



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 751/84

㉔ Anmeldungsdatum: 16.02.1984

③① Priorität(en): 17.02.1983 JP 58-25986

㉔ Patent erteilt: 27.02.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 27.02.1987

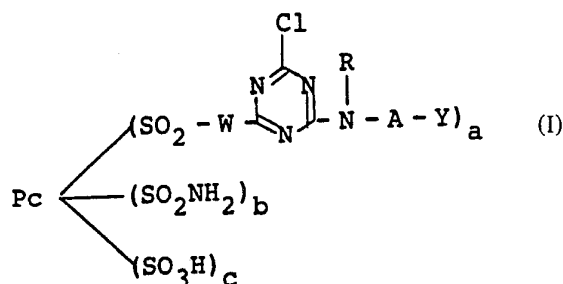
⑦③ Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited,
Osaka-shi/Osaka (JP)

⑦② Erfinder:
Omura, Takashi, Ashiya-shi (JP)
Takahashi, Mikoto, Toyonaka-shi (JP)
Harada, Naoki, Ibaraki-shi (JP)
Takeshita, Akira, Toyonaka-shi (JP)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

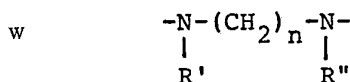
⑤④ **Phthalocyanin-Faserreaktivfarbstoffe.**

⑤⑦ Beschrieben werden Phthalocyaninverbindungen in Form freier Säuren der Formel:

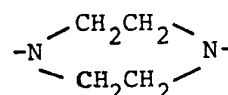


worin bedeuten:

Pc einen metallfreien oder -haltigen Phthalocyaninrest;



mit R' und R'', die gleich oder verschieden sein können, gleich einem Wasserstoffatom oder einer Methyl- oder Ethylgruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder



R eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppe;
A eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe;

Y eine Gruppe der Formeln $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkalis abspaltbare Gruppe steht;

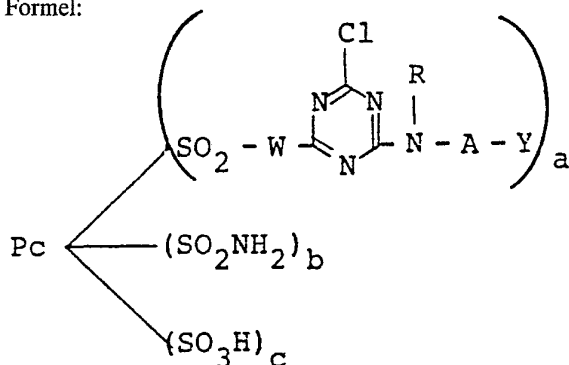
a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und
b und c jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4,$$

die sich zum Anfärben oder Bedrucken von Fasermaterialien, insbesondere Cellulosefasern, eignen.

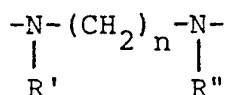
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung in Form einer freien Säure der allgemeinen Formel:

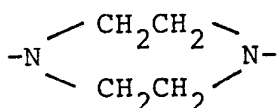


worin bedeuten:

Pc einen metallfreien oder -haltigen Phthalocyaninrest;
W eine Gruppe der Formeln:



mit R' und R'', die gleich oder verschieden sein können, gleich einem Wasserstoffatom oder einer Methyl- oder Ethylgruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder



R eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppe;

A eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe;

Y eine Gruppe der Formeln $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkyls abspaltbare Gruppe steht;

a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und b und c, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4.$$

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der angegebenen Formel entspricht, worin bedeuten:

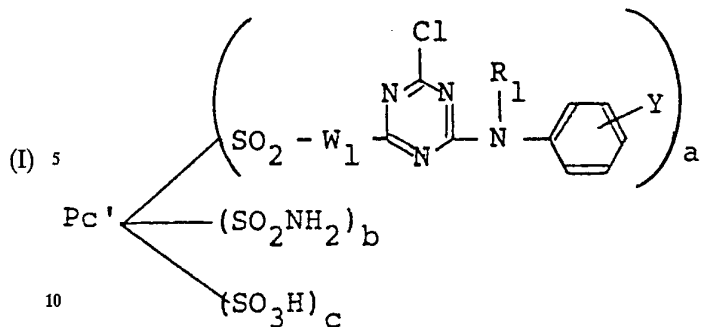
Pc einen Nickel- oder Kupferphthalocyaninrest und A eine gegebenenfalls ein- oder zweifach chlor-, brom-, methyl-, ethyl-, methoxy-, ethoxy- oder sulfosubstituierte Phenylengruppe oder eine gegebenenfalls einfach sulfosubstituierte Naphthylengruppe.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der angegebenen Formel entspricht, worin bedeuten:

Pc einen Nickel- oder Phthalocyaninrest;
R eine gegebenenfalls hydroxyl-, cyano-, alkoxy-, carboxy-, carbamoyl-, alkoxy-carbonyl-, alkyl-carbonyloxy-, sulfo-, sulfamoyl- oder halogensubstituierte C₁- bis C₄-Alkylgruppe und A eine gegebenenfalls ein- oder zweifach chlor-, brom-, methyl-, ethyl-, methoxy-, ethoxy- oder sulfosubstituierte Phenylengruppe.

