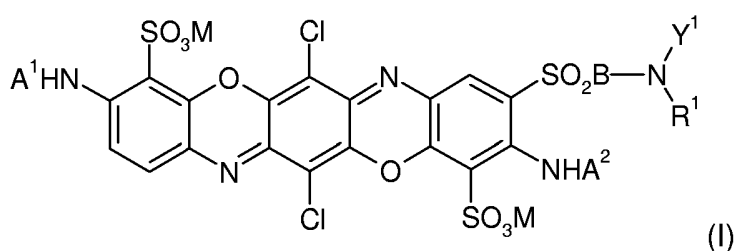
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

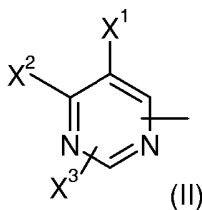
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: REACTIVE TRIPHENDIOXAZINE DYES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

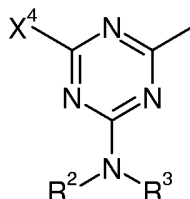
(54) Bezeichnung: REAKTIVE TRIPHENDIOXAZIN-FARBSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to triphenyldioxazine dye of general formula (I), wherein A¹, A², B, R¹, and M are defined as indicated in the claims while Y¹ represents a group of general formula (II) or (III), in which X¹ to X⁴ as well as R² and R³ are defined as indicated in the claims. Also disclosed are methods for the production of said dye and the use thereof for dyeing and printing materials containing hydroxy groups and/or carbonamide groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Triphenyldioxazinfarbstoff der allgemeinen Formel (I) worin A¹ und A², B, R¹ und M wie in den Ansprüchen angegeben definiert sind und Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) oder (III) steht worin X¹ bis X⁴, sowie R² und R³ wie in den Ansprüchen definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung,

sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien.

WO 2006/072548 A2

DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG 2004/D515 Dr.My

Reaktive Triphendioxazin-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der faserreaktive Farbstoffe und betrifft Farbstoffe, die eine Triphendioxazin-Struktur aufweisen.

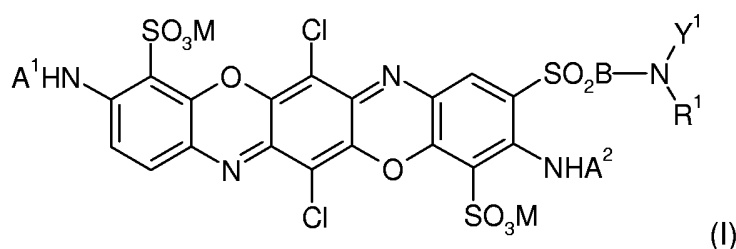
10

Aus der WO 99/51681 sind bereits Triphendioxazin-Farbstoffe, die Reaktivanker enthalten, bekannt. Diese weisen aber beim Färben von Textilmaterialien eine Reihe von technischen Nachteilen auf.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, Farbstoffe mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I



20

worin

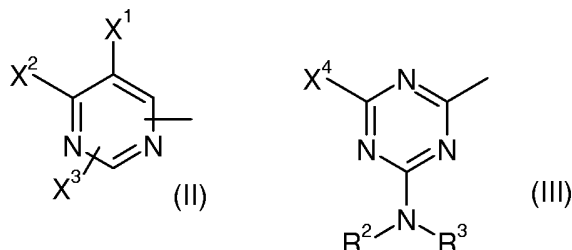
A¹ und A² unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, (C₁-C₆)-Alkyl oder substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl sind;

B für Phenylen, substituiertes Phenylen, Naphthylen oder substituiertes Naphthylen steht;

25

R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl steht;

Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel II oder III steht



worin

X^1 bis X^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder Halogen
bedeuten, wobei wenigstens ein Rest X^2 oder X^3 für Halogen steht;

X^4 Chlor oder Fluor bedeutet; und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl,
 (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Hydroxy, $-SO_3M$, $-SO_2Z$,
 $-OSO_3M$, $-COOM$, Cyano, (C_1-C_6) -Alkoxy, $ZSO_2-(C_1-C_6)$ -Alkoxy oder Phenyl
substituiert ist, Phenyl, Phenyl, das mit einem, zwei oder drei Substituenten
aus der Reihe (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_6) -Alkoxy- (C_1-C_6) -Alkoxy,
Hydroxy- (C_1-C_6) -Alkoxy, Halogen, $-SO_3M$, $-CH_2SO_3M$, $-SO_2Z$, $-SO_2NR^4R^5$, -
 $CON(R_6)-(CH_2)_{2-3}-SO_2Z$ oder $-NHCOX^5$ substituiert ist, oder

R^2 und R^3 zusammen mit dem sie tragenden N-Atom einen fünf- oder
sechsgliedrigen gesättigten Ring bilden, der ein oder zwei Gruppen $-O-$ oder
 $-NR^7-$ enthält, worin R^7 für Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl steht,

wobei

M für Wasserstoff, Ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines
Erdalkalimetalles;

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl oder
Hydroxy- (C_1-C_6) -Alkyl stehen;

R^6 für Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl steht;

Z $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2Y^2$ bedeutet, worin Y^2 für eine Gruppierung steht,
die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann; und

X^5 für $-CH(Hal)-CH_2-Hal$ oder $-CH(Hal)=CH_2$ steht, worin Hal Chlor oder
Brom ist.

(C_1-C_6) -Alkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigt sein und beispielsweise
für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, sek.-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, i-Butyl, tert.-

Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl bedeuten. Analoges gilt für (C₁-C₆)-Alkoxygruppen, die somit beispielsweise Methoxy oder Ethoxy bedeuten können.

(C₃-C₈)-Cycloalkyl steht bevorzugt für Cyclopentyl und Cyclohexyl, kann aber auch für Cyclobutyl und Cycloheptyl stehen.

- 5 Halogen kann beispielsweise für Fluor, Chlor oder Brom stehen.

Ein für M stehendes Alkalimetall ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium, während ein Erdalkalimetall, dessen Äquivalent für M stehen kann insbesondere Calcium ist. M steht insbesondere für Wasserstoff, Lithium, Natrium und Kalium, wobei Wasserstoff und Natrium besonders bevorzugt sind.

- 10 Eine für Y² stehende Gruppierung, die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann, ist beispielsweise Chlor, -OSO₃M, -S₂O₃M, -OPO₃M₂ und

(C₂-C₅)-Alkanoyloxy, wie zum Beispiel Acetyloxy, und Sulfobenzoyloxy. Eine bevorzugte Bedeutung für Y² ist Sulfato. Eine bevorzugte Bedeutungen für Z ist somit -CH₂CH₂OSO₃M, außerdem auch -CH=CH₂.

15

Für A¹ oder A² stehendes substituiertes Alkyl ist beispielsweise durch Hydroxy, Amino oder Sulfato substituiert und ist bevorzugt Hydroxyethyl, Sulfatoethyl oder Aminoethyl.

A¹ und A² haben bevorzugt die gleiche Bedeutung und stehen besonders bevorzugt

- 20 beide für Wasserstoff.

Substituenten von für B stehende Phenyl- und Naphthyl-Gruppen sind beispielsweise (C₁-C₆)-Alkyl, wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und Halogen, wie insbesondere Chlor.

- 25 B steht bevorzugt für 1,4-Phenyl, 1,3-Phenyl, 2,6-Naphthyl oder 2,7-Naphthyl.

R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, wobei Wasserstoff und Methyl besonders bevorzugt sind.