4. Verbindung nach Anspruch 1 in Form einer freien Säure der allgemeinen Formel:

2

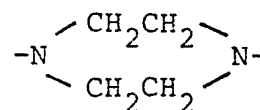


worin bedeuten:

Pc' einen Nickel- oder Kupferphthalocyaninrest;
W₁ eine Gruppe der Formel



mit n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder der Formel



R₁ eine Methyl-, Ethyl-, n- oder Isopropyl-, 2-Carboxyethyl-, 2-Carbamoyl-, 2-Hydroxyethyl- oder 2-Sulfoethylgruppe;

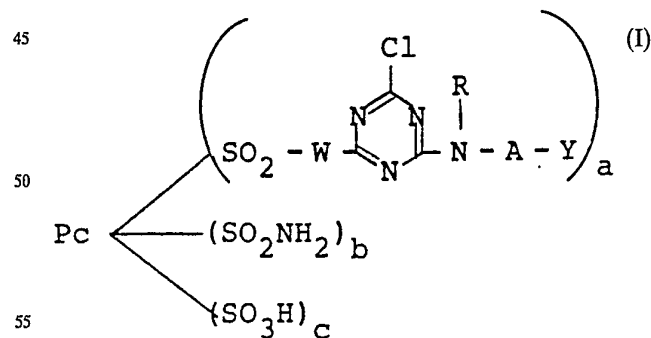
Y eine Gruppe der Formeln $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkyls abspaltbare Gruppe steht;

a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und b und c, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4.$$

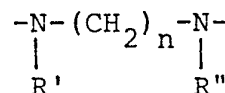
5. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der angegebenen Formel entspricht, worin Y für eine Gruppe steht.

6. Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyaninverbindung in Form einer freien Säure der allgemeinen Formel:

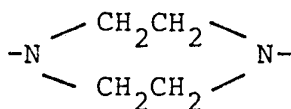


worin bedeuten:

Pc einen metallfreien oder -haltigen Phthalocyaninrest;
W eine Gruppe der Formeln:



mit R' und R'', die gleich oder verschieden sein können, gleich einem Wasserstoffatom oder einer Methyl- oder Ethylgruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder



R eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppe;

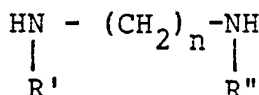
A eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe;

Y eine Gruppe der Formeln $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkalis abspaltbare Gruppe steht;

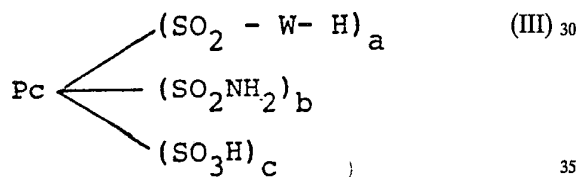
a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und b und c, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4,$$

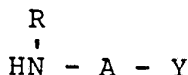
dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalocyaninsulfochlorid mit einer Diaminverbindung in Form von Piperazin oder eines Alkyldiamins der allgemeinen Formel:



worin R', R'' und n die angegebene Bedeutung besitzen, zu Verbindung der allgemeinen Formel:

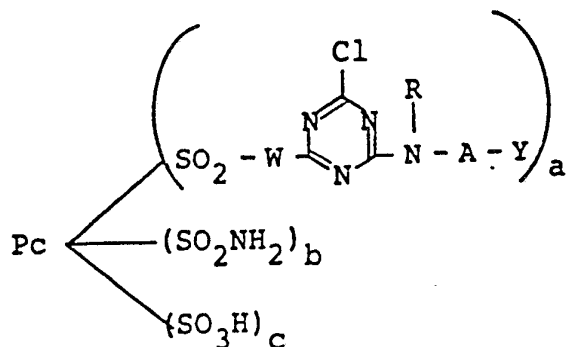


worin Pc, W, a, b und c die angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und danach die erhaltene Verbindung der Formel (III) und ein aromatisches Amin der allgemeinen Formel:



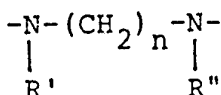
worin R, A und Y die angegebene Bedeutung besitzen, in beliebiger Reihenfolge mit Cyanurchlorid umgesetzt.

7. Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyaninverbindung in Form einer freien Säure der allgemeinen Formel:



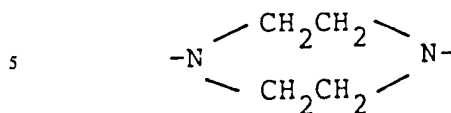
worin bedeuten:

Pc einen metallfreien oder -haltigen Phthalocyaninrest;
W eine Gruppe der Formeln:



mit R' und R'', die gleich oder verschieden sein können, gleich

einem Wasserstoffatom oder einer Methyl- oder Ethylgruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder



R eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppe;

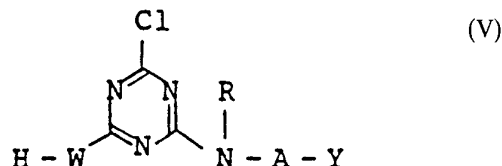
A eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe;

Y eine Gruppe der Formeln $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkalis abspaltbare Gruppe steht;

a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und b und c, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4,$$

dadurch gekennzeichnet, dass man in beliebiger Reihenfolge Cyanursäurechlorid mit der Diaminverbindung der angegebenen Bedeutung und dem aromatischen Amin der Formel (IV) zu einer Triazinverbindung der allgemeinen Formel:

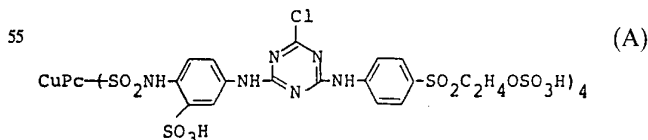


worin W, R, A und Y die angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und danach die erhaltene Triazinverbindung der Formel (V) mit einem Phthalocyaninsulfochlorid reagieren lässt.

Die Erfindung betrifft Phthalocyaninverbindungen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, insbesondere Phthalocyaninverbindungen mit zwei faserreaktiven Gruppen und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

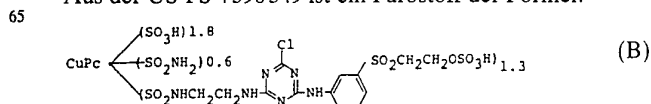
Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffe mit einer Monohalogen-triazinylgruppe, einer Sulfatoethylsulfonylegruppe u. dgl. sind bekannt. Es wurden auch bereits Reaktivfarbstoffe der beschriebenen Art mit sowohl einer Sulfatoethylsulfonylegruppe entwickelt. Diese sollen hinsichtlich ihres Farbstoffleistungsvermögens verbessert sein. Unglücklicherweise kranken jedoch diese Reaktivfarbstoffe immer noch an unzureichenden Farbstoffeigenschaften, z. B. Fixiergrad, Färbegeschwindigkeit, Auswascheigenschaften, Niedrigtemperaturfärbvermögen, Egalfärbegenschaften, Löslichkeit, Echtheit und dergleichen.

Aus der JP-OS 18184/1964 ist ein Farbstoff der Formel:



worin CuPc für einen Kupferphthalocyaninrest steht, bekannt. Dieser Farbstoff zeigt einen unzureichenden Fixiergrad, unzureichende Auswascheigenschaften und ein unzureichendes Niedrigtemperatur-Färbvermögen.

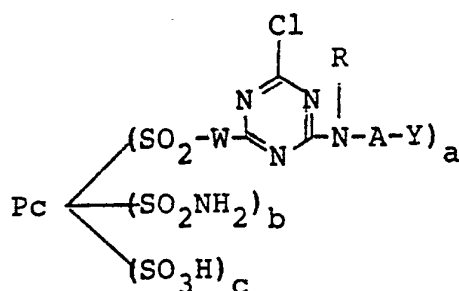
Aus der US-PS 4 396 549 ist ein Farbstoff der Formel:



worin CuPc ebenfalls für einen Kupferphthalocyaninrest steht, bekannt. Dieser Farbstoff krankt an einem unzureichenden Fixiergrad, einer unzureichenden Färbegeschwindigkeit und einer nicht ausreichenden Löslichkeit (insbesondere wenn die Sulfatoethylsulfonylgruppe durch Einwirkung von Alkalien in die Vinylsulfonylgruppe übergeht).

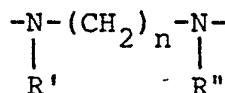
Erfindungsgemäss wurde nun versucht, die geschilderten Schwierigkeiten bei Phthalocyanin-Reaktivfarbstoffen mit den beiden genannten reaktiven Gruppen zu lösen. Hierbei zeigte es sich, dass die verbindende Gruppe zwischen der Monohalogen-triazinylgruppe und der aromatischen Gruppe, an der die Sulfatoethylsulfonylgruppe hängt, in entscheidender Weise die verschiedensten Farbstoffeigenschaften beeinflusst und dass man die geschilderten Schwierigkeiten durch geeignete Wahl einer passenden verbindenden Gruppe lösen kann.

Gegenstand der Erfindung sind somit Phthalocyaninverbindungen in Form freier Säuren der allgemeinen Formel:

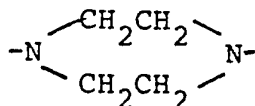


worin bedeuten:

Pc einen metallfreien oder -haltigen Phthalocyaninrest;
W eine Gruppe der Formeln:



mit R' und R'', die gleich oder verschieden sein können, gleich einem Wasserstoffatom oder einer Methyl- oder Ethylgruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder



R eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppe;

A eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe;

Y eine Gruppe der Formeln $\text{-SO}_2\text{CH=CH}_2$ oder $\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, in welcher Z für eine bei Einwirkung eines Alkalis abspaltbare Gruppe steht;

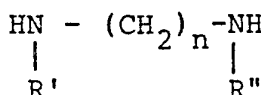
a eine positive Durchschnittszahl von 1 bis 3 und

b und c jeweils eine positive Durchschnittszahl von 0 bis 3, wobei für a, b und c folgende Beziehung gilt:

$$0 < a + b + c \leq 4.$$

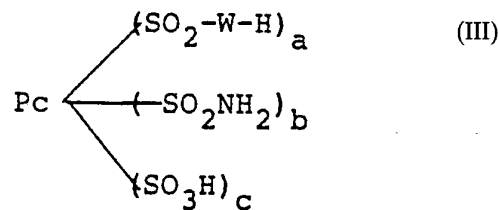
Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninverbindungen der Formel (I), welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man

1. ein Phthalocyaninsulfochlorid mit einer Diaminverbindung in Form von Piperazin oder eines Alkyldiamins der allgemeinen Formel:



(II)

worin R', R'' und n die angegebene Bedeutung besitzen, zu einer Verbindung der allgemeinen Formel:

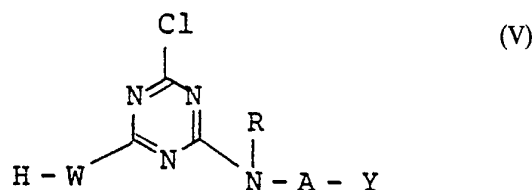


worin Pc, W, a, b und c die angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und danach die erhaltene Verbindung der Formel (III) in beliebiger Reihenfolge mit einem aromatischen Amin der allgemeinen Formel:



(I) worin R, A und Y die angegebene Bedeutung besitzen, reagieren lässt, oder

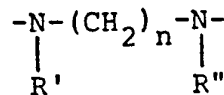
2. Cyanursäurechlorid mit der Diaminverbindung der angegebenen Bedeutung und dem aromatischen Amin der Formel (IV) zu einer Triazinverbindung der allgemeinen Formel:



worin W, R, A und Y die angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt und danach die erhaltene Triazinverbindung der Formel (V) mit einem Phthalocyaninsulfochlorid reagieren lässt.

Die in Formel (I) durch Pc wiedergegebenen Phthalocyaninreste enthalten vorzugsweise ein Metall. Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um Kupferphthalocyanin- und Nickelphthalocyaninreste.