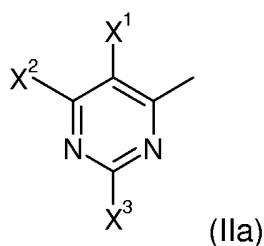
- 30 In besonders bevorzugten Triphenyldioxazinfarbstoffen der allgemeinen Formel I stehen

A¹ und A² für Wasserstoff;

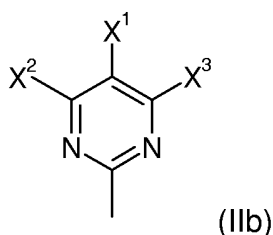
B für 1,4-Phenyl, 1,3-Phenyl, 2,6-Naphthyl oder 2,7-Naphthyl; und

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl.

Erfindungsgemäße Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I, in denen Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel II steht, können in Mischungen untereinander vorliegen, in denen sich die Einzelfarbstoffe insbesondere nur in der Reaktivgruppe der allgemeinen Formel II unterscheiden. Bevorzugte Mischungen dieser Art enthalten beispielsweise einen Reaktivfarbstoff, in denen Y¹ für eine Gruppe der Formel IIa

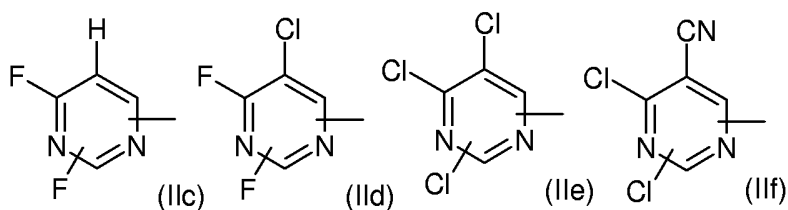


steht und einen Reaktivfarbstoff, in denen Y¹ für eine Gruppe der Formel IIb



steht.

X¹ bis X³ stehen bevorzugt für Cyan, Fluor oder Chlor. Besonders bevorzugte Gruppen der Formel II haben die Strukturen IIc bis IIf

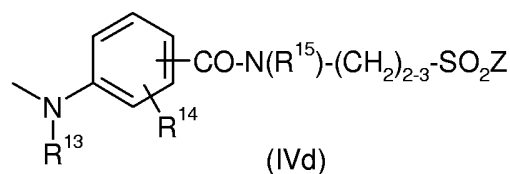
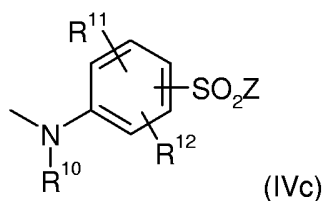
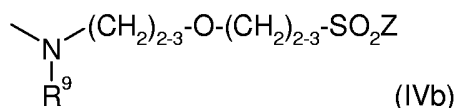
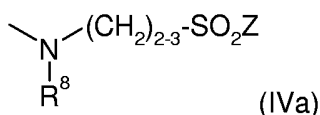


In erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I, in denen Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel III steht, leitet sich die Struktur –NR²R³ bevorzugt von folgenden Aminen HNR²R³ ab:

Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, Cyclohexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Methylethylamin,

Ethanolamin, Diethanolamin, 2-Methoxyethylamin, 2-Ethoxyethylamin,
 Sulfatoethylamin, Aminoessigsäure, N-Methylaminoessigsäure, Taurin,
 N-Methyltaurin, Methylaminomethansulfonsäure, Pyrrolidin, Piperidin, 1-Methyl-
 piperazin, Morpholin, Benzylamin, β -Phenylethylamin, N-Methylbenzylamin,
 5 Dibenzylamin, Anilin, 1-Amino-2-, 3- oder 4-methylbenzol, 1-Amino-3,4- oder 3,5-
 dimethylbenzol, 1-Amino-3-, 3- oder 4-ethylbenzol, 1-Amino-2-, 3- oder 4-
 methoxybenzol, 1-Amino-4-ethoxybenzol, 1-Amino-2-, 3- oder 4-
 (2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-Amino-2-, 3- oder 4-(2-methoxyethoxy)-benzol,
 1-Amino-2-, 3- oder 4-chlorbenzol, 2-, 3- oder 4-Amino-phenylmethansulfon-säure,
 10 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure,
 4-Aminobenzolsulfonsäure, 5-Aminobenzol-1,3- oder 1,4-disulfonsäure, 4-
 Aminobenzol-1,2- oder 1,3-disulfonsäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzolsulfonamid, 2-,
 3- oder 4-Aminobenzolsulfonsäuremethyleamid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzol-
 sulfonsäuredimethyleamid, sowie 2-, 3- oder 4-Aminobenzolsulfonsäure-(2-
 15 hydroxyethyl)-amid.

Besonders bevorzugt enthalten R^2 oder R^3 eine $-\text{SO}_2\text{Z}$ -Gruppe, wobei folgende für
 $-\text{NR}^2\text{R}^3$ stehende Strukturen IVa bis IVd besonders bevorzugt sind:



In den Strukturen IVa bis IVd bedeuten

R^8 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl, oder Phenyl;

R^9 , R^{10} und R^{13} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, oder
 durch Hydroxy, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$ oder Cyano substituiertes
 25 $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Hydroxyethyl, Sulfoethyl oder Sulfatoethyl;

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, insbesondere Methyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, insbesondere Methoxy, Halogen, insbesondere Chlor, oder $-SO_3M$;

R^{14} Wasserstoff oder $-SO_3M$;

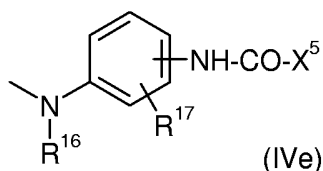
5 R^{15} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl;

Z $-CH_2CH_2OSO_3M$ oder $-CH=CH_2$; und

M Wasserstoff, Natrium oder Kalium.

Eine weitere besonders bevorzugte für $-NR^2R^3$ stehende Struktur ist die Struktur der

10 Formel IVe



worin

R^{16} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder durch Hydroxy, $-SO_3M$, $-OSO_3M$, $-COOM$ oder Cyano substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl;

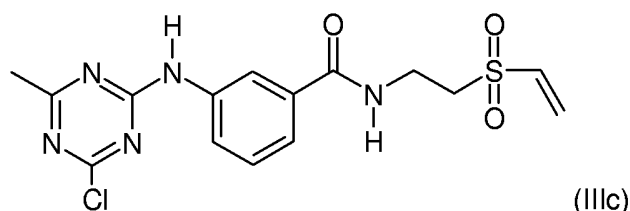
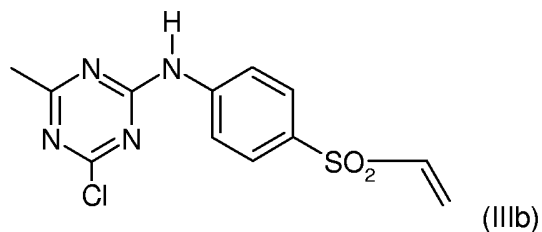
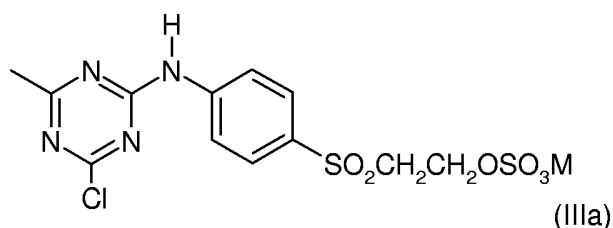
15 R^{17} Wasserstoff oder $-SO_3M$; bedeuten

X^5 wie oben angegeben definiert ist; und

M Wasserstoff, Natrium oder Kalium ist.