Bevorzugte, durch W dargestellte Gruppen der Formel

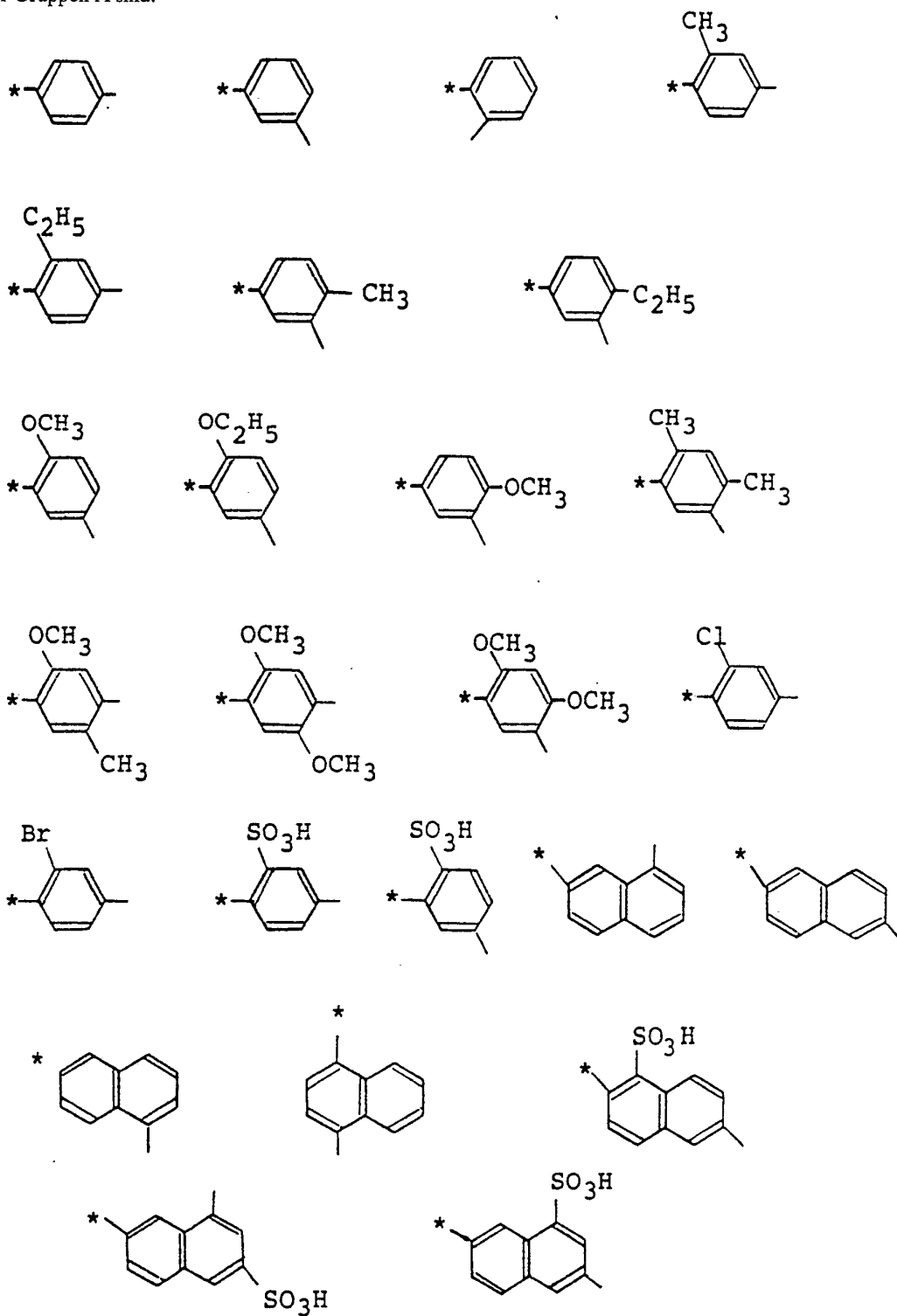


sind solche der Formel $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH-}$, worin n für eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere 2, 3 oder 6, steht.

Durch R darstellbare niedere Alkylgruppen sind beispielsweise C₁ bis C₄-Alkylgruppen, die gegebenenfalls z. B. hydroxyl-, cyano-, alkoxy-, carboxy-, carbamoyl-, alkoxycarbonyl-, alkylcarbonyloxy-, suflo-, sulfamoyl- oder halogensubstituiert sein können. Bevorzugte Gruppen R sind Methyl-, Ethyl-, n- oder Isopropyl-, 2-Carboxyethyl-, 2-Carbamoyl-, 2-Hydroxyethyl- und 2-Sulfoethylgruppen.

Durch A dargestellte Phenylengruppen sind beispielsweise ein- oder zweifach chlor-, brom-, methyl-, ethyl-, methoxy-, ethoxy- und sulfosubstituierte Phenylengruppen. Durch A dargestellte Naphthylengruppen sind beispielsweise gegebenenfalls einfach sulfosubstituierte Naphthylengruppen.

Beispiele für Gruppen A sind:



In den genannten Formeln verläuft die durch ein Sternchen gekennzeichnete Bindung zu der Gruppe



Bevorzugt werden Phenylgruppen, insbesondere unsubstituierte Phenylgruppen.

Beispiele für durch Einwirkung von Alkalien abspaltbare Gruppen Z sind Schwefelsäure-, Phosphorsäure- oder Essigsäureestergruppen oder Halogenatome. Bevorzugt werden

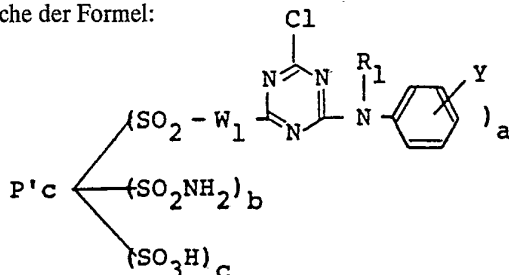
Schwefelsäureestergruppen, so dass Y vorzugsweise für $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ steht.

Bei den Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) kann es sich um Einzelverbindungen handeln, d. h. a, b und c können in Formel (I) unabhängig voneinander für ganze Zahlen innerhalb der angegebenen Bereiche stehen. Üblicherweise handelt es sich jedoch um Gemische von Phthalocyaninverbindungen der Formel (I), wobei a, b und c einen Durchschnittswert darstellen.

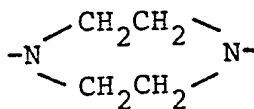
Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) können in Form freier Säuren oder in Salzform, z. B. als Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze, vorliegen. Bevorzugt werden die Natrium-, Kalium-, und Calciumsalze.

Diese Salze kann man in der gewünschten Weise erhalten durch geeignete Wahl der Ausgangsverbindungen, der zur Neutralisation der während der Herstellungsschritte der Phthalocyaninverbindung gebildeten Säure verwendeten alkalischen Mittel oder der zu verwendenden Elektrolyte, wenn die gewünschte Verbindung durch Aussalzen isoliert wird.

Von den Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) werden solche der Formel:



worin Y, a, b und c die angegebene Bedeutung besitzen, P'c für einen Nickel- oder Kupferphthalocyaninrest steht, W₁ einer Gruppe der Formel -NH-(CH₂)_n-NH-, mit n gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 6, oder einer Gruppe der Formel



entspricht und R₁ eine Methyl-, Ethyl-, n- oder Isopropyl-, 2-Carboxyethyl-, 2-Carbamoyl-, 2-Hydroxyethyl- oder 2-Sulfoethylgruppe darstellt.

Die Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) erhält man wie in den Ansprüchen 6 und 7 angegeben. Man kann z. B. wie folgt vorgehen:

Ein Phthalocyaninsulfochlorid wird gründlich in einem wässrigen Medium suspendiert, worauf die erhaltene Suspension gegebenenfalls zusammen mit Ammoniak mit einer Diaminverbindung in Form von Piperazin oder eines Alkylendiamins der Formel (II) versetzt wird. Danach wird das Gemisch bei einer Temperatur von -10°C bis +40°C reagieren gelassen, wobei der pH-Wert im Bereich zwischen 4 und 12 gehalten wird. Bei der Reaktion erhält man dann eine Verbindung der Formel (III).

Die Verbindung der Formel (III) und das aromatische Amin der Formel (IV) können in beliebiger Reihenfolge mit Cyanursäurechlorid kondensiert werden, wobei die gewünschte Phthalocyaninverbindung der Formel (I) erhalten wird.

Andererseits werden eine aus Piperazin oder einem Alkylendiamin der Formel (II) bestehende Diaminverbindung und das aromatische Amin der Formel (IV) in beliebiger Reihenfolge mit Cyanursäurechlorid zu der Monochlortriazinverbindung der Formel (V) kondensiert.

Die gebildete Monochlortriazinverbindung der Formel (V) wird dann mit einem Phthalocyaninsulfochlorid kondensiert. Die Kondensation kann in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 0-40°C und einem pH-Wert von 3-9 unter Bildung der gewünschten Phthalocyaninverbindung (I) durchgeführt werden, gegebenenfalls in Gegenwart von Ammoniak.

Obwohl die Reihenfolge beider Kondensationen zwischen Cyanursäurechlorid und einer Verbindung der Formel (III) und dem aromatischen Amin der Formel (IV) bzw. zwischen Cyanursäurechlorid und der Diaminverbindung und der aromatischen Aminverbindung der Formel (IV) beliebig gewählt werden kann, sollte vorzugsweise die erste Kondensation mit der mit dem Cyanursäurechlorid schwächer reaktionsfähigen Verbindung

und anschliessend die zweite Kondensation mit der restlichen Verbindung durchgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen für beide Kondensationen sind nicht besonders kritisch, vorzugsweise sollte die erste Kondensation in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von -10 bis 40°C und einem pH-Wert von 2-9 und die zweite Kondensation vorzugsweise in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 0-70°C unter Aufrechterhaltung eines pH-Werts von 2-9 durchgeführt werden.

Bei Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) können die numerischen Werte für a, b und c in der gewünschten Weise durch (geeignete) Wahl des Sulfonierungsgrades des Phthalocyaninsulfochlorids und der zu verwendenden Mengen an Diaminverbindung, Monochlortriazinverbindung der Formel (V) und/oder Ammoniak eingestellt werden.

Beispiele für Alkylendiamine der Formel (II) sind Ethylendiamin, N-Methylethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N'-Diethylethylendiamin, Propylendiamin, N-Methylpropylendiamin, N,N'-Dimethylpropylendiamin, Butylendiamin, Pentylendiamin und Hexylendiamin.

Das aromatische Amin der Formel (IV) kann man erhalten durch Umsetzen eines primären aromatischen Amins der Formel



worin A und Y die angegebene Bedeutung besitzen, mit einem Alkylierungsmittel oder Umsetzen einer Vorläuferverbindung der Formel



worin A die angegebene Bedeutung besitzt, mit einem Alkylierungsmittel und anschliessende Veresterung oder Halogenierung in üblicher bekannter Weise.

Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel sind Alkylhalogenide, Dialkylschwefelsäure, monosubstituierte Ethylene und Oxide.