Besonders bevorzugte Gruppen der allgemeinen Formel III haben die Strukturen IIIa

20 bis IIIc



worin M wie oben angegeben definiert ist.

- 5 Erfindungsgemäße Triphenyldioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I, die einen Rest $-\text{SO}_2\text{Z}$ enthalten, können bei sonst gleicher Struktur hinsichtlich der faserreaktiven Gruppe $-\text{SO}_2\text{Z}$ unterschiedliche Struktur besitzen. Insbesondere kann bei sonst gleicher Struktur $-\text{SO}_2\text{Z}$ zum einen $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und zum anderen $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, besonders bevorzugt β -Sulfatoethylsulfonyle, bedeuten. Dabei kann
- 10 der Anteil des Farbstoffes in Vinylsulfonyle-Form bei bis zu etwa 95 Mol-%, bezogen auf den jeweiligen Farbstoffchromophor, liegen. Bevorzugt liegt der Anteil an Vinylsulfonyle-Farbstoff zu β -ethylsubstituiertem Farbstoff im Molverhältnis zwischen 5:95 und 95:5.
- 15 Die erfindungsgemäßen Triphenyldioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I liegen in der Regel als Farbstoffpräparation in fester, gelöster oder fein dispergierter Form vor. In fester Form enthalten sie im allgemeinen die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können des weiteren die in
- 20 Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wässriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtricitrat und Dinatriumhydrogenphosphat, geringe Mengen an Sikkativen oder, falls sie in flüssiger, wässriger Lösung

(einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, Substanzen, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

- 5 Beispielsweise liegen die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I als Farbstoffpulver oder als Farbstoffgranulat mit einem Gehalt von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpulver bzw. das Granulat, an einem Elektrolytsalz, das auch als Stellmittel bezeichnet wird, vor. Granulate weisen insbesondere Korngrößen von 50 bis 500 μm auf. Diese festen Präparationen
- 10 können zudem die erwähnten Puffersubstanzen in einer Gesamtmenge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation enthalten. Sofern die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I in wässriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in
- 15 diesen wässrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung, beträgt. Die wässrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, enthalten. Bevorzugt sind bis zu 2 Gew.-%, beispielsweise 0,1 zu 2 Gew.-%.

20

- Bevorzugte Präparationen der erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass ein Triphendioxazinfarbstoff der allgemeinen Formel I in Gegenwart von Wasser in geeigneten Mühlen aufgemahlt und, sofern eine pulverförmige Präparation
- 25 hergestellt werden soll, anschließend die Flüssigkeit entzogen wird.

- Geeignete Mühlen sind beispielsweise Kugel-, Schwing-, Perl- oder Sandmühlen. In ihnen wird der Triphendioxazinfarbstoff, bevorzugt in Form eines wässrigen Farbstoffpreßkuchens und in Gegenwart geeigneter, dem Fachmann bekannten
- 30 Hilfsmitteln, bis zu einer Korngröße von 0,5 bis 5 μm gemahlen. Vorzugsweise ist eine Korngrößenverteilung erwünscht, bei der 50 bis 90 % der Teilchen eine Größe $< 1 \mu\text{m}$ haben.

Es kann unter Umständen vorteilhaft sein, Triphendioxazinfarbstoff, Hilfsmittel und Wasser in einem Rührkessel oder Schlagtrog vorzumischen oder in einer Kolloidmühle vorzuzerkleinern.

- 5 Der Aufmahlprozess kann kontinuierlich in einer Mühlenkaskade oder aber diskontinuierlich in einem Mahlapparat erfolgen. Der Mahlprozess wird bevorzugt bei 0 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 20 bis 40 °C, durchgeführt.

- 10 Soll eine pulverförmige Präparation hergestellt werden, muss der so erhaltenen flüssigen Präparation die Flüssigkeit entzogen werden. Dies kann durch Vakuumtrocknung, Gefriertrocknung, durch Trocknung auf Walzentrocknern, vorzugsweise aber durch Sprühtrocknung geschehen. Geeignete Aggregate für die Sprühtrocknung sind Vakuumschaufeltrockner oder vorzugsweise Zerstäubungstrockner. Zur Zerstäubung des Mahlteiges können hierbei
15 Zweistoffdüsen, Druckdüsen oder Scheiben eingesetzt werden.

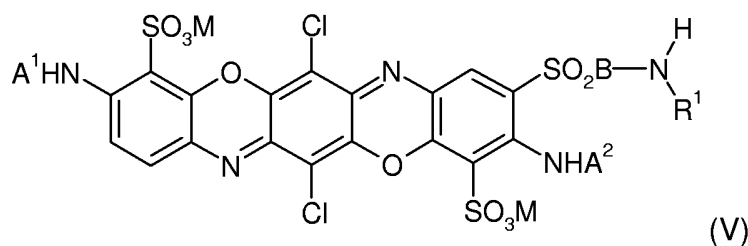
- Unter Umständen kann es zur Verbesserung der Dispersionsstabilität und insbesondere der Lagerstabilität und der Redispergierbarkeit der Flüssig- und Pulverpräparationen vorteilhaft sein, weitere nichtionogene Dispergiermittel
20 zuzusetzen.

- Nichtionogene Dispergiermittel oder Emulgatoren sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, wie zum Beispiel Ethylen oder Propylenoxid mit alkylierbaren Verbindungen, wie zum Beispiel Fettalkoholen, Fettaminen, fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen,
25 Arylalkylarylphenolen und Carbonsäureamiden, wie zum Beispiel Anlagerungsprodukte von 5 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten an C₈-C₁₀-Alkylphenole. Der Anteil dieser Dispergiermittel, bezogen auf den Anteil an Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I in der Präparation liegt bevorzugt bei 2 bis 35 Gew.%, besonders bevorzugt bei 5 bis 30 Gew. %.

30

Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel V

10



worin A^1 , A^2 , B, R^1 und M wie oben angegeben definiert sind, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI

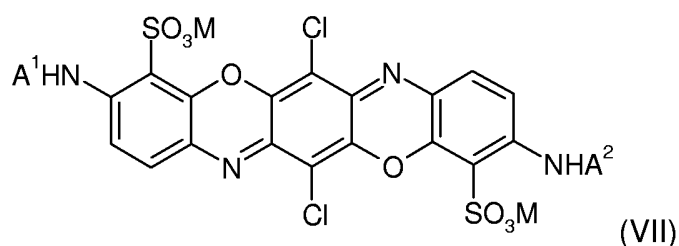
D-Het (VI)

5 worin

D Fluor oder Chlor bedeutet und

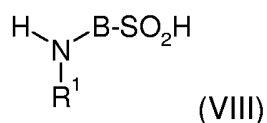
Het für eine Gruppe der Formeln II oder III steht, umsetzt.