Beispiele für primäre aromatische Aminverbindungen der Formel (VI) sind:

- 1-Aminobenzol-2,3- oder 4-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Aminobenzol-3-phosphatoethylsulfon,
- 1-Amino-4-methylbenzol-3-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Aminobenzol-3-β-chlorethylsulfon,
- 1-Amino-4-methoxybenzol-3-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol-4-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2-methoxybenzol-4-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2-chlorbenzol-4-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2-methoxybenzol-5-β-sulfatoethylsulfon,
- 2-Aminonaphthalin-8-β-sulfatoethylsulfon,
- 2-Aminonaphthalin-8-β-sulfatoethylsulfon-6-sulfonsäure,
- 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol-4-vinylsulfon,
- 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol-4-β-sulfatoethylsulfon,
- 2-Aminonaphthalin-4-, 5-, 6- oder 7-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2-brombenzol-4-β-sulfatoethylsulfon,
- 1-Amino-2-brombenzol-4-vinylsulfon,
- 2-Amino-8-sulfonaphthalin-6-β-sulfatoethylsulfon,
- 2-Aminonaphthalin-8-β-phosphatoethylsulfon-6-sulfonsäure,
- 2-Aminonaphthalin-8-vinylsulfon-6-sulfonsäure,
- 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol-5-β-chlorethylsulfon,
- 1-Aminobenzol-2-, 3- oder 4-vinylsulfon,
- 1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol-4-β-sulfatoethylsulfon oder -4-vinylsulfon,
- 1-Amino-2-ethoxy-5-chlorbenzol-4-β-sulfatoethylsulfon oder -4-vinylsulfon,
- 2-Aminonaphthalin-6-β-sulfatoethylsulfon-1-sulfonsäure,
- 5-Chloranilin-2-β-sulfatoethylsulfon,
- 5-Sulfoanilin-2-β-sulfatoethylsulfon,
- Anilin-2-β-thiosulfatoethylsulfon,

5-Chloranilin-2- β -thiosulfatoethylsulfon,
 5-Sulfoanilin-2- β -thiosulfatoethylsulfon,
 Anilin-2- β -phosphatoethylsulfon,
 5-Chloranilin-2- β -phosphatoethylsulfon,
 5-Sulfoanilin-2- β -phosphatoethylsulfon,
 5-Chloranilin-2-vinylsulfon,
 5-Sulfoanilin-2-vinylsulfon,
 Anilin-2- β -chlorethylsulfon,
 5-Chloranilin-2- β -chlorethylsulfon und
 5-Sulfoanilin-2- β -chlorethylsulfon.

Sämtliche Ausgangsverbindungen können in Form von Säuren oder Salzen, insbesondere Alkalimetallsalzen oder Erdalkalimetallsalzen, zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemässen Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) können in flüssiger Form erhalten werden, indem man die anorganischen Salze entfernt oder erforderlichenfalls nach beendeter Umsetzung ein das Färben verbesserndes Mittel zusetzt. Andererseits können sie auch in ein Pulver überführt werden, indem die genannte Flüssigkeit oder das Reaktionsgemisch als solches beispielsweise durch Sprühtrocknen u. dgl. eingedampft wird. Ferner kann man das Reaktionsgemisch auch durch übliches Aussalzen der gewünschten Verbindung unter Verwendung eines Elektrolyten in eine Flüssigkeit oder ein Pulver überführen.

Die Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) mit zwei Arten faserreaktiver Gruppen können als Reaktivfarbstoffe zum Anfärben von hydroxyl- oder amidgruppenhaltigen Materialien herangezogen werden.

Hydroxylgruppenhaltige Materialien sind natürliche oder synthetische hydroxylgruppenhaltige Fasermaterialien, z. B. Cellulosefasermaterialien, regenerierte Produkte derselben und Polyvinylalkohol. Beispiele für Cellulosefasermaterialien sind Baumwolle und sonstige pflanzliche Fasern, z. B. Leinen, Hanf, Jute und Ramie-Fasern. Beispiele für regenerierte Cellulosefasern sind Viskose-Stapelfasern und Filamentviskose.

Amidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische oder natürliche Polyamide und Polyurethane.

Beispiele für solche Materialien, insbesondere in Faserform, sind Wolle und sonstige tierische Pelze, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

Das Anfärben kann in jeder für die an den faserreaktiven Farbstoffen hängenden reaktiven Gruppen geeigneten Weise erfolgen.

Wenn beispielsweise Cellulosefasermaterialien angefärbt werden sollen, kann das Anfärben erfolgen, durch volle Ausfärbung des Farbstoffs, Bedrucken, Klotzen, einschliesslich Kalt-aufdockverfahren und dergleichen. Je nach den Eigenschaften der physikalischen Form der Fasern kann man unter den geeigneten Färbverfahren das zweckmässigste auswählen. Bei diesen Verfahren kann zusammen mit der Phthalocyaninverbindung der Formel (I) ein Säurebindemittel, z. B. Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, ein Phosphat, Silikat u. dgl., mitverwendet werden.

Die Vollausfärbung kann bei relativ niedriger Temperatur unter Verwendung einer Färbeflotte mit Natriumhydroxid oder einem sonstigen säurebindenden Mittel, und Natriumsulfat oder Natriumchlorid, durchgeführt werden. Das Bedrucken kann erfolgen durch Zubereiten einer Farbstoffpaste mit einer Paste oder emulgierten Paste, z. B. Natriumalginat und Stärkeether, Alkalien oder alkalifreisetzenden Mitteln, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Trinatriumphosphat, Natriumtrichloracetat und entsprechenden Kalium- oder Erdalkalimetallsalzen und gegebenenfalls einem üblichen Hilfsmittel zum Bedrucken, z. B. Harnstoff, sowie einem Dispergiermittel, Applizieren der Farbstoffpaste auf die Faser, Trocknen und anschliessendes Wärmebehandeln der bedruckten Faser mit Dampf. Das Kaltaufdockverfahren besteht in einer Applikation eines Klotzbades auf die Faser bei Raumtemperatur. Das Klotz-

bad enthält ein Säurebindemittel, z. B. Natriumhydroxid allein, oder ein Gemisch aus Natriumhydroxid und Natriumsilikat, Natriumcarbonat oder Trinatriumphosphat, und erforderlichenfalls ein Lösungshilfsmittel, z. B. Harnstoff, sowie ein Eindringmittel. Nach Applikation des Bades auf die Fasern werden die Fasern mit einer Walze aufgedockt, 3 h oder länger oder über Nacht liegengelassen und dann gespült und getrocknet, wobei ein gefärbtes Produkt erhalten wird.

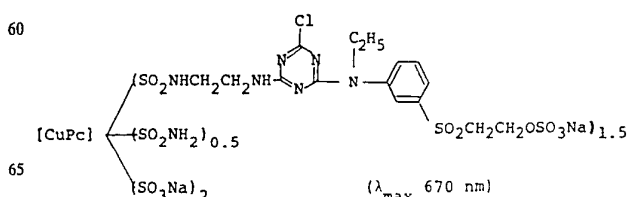
Mit Hilfe der erfindungsgemässen Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) lassen sich beim Anfärben von Fasermaterialien deutliche Vorteile erzielen. Insbesondere beim Anfärben von Cellulosefasermaterialien weisen die erfindungsgemässen Verbindungen hervorragende Aufzieh-(build-up) und Egalfärbbeeigenschaften auf und verleihen dem gefärbten Produkt eine hervorragende Lichtechtheit, eine ausgezeichnete Schweiss-Lichtechtheit, Abriebbeständigkeit, Nassfestigkeit, z. B. Waschbeständigkeit, Beständigkeit gegen chlorhaltiges Wasser, Beständigkeit gegen eine Chlorbleichung, Alkalienbeständigkeit, Schweissbeständigkeit und Beständigkeit gegen peroxidhaltige Waschlauge, Säurehydrolyseechtheit und Bügelechteit.

Darüber hinaus gewährleisten die erfindungsgemässen Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) für das gefärbte Produkt eine konstante Qualität, ungeachtet Änderungen in der Färbetemperatur. Sie stellen hervorragende Ausfärb- und Fixiergrade sicher und zeichnen sich durch eine verbesserte Löslichkeit in gegebenenfalls alkalihaltigem Wasser aus.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen. In den Beispielen bedeuten «Teile» – «Gew.-Teile». Unter «CuPc» bzw. «NiPc» sind unsubstituierte Kupfer- bzw. Nickelphthalocyaninreste zu verstehen.

Beispiel 1

95 Teile Kupferphthalocyanin-sulfonsäure-trisulfochlorid (in Form eines nassen Kuchens) werden gründlich in 500 Teilen Eiswasser suspendiert, worauf 9 Teile Ethylendiamin und 6 Teile konzentriertes wässriges Ammoniak zugesetzt werden. Nun wird das Gemisch nach und nach erwärmt und 15 h lang bei 30°C gerührt. Während dieser Zeit wird zur Aufrechterhaltung eines pH-Wertes im Bereich von 10–11 eine 28%ige wässrige Natriumhydroxidlösung zugegeben. Schliesslich wird noch 3 h lang bei 70°C weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 5°C wird das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Salzsäure auf einen pH-Wert zwischen 7 und 8 neutralisiert und dann bei 5°C nach und nach mit 28 Teilen Cyanursäurechlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe von Cyanursäurechlorid wird das Gemisch 2 h lang bei einer Temperatur zwischen 5°C und 10°C gerührt. Während des Rührens wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zusatz einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung im Bereich von 7–8 gehalten. Nach Zugabe von 47 Teilen 1-N-Ethylaminobenzol-3- β -sulfatoethylsulfon wird das Reaktionsgemisch 20 h lang bei 40°C gerührt. Während dieser Zeit wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zusatz einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert von 5–6 gehalten. Schliesslich wird durch Zugabe von Natriumchlorid aus dem Reaktionsgemisch ein kristalliner Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abgenutscht, mit 20%iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 60°C getrocknet, wobei eine Phthalocyaninverbindung der Formel:

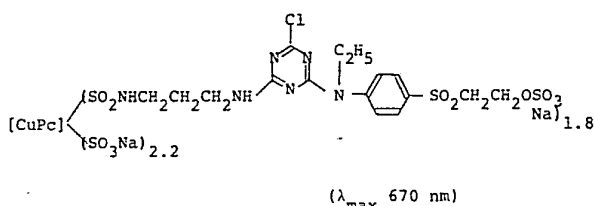


erhalten wird.

Die erhaltene Verbindung ist leicht wasserlöslich und von blauer Farbe. Sie eignet sich als faserreaktiver Farbstoff und verleiht dem gefärbten oder bedruckten Produkt eine brillante, türkisblaue Färbung hervorragender Lichteinheit, Nassechtheit, z. B. Waschbeständigkeit, Säurehydrolyseechtheit und Alkaliechtheit.

Beispiel 2

74 Teile Cyanursäurechlorid werden in 500 Teilen Eiswasser suspendiert und dann tropfenweise mit einer Lösung von 62 Teilen 1-N-Ethylaminobenzol-4-β-sulfatoethylsulfon in 500 Teilen Wasser versetzt. Danach wird das Gemisch 2 h lang bei 10 °C gerührt. Während des Rührens wird der pH-Wert des Reaktionsgemischs unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert zwischen 5 und 6 gehalten. Nach Zugabe von 19 Teilen 1,3-Propylendiamin wird das Reaktionsgemisch 5 h lang bei 25 °C gerührt. Während des Rührens wird der pH-Wert des Reaktionsgemischs unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert von 5–6 gehalten. Nun wird das Reaktionsgemisch mit 186 Teilen Kupferphthalocyanin-disulfonsäure-disulfochlorid in Form eines nassen Kuchens versetzt, worauf das Ganze 8 h lang bei 30 °C gerührt wird. Während des Rührens wird der pH-Wert des Reaktionsgemischs unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert von 5–6 gehalten. Durch Zugabe von Natriumchlorid wird aus dem Reaktionsgemisch ein kristalliner Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abgenutscht, mit einer 10%igen wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und dann sprühetrocknet, wobei eine Phthalocyaninverbindung der folgenden Formel:



erhalten wird.