- 10 Die Verbindungen der allgemeinen Formel V sind bekannt und zum Teil beispielsweise in WO 99/51681 beschrieben. Sie können etwa durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



worin A^1 , A^2 und M wie oben angegeben definiert sind mit einer Sulfinsäure der

- 15 allgemeinen Formel VIII



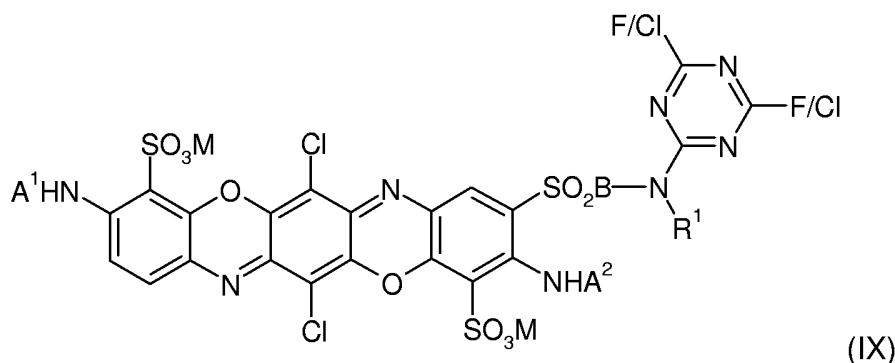
worin R^1 und B wie oben angegeben definiert sind, oder eines Salzes davon, in Gegenwart eines Oxidationsmittels erhalten werden (siehe beispielsweise Berichte 28 (1895), 1315-1318).

- 20 Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Eisen(III)-Salze, Peroxodisulfate (Persulfate), Permanganate, Mangandioxid, Chromsäure, Peroxide, Persäuren, Dichromate, Chlorate, Bromate, Iodate, Silberoxid, Bleioxid oder Bleitetraacetat. Peroxodisulfate und Eisen(III)-Salze sind bevorzugt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII und VIII sind bekannt und/oder

- 25 können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I, in denen Y^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel III steht, können alternativ auch hergestellt werden durch Umsetzung von Trifluortriazin oder Trichlortriazin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel V zu der Verbindung der allgemeinen Formel IX



worin A^1 , A^2 , B, R^1 und M wie oben angegeben definiert sind und F/Cl für Fluor oder Chlor steht, sowie weitere Umsetzung zum Triphendioxazinfarbstoff der allgemeinen Formel I mit einem Amin HNR^2R^3 , worin R^2 und R^3 wie oben angegeben definiert sind.

Die oben genannten Kondensationsreaktionen sind dem Fachmann an sich bekannt und können in allgemein üblicher, in der einschlägigen Literatur ausführlich beschriebenen Art und Weise ausgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I werden bei den oben beschriebenen Herstellungsverfahren als Lösung oder Suspension erhalten und können durch Aussalzen isoliert werden. Sie können auch sprühgetrocknet werden, auch ein Eindampfen der Lösung oder Suspension ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber in Form von Fasern der genannten Materialien verwendet. Bevorzugt werden sie zum Färben und Bedrucken

cellulosehaltiger Fasermaterialien aller Art verwendet. Außerdem eignen sie sich auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z. B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Es ist auch möglich, mit ihnen Textilien oder
5 Papier nach dem Ink Jet-Verfahren zu bedrucken.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I zum Färben oder Bedrucken der genannten Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken
10 solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man einen oder mehrere erfindungsgemäße Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I als Farbmittel einsetzt.

Bevorzugt kommen die genannten Materialien in Form von Fasermaterialien zur
15 Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind
20 vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern. Regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und
25 natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I lassen
30 sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten, Farbausbeuten. Vorzugsweise wird beim Ausziehverfahren bei einem pH von 3 bis 7, insbesondere bei einem pH von 4 bis 6 gefärbt. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden und liegt beispielsweise zwischen 1:3 und 1:50, vorzugsweise zwischen 1:5 und 1:30. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Zur Erhöhung der Nassechtheiten des gefärbten Materials kann in einer Nachbehandlung nichtfixierter Farbstoff entfernt werden. Diese Nachbehandlung erfolgt insbesondere bei einem pH-Wert von 8 bis 9 und Temperaturen von 75 bis 80°C.

Man kann dabei so vorgehen, dass man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Temperatur erwärmt und den Färbeprozess zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschten Falls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittels sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas oder Trinatriumphosphat.

Die erfindungsgemäßen Triphenyldioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen, sehr gutes Aufbauvermögen, sowie hohe Licht- und Schweißlichtechtheit aus. Sie können

daher nach dem Auszieh färbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert
5 klein, d. h. der Seifverlust sehr gering ist.

Auch lässt sich filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298);
10 J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den
15 gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von
20 beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So wird beispielsweise die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozess unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5
25 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

30 Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt bevorzugt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. Zum Färben von dieser Materialien können die üblichen, in der Literatur beschriebenen und dem Fachmann bekannten Färbe- und Druckverfahren herangezogen werden (siehe zum Beispiel H.-K.

Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main).

- Färbeflotten und Druckpasten, die aus gelösten oder fein dispergierten Farbstoffen bestehen, können außer den Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I und Wasser weitere Zusätze enthalten. Zusätze sind beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisierungsmittel und die Eigenschaften des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie Weichmachungsmittel, Zusätze zur Flammfestausrüstung und schmutz-, wasser- und ölabweisende oder wasserenthärtende Mittel.
- Insbesondere Druckpasten können auch natürliche oder synthetische Verdicker, wie beispielsweise Alginat und Celluloseether, enthalten. In den Färbebädern und Druckpasten können die Farbstoffmengen je nach gewünschter Farbtiefe in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen liegen die Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.%, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 Gew. % bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste vor.

- Die erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I zeichnen sich darin aus, dass sich nach dem Färbeprozess auf dem Fasermaterial nicht fixierte Farbstoffanteile sehr leicht auswaschen lassen, ohne dass Weißwäsche, die sich mit in dem Waschprozess befindet, durch den sich ablösenden Farbstoff angeschmutzt wird. Hieraus ergeben sich Vorteile für den Färbeprozess, in dem Waschzyklen und damit Kosten eingespart werden.

- Die mit den erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I hergestellten Färbungen und Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweißechtheiten sowie gute Plissierechtheit, Bügelechteit und Reibechtheit.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I in Drucktinten für den digitalen

Textildruck, sowie die genannten Drucktinten selbst. Unter dem Begriff digitaler Textildruck wird im Rahmen vorliegender Beschreibung insbesondere das InkJet-Verfahren verstanden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Drucktinten sind bevorzugt wässrig und enthalten einen oder mehrere der erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I, beispielsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Ebenfalls
- 10 enthalten sein können Kombinationen der erfindungsgemäßen Triphendioxazinfarbstoffe der allgemeinen Formel I mit anderen Reaktivfarbstoffen, die im Textildruck Verwendung finden. Für den Einsatz der Tinten im Continuous flow Verfahren kann durch Elektrolytzusatz eine Leitfähigkeit von 0,5 bis 25 mS/m eingestellt werden.
- 15 Als Elektrolyt eignen sich beispielsweise Lithiumnitrat und Kaliumnitrat. Die erfindungsgemäßen Drucktinten können organische Lösungsmittel mit einem Gesamtgehalt von 1-50%, bevorzugt von 5-30 Gew.-% enthalten. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, tert. Butanol, Pentylalkohol,
- 20 mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2,3-Propantriol, Butandiol, 1,3- Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 2,3-Propandiol, Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Hexandiol, D,L-1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol und 1,2- Octandiol, Polyalkylenglykole, wie zum Beispiel Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, Alkylenglykole mit 2 bis 8 Alkylengruppen,
- 25 wie zum Beispiel Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Thioglykol, Thiodiglykol, Butyltriglykol, Hexylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, niedrige Alkylether mehrwertiger Alkohole, wie zum Beispiel Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether,
- 30 Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonohehexylether, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Tetraethylenglykolmonomethylether,

- Tetraethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonobutylether und Tripropylenglykolisopropylether, Polyalkylenglykoether, wie zum Beispiel Polyethylenglykolmonomethylether, Polypropylenglykolglycerolether, Polyethylenglykoltridecylether und Polyethylenglykolnonylphenylether, Amine, wie zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Acetylethanolamin, N-Formylethanolamin und Ethylendiamin, Harnstoffderivate, wie zum Beispiel Harnstoff, Thioharnstoff, N-Methylharnstoff, N,N'- epsilon Dimethylharnstoff, Ethylenharnstoff und 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff, Amide, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Acetamid, Ketone oder Ketoalkohole, wie zum Beispiel Aceton und Diacetonalkohol, cyclische Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 2-Butoxyethanol, Benzylalkohol, 2-Butoxyethanol, Gamma-butyrolacton, epsilon – Caprolactam, ferner Sulfolan, Dimethylsulfolan, Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan, Dimethylsulfon, Butadiensulfon, Dimethylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, N-Cyclohexyl-Pyrrolidon, N- Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-Pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 1-(2-Hydroxyethyl)-2- Pyrrolidon, 1-(3-Hydroxypropyl)-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 1,3- Dimethyl-2-imidazolinon, 1,3-Bismethoxymethylimidazolidin, 2-(2- Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, 2- (2-Propoxyethoxy)ethanol, Pyridin, Piperidin, Butyrolaceton, Trimethylpropan, 1,2- Dimethoxypropan, Dioxan, Ethylacetat, Ethylendiamintetraacetat, Ethylpenthylether, 1,2-Dimethoxypropan und Trimethylpropan.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Drucktinten die üblichen Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Viskositätsmoderatoren um Viskositäten im Bereich von 1,5 bis 40,0 mPas in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C einzustellen.

- Bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 20 mPas und besonders bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1,5 bis 15 mPas.

Als Viskositätsmoderatoren eignen sich rheologische Additive beispielsweise: Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon sowie deren Co-Polymere,

Polyetherpolyol, Assoziativverdicker, Polyharnstoff, Polyurethan, Natriumalginate, modifizierte Galaktomannane, Polyetherharnstoff, Polyurethan und nichtionogene Celluloseether.

Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Drucktinten oberflächenaktive

- 5 Substanzen zur Einstellung von Oberflächenspannungen von 20 bis 65 mN/m, die in Abhängigkeit von dem verwendeten Verfahren (Thermo- oder Piezotechnologie) gegebenenfalls angepasst werden.

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich beispielsweise Tenside aller Art, bevorzugt nichtionogene Tenside, Butyldiglykol und 1,2 Hexandiol.

- 10 Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie beispielsweise Stoffe zur Hemmung des Pilz- und Bakterienwachstums in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte enthalten.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der Komponenten in Wasser hergestellt werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Drucktinten eignen sich für den Einsatz in Tintenstrahldruckverfahren zum Bedrucken der verschiedensten vorpräparierten Materialien, wie Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethanen, und insbesondere cellulosehaltiger Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und
- 20 Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemäßen Drucktinten sind auch zum Bedrucken von vorbehandelten hydroxygruppenhaltigen bzw. aminogruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z. B. von Gemischen aus Baumwolle, Seide, Wolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

- 25 Im Gegensatz zum konventionellen Textildruck, bei dem die Druckfarbe bereits sämtliche Fixierchemikalien und Verdickungsmittel für einen Reaktivfarbstoff enthält, müssen beim Ink-Jet-Druck die Hilfsmittel in einem separaten Vorbehandlungsschritt auf das textile Substrat aufgebracht werden.

Die Vorbehandlung des textilen Substrates, wie zum Beispiel Cellulose- und

- 30 Celluloseregeneratfasern sowie Seide und Wolle, erfolgt vor dem Bedrucken mit einer wässrigen alkalischen Flotte. Zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen benötigt man Alkali, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Trinatriumphosphat, Natriumsilikat, Natriumhydroxid, Alkalispender wie zum Beispiel

Natriumchloracetat, Natriumformiat, hydrotrope Substanzen wie zum Beispiel Harnstoff, Reduktionsinhibitoren, wie zum Beispiel Natriumnitrobenzolsulfonate, sowie Verdickungsmittel, die das Fließen der Motive beim Aufbringen der Druckfarbe verhindern, dies sind beispielsweise Natriumalginat, modifizierte Polyacrylate oder hochveretherte Galaktomannane.

Diese Reagenzien zur Vorpräparierung werden mit geeigneten Auftragsgeräten, beispielsweise mit einem 2- oder 3-Walzenfoulard, mit berührungslosen Sprühtechnologien, mittels Schaumauftrag oder mit entsprechend angepassten Ink-Jet Technologien in definierter Menge gleichmäßig auf das textile Substrat

aufgebracht und anschließend getrocknet.

Nach dem Bedrucken wird das textile Fasermaterial bei 120 bis 150 °C getrocknet und anschließend fixiert.

Die Fixierung der mit Reaktivfarbstoffen hergestellten Ink-Jet-Drucke kann erfolgen bei Raumtemperatur, oder mit Sattedampf, mit überhitztem Dampf, mit Heißluft, mit Mikrowellen, mit Infrarotstrahlung, mit Laser- oder Elektronenstrahlen oder mit anderen geeigneten Energieübertragungsarten.

Man unterscheidet ein- und zweiphasige Fixierungsprozesse. Bei der einphasigen Fixierung befinden sich die zur Fixierung notwendigen Chemikalien bereits auf dem textilen Substrat, während bei der zweiphasigen Fixierung diese Vorbehandlung unterbleiben kann. Zur Fixierung wird nur Alkali benötigt, das nach dem Ink-Jet-Druck vor dem Fixierprozess ohne Zwischentrocknung aufgebracht wird. Auf weitere Zusätze wie Harnstoff oder Verdickungsmittel kann verzichtet werden.

Im Anschluss an die Fixierung wird die Drucknachbehandlung durchgeführt, die die Voraussetzung für gute Echtheiten, hohe Brillanz und einen einwandfreien Weißfond ist.

Die mit den erfindungsgemäßen Drucktinten hergestellten Drucke besitzen, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute

Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweißechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozent dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

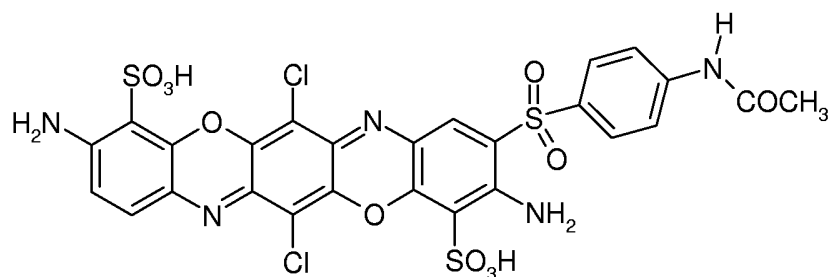
- 5 Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säure angegeben. Im allgemeinen werden sie aber in Form ihrer Alkalimetallsalze, wie Lithium-, Natrium oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten
- 10 Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Die für die erfindungsgemäßen Farbstoffe angegebenen Absorptionsmaxima (λ) im sichtbaren Bereich wurden anhand ihrer Alkalimetallsalze in wässriger

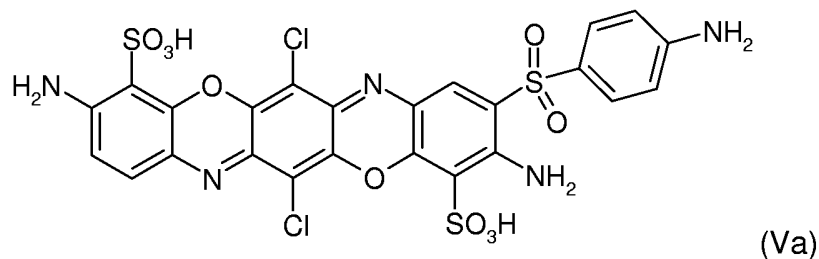
15 Lösung ermittelt.

Beispiel 1

a) 74,2 Teile einer Verbindung der Formel



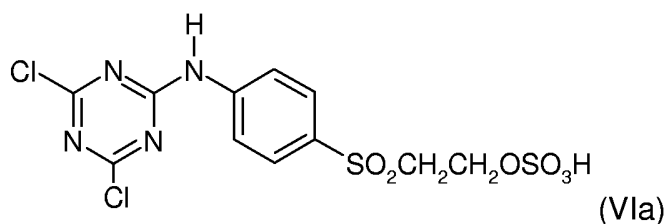
- 20 werden in 1000 Teilen 15%-iger Salzsäure auf 90°C erhitzt. Nach beendeter Verseifung der Acetylgruppe und Abkühlen der Reaktionsmischung wird der erhaltene Rückstand abfiltriert. Dabei wird die Verbindung der Formel Va



- 25 erhalten.

b) Eine Lösung von 14,1 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)anilin in 100 Teilen Wasser mit einem pH-Wert von 4 – 4,5 wird innerhalb von 30 Minuten zu einer Suspension von 9,4 Teilen Cyanurchlorid in 50 Teilen Wasser und 100 Teilen Eis gegeben. Die

5 Acylierung wird bei einem pH-Wert von 2 durchgeführt. Es resultiert die Verbindung der Formel VIa

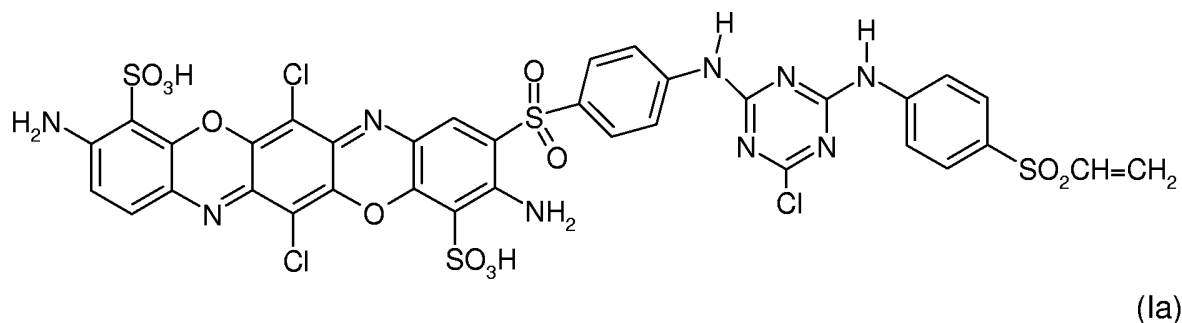


10 c) 32 Teile der Verbindung der Formel Va werden in 500 Teilen Wasser suspendiert und bei 70°C und pH 4 – 4,5 in Lösung gebracht. Nach schnellem Abkühlen auf 45-50°C wird die Verbindung der Formel VIa innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Der pH-Wert wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung bei 4 – 4,5 gehalten. Bei 45-50°C wird nachgerührt.

15 Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 15-20°C abgekühlt, mit 2N Natronlauge auf pH 11 – 11,5 gestellt, gehalten und nachgerührt.

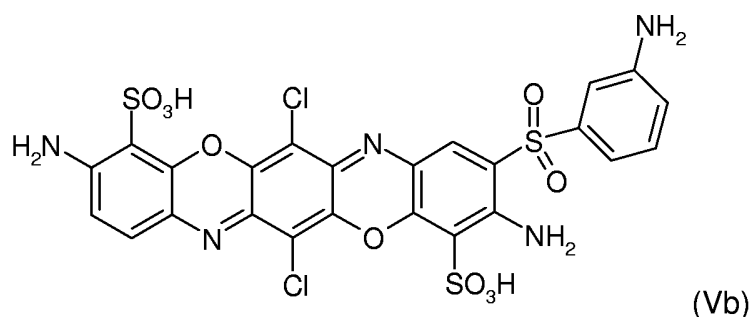
Nach beendeter Vinylisierung wird der pH-Wert auf 6,5 – 7 gestellt und der suspendierte Farbstoff abfiltriert und getrocknet. 10 g des erhaltenen Farbstoffs werden in einer Perlmühle (100g Glasperlen; Durchmesser 0,3 – 0,4 mm) in

20 Gegenwart von 70ml Wasser 6 Stunden bei 25°C gemahlen. Der fein dispergierte Farbstoff der Formel Ia



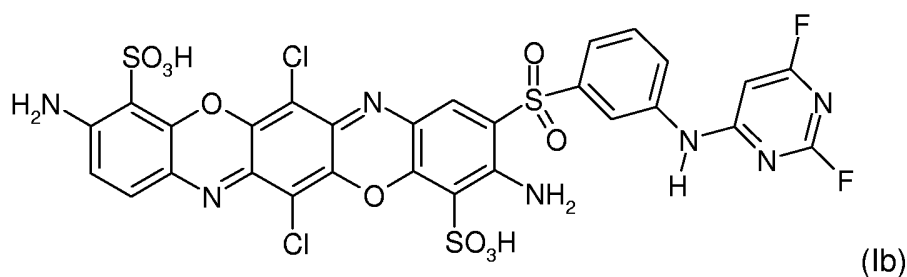
färbt Polyamid und Wolle in brillanten rotstichig blauen Tönen.

14,0 Teile der Verbindung der Formel Vb



werden in 200 Teilen Wasser suspendiert und bei 70°C und pH 5,0 – 5,5 in Lösung gebracht. Nach schneller Abkühlung auf 50°C werden innerhalb von 30 Minuten 4,0
5 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin eingetropft. Mit 20%-iger Sodalösung wird der pH-Wert bei 5,0 – 5,5 gehalten. Bei 50-55°C wird 2 Stunden nachgerührt.

Nach beendeter Reaktion fällt man den Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid aus, saugt ab und trocknet. Der erhaltene Farbstoff der Formel Ib

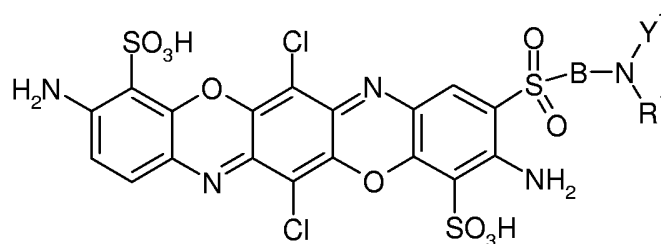


10 färbt Baumwolle in brillanten blauen Tönen.

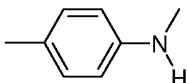
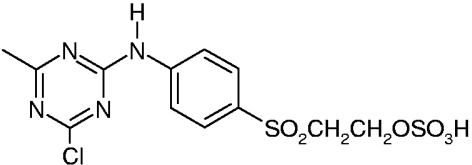
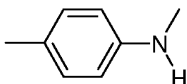
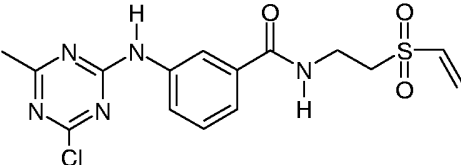
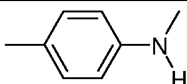
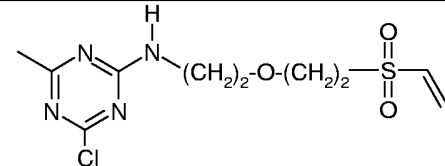
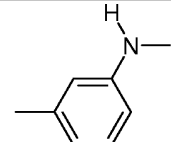
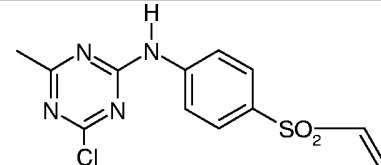
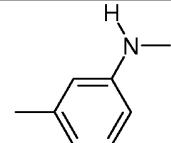
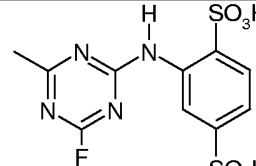
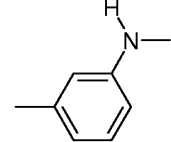
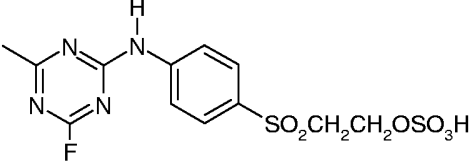
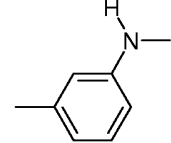
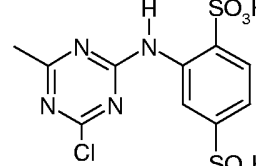
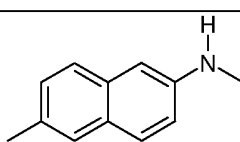
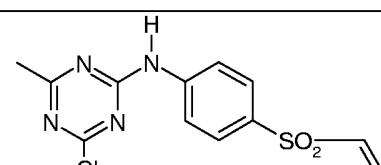
Beispiele 3 bis 13

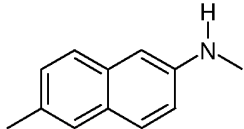
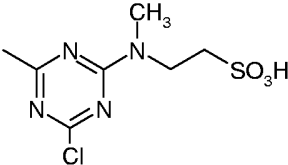
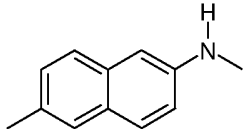
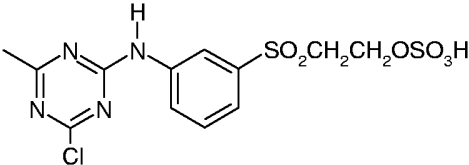
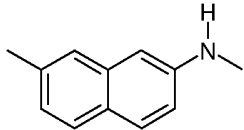
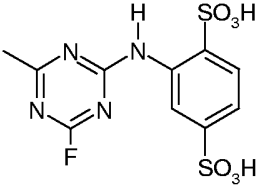
15

Analog zu den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Verfahren erhält man die nachstehenden Farbstoffe der Beispiele 3 bis 13



Beispiel	-B-N (R¹)-	-Y¹	Farbton	λ
----------	------------	-----	---------	---

Beispiel	-B-N (R ¹)-	-Y ¹	Farbton	λ
3			blau	610
4			blau	595
5			blau	600
6			blau	590
7			blau	595
8			blau	600
9			blau	598
10			blau	615

Beispiel	-B-N (R ¹)-	-Y ¹	Farbton	λ
11			blau	612
12			blau	610
13			blau	618

Färbebeispiel 1

Es werden 8 Teile des Farbstoffes gemäß Beispiel 1 in 2000 Teilen Wasser gelöst
 5 und 5 Teile Natriumsulfat, 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf einem
 Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid)
 sowie 5 Teile Natriumacetat zugegeben.

Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von 4,5 gestellt. Das
 Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 100 Teile eines
 10 Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von 50 Minuten auf eine
 Temperatur von 100°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt
 man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit
 warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschließend geschleudert und
 getrocknet. Es wird eine blaue Färbung mit guten Licht- und Nassechtheiten, sowie
 15 guter Faseregalität erhalten.

Färbebeispiel 2

Es werden 8 Teile des gemäß Beispiel 1 dispergierten Farbstoffes in 2000 Teilen
 Wasser verrührt und 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf einem
 20 Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid,
 sowie 5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf

einen Wert von 5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 100 Teile eines PA-Gewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von 50 Minuten auf eine Temperatur von 110°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 60°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das

- 5 PA-Gewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, geseift und anschließend geschleudert und getrocknet.

Es wird eine blaue Färbung mit guten Licht- und Nassechtheiten, sowie guter Faseregalität erhalten.

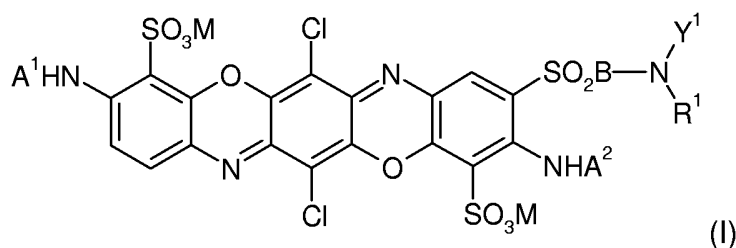
10 Färbebeispiel 3

2 Teile eines gemäß Beispiel 3 erhaltenen Farbstoffes und 50 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls

- 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines
15 Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbebades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-80°C) erhöht und diese Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wässrigen
20 Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke blaue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

1. Triphendioxazinfarbstoff der allgemeinen Formel I



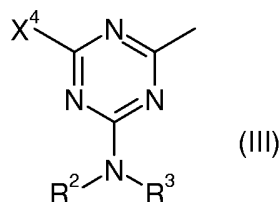
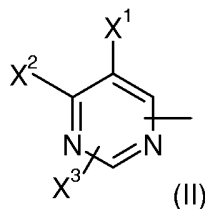
worin

A¹ und A² unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, (C₁-C₆)-Alkyl oder substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl sind;

B für Phenylen, substituiertes Phenylen, Naphthylen oder substituiertes Naphthylen steht;

R¹ für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl steht;

Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel II oder III steht



worin

X¹ bis X³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder Halogen bedeuten, wobei wenigstens ein Rest X² oder X³ für Halogen steht;

X⁴ Chlor oder Fluor bedeutet; und

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₁-C₆)-Alkyl, das durch Hydroxy, -SO₃M, -SO₂Z, -OSO₃M, -COOM, Cyano, (C₁-C₆)-Alkoxy, ZSO₂-(C₁-C₆)-Alkoxy oder Phenyl substituiert ist, Phenyl, Phenyl, das mit einem, zwei oder drei Substituenten aus der Reihe (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-Alkoxy,

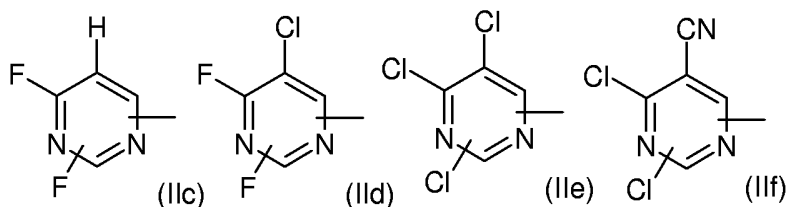
Hydroxy-(C₁-C₆)-Alkoxy, Halogen, -SO₃M, -CH₂SO₃M, -SO₂Z, -SO₂NR⁴R⁵, -CON(R₆)-(CH₂)₂₋₃-SO₂Z oder -NHCOX⁵ substituiert ist, oder R² und R³ zusammen mit dem sie tragenden N-Atom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring bilden, der ein oder zwei Gruppen -O- oder -NR⁷- enthält, worin R⁷ für Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl steht, wobei M für Wasserstoff, Ammonium, ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalles; R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl oder Hydroxy-(C₁-C₆)-Alkyl stehen; R⁶ für Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl steht; Z -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂Y² bedeutet, worin Y² für eine Gruppierung steht, die durch Einwirkung von Alkali eliminiert werden kann; und X⁵ für -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -CH(Hal)=CH₂ steht, worin Hal Chlor oder Brom ist.

2. Triphendioxazinfarbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A¹ und A² für Wasserstoff;

B für 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, 2,6-Naphthylen oder 2,7-Naphthylen; und

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen.

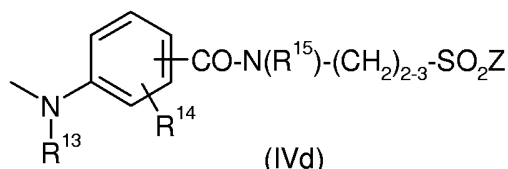
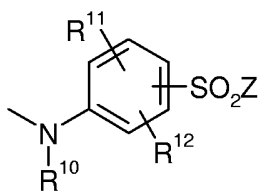
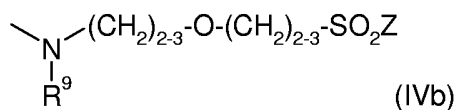
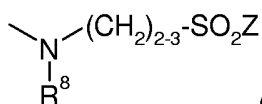
3. Triphendioxazinfarbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y¹ für eine Gruppe der Formel IIc, IId, IIe oder II f



steht.

4. Triphendioxazinfarbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel III steht, worin -NR²R³ für eine

Gruppe der Formel IVa, IVb, IVc oder IVd



steht, worin

R^8 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl, oder Phenyl;

5 R^9 , R^{10} und R^{13} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, oder durch Hydroxy, $\text{---SO}_3\text{M}$, $\text{---OSO}_3\text{M}$, ---COOM oder Cyano substituiertes $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Hydroxyethyl, Sulfoethyl oder Sulfatoethyl;

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, insbesondere Methyl, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy, Halogen, insbesondere Chlor, oder $\text{---SO}_3\text{M}$;

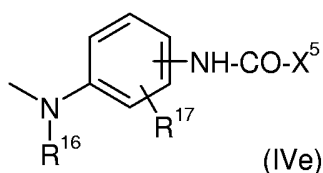
R^{14} Wasserstoff oder $\text{---SO}_3\text{M}$;

R^{15} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl oder Phenyl;

Z $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ oder ---CH=CH_2 ; und

M Wasserstoff, Natrium oder Kalium.

15 oder für eine für eine Gruppe der Formel IVe



steht, worin

R^{16} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl oder durch Hydroxy, $\text{---SO}_3\text{M}$, $\text{---OSO}_3\text{M}$, ---COOM oder Cyano substituiertes $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl;

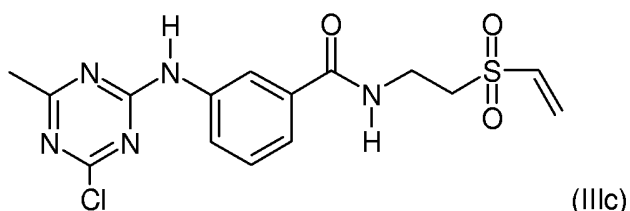
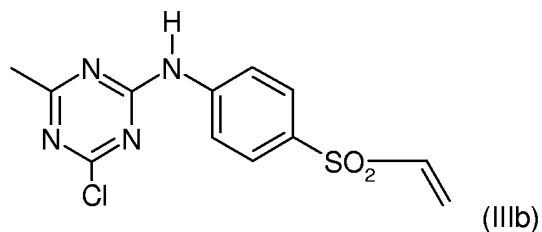
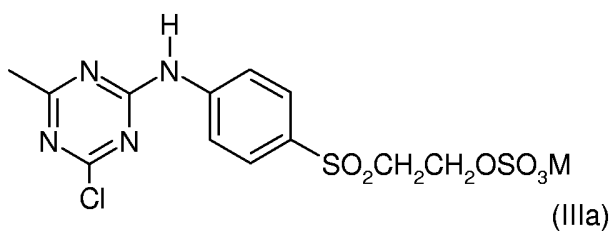
20 R^{17} Wasserstoff oder $\text{---SO}_3\text{M}$; bedeuten

X^5 wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist; und

M Wasserstoff, Natrium oder Kalium ist.

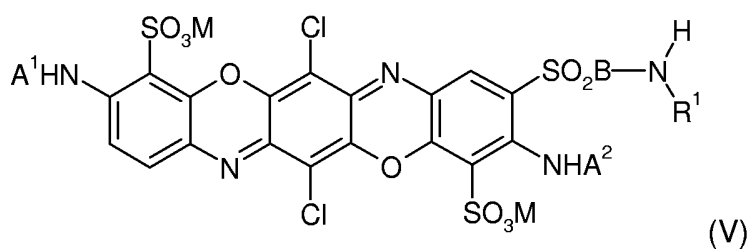
5. Triphenyldioxazinfarbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,

25 dass Y^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel IIIa bis IIIc



worin M wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, steht.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Triphendioxazinfarbstoffes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel V



- 10 worin A¹, A², B, R¹ und M wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI

D-Het (VI)

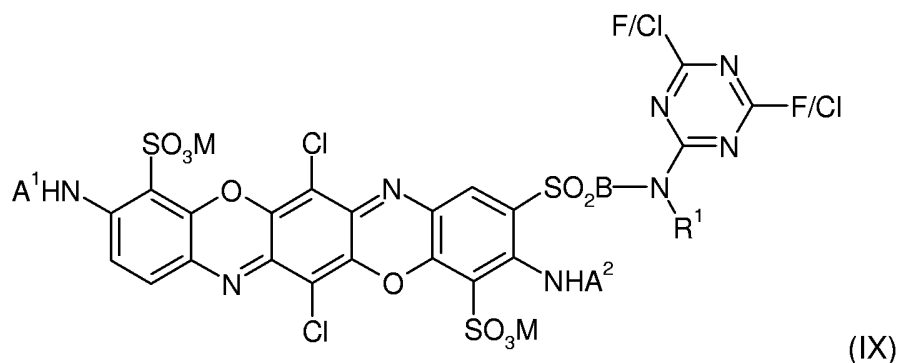
worin

D Fluor oder Chlor bedeutet und

- 15 Het für eine Gruppe der Formeln II oder III steht, umsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Triphendioxazinfarbstoffes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin Y¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel III steht, dadurch gekennzeichnet, dass Trifluortriazin oder Trichlortriazin mit einer

- 20 Verbindung der allgemeinen Formel V zu der Verbindung der allgemeinen Formel IX



worin A¹, A², B, R¹ und M wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind und F/Cl für Fluor oder Chlor steht,

umgesetzt wird und diese mit einem Amin HNR²R³, worin R² und R³ wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, weiter umgesetzt wird.

8. Verwendung eines Triphenyldioxazinfarbstoffes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien.

9. Farbstoffpräparation, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Triphenyldioxazinfarbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in fester, gelöster oder fein dispergierter Form enthält.

10. Drucktinte für den digitalen Textildruck, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Triphenyldioxazinfarbstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.