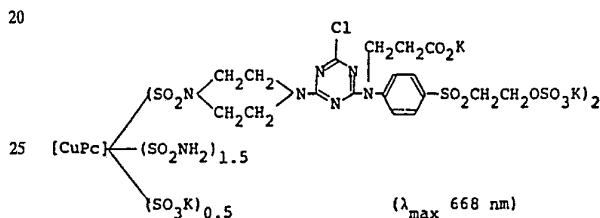
Die erhaltene Verbindung ist leicht wasserlöslich und von blauer Farbe. Sie eignet sich als faserreaktiver Farbstoff zur Herstellung gefärbter oder bedruckter Produkte brillanter blau-grüner Färbung ähnlich hervorragender Farbeigenschaften (wie in Beispiel 1).

Beispiel 3

48,5 Teile Kupferphthalocyanin-tetrasulfochlorid (in Form eines nassen Kuchens) werden gründlich in 250 Teilen Eiswasser suspendiert und mit 8,6 Teilen Piperazin und 6 Teilen konzentrierten wässrigen Ammoniaks versetzt. Nach schrittweisen Erwärmen wird das Gemisch 15 h lang bei 30 °C gerührt. Während des Rührens wird der pH-Wert des Reaktionsgemischs unter Verwendung einer 28%igen Natriumhydroxidlösung auf einem Wert von 10–11 gehalten. Schliesslich wird noch 3 h lang bei 70 °C weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wird das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Salzsäure auf einen pH-Wert zwischen 4 und 6 eingestellt. Die hierbei ausgefallenen

Kristalle werden abgenutscht, wobei ein feuchter Filterkuchen erhalten wird.

Zu einer Suspension von 19,5 Teilen Cyanursäurechlorid in 100 Teilen Eiswasser wird tropfenweise eine Lösung von 34,3 Teilen 1-N-Carboxyethylaminobenzol-4-β-sulfatoethylsulfon in 100 Teilen Wasser zugegeben. Danach wird das Gemisch 3 h lang bei 5 °C gerührt. Während des Rührens wird der pH-Wert unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert von 5–6 gehalten. Nun wird das Reaktionsgemisch mit einer aus dem zuvor erhaltenen feuchten Kuchen und 300 Teilen Wasser zubereiteten wässrigen Suspension versetzt, worauf das Ganze 15 h lang bei 30 °C gerührt wird. Während des Rührens wird der pH-Wert unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert im Bereich von 5–6 gehalten. Bei Zusatz von Kaliumchlorid wird aus dem Reaktionsgemisch ein kristalliner Niederschlag abgeschieden. Dieser wird abgenutscht, mit einer 10%igen Kaliumchloridlösung gewaschen und schliesslich bei 60 °C getrocknet, wobei eine Phthalocyaninverbindung der Formel:

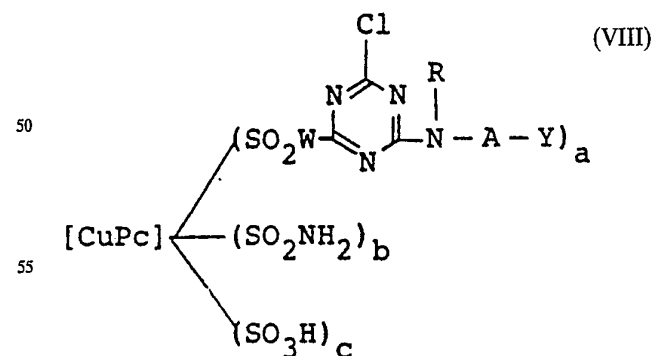


erhalten wird.

Die erhaltene Verbindung ist leicht wasserlöslich und von blauer Farbe. Sie eignet sich als Faserreaktivfarbstoff zur Herstellung gefärbter oder bedruckter Produkte brillanter, türkisblaue Färbung ähnlich hervorragender Farbeigenschaften (wie in Beispiel 1).

Beispiele 4 bis 73

Entsprechend den Beispielen 1 bis 3 werden Phthalocyaninverbindungen der folgenden Formel (VIII), worin W, R, A-Y, a, b und c in der in der folgenden Tabelle angegebenen Weise definiert sind, hergestellt. Ferner werden bei der Herstellung der Phthalocyaninverbindungen der Sulfonierungsgrad des Kupferphthalocyaninsulfochlorids, die Art und Menge der Diaminverbindung, die Menge an konzentriertem wässrigem Ammoniak und die Art des aromatischen Amins der Formel (IV) entsprechend den Angaben in der Tabelle geändert.



TABELLE

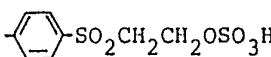
Bei- spiel Nr.	-W-	-R	-A-Y	a	b	c	Farbton
4	$-N(CH_2)_2N-$ H	$-CH_3$		1,5	0,5	2	türkis- blau

TABELLE (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	-W-	-R	-A-Y	a	b	c	Farbton
5	"	$-\text{CH}_2\text{CN}$	"	"	"	"	"
6	"	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	"	"	"	"	"
7	"	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	2	0	2	"
8	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1	1	2	"
9	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	"	"	"	"
10	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	"	"	"	"
11	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	"	1,5	0,5	2	"
12	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	"	"	"	"	"
13	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	2	0	1	"
14	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	"	"	"	"	"
15	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$	"	"	"	"	"
16	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1,5	0,5	2	"
17	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	"	"	"	"
18	"	$-\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
19	"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"	"	"	"	"
20	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1	0	3	"
21	"	$-\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
22	$-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$ H	CH_3	"	1,5	0,5	2	"
23	"	$-\text{CH}_2\text{CN}$	"	"	"	"	"
24	"	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	1,8	0	2,2	"
25	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	"	1	1	2	"
26	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	"	"	"	"	"
27	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	1,8	0	2,2	"

TABELLE (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	-W-	-R	-A-Y	a	b	c	Farbton
29	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	"	"	"	"
30	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	"	"	"	"	"
31	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1,5	0,5	2	"
32	$-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
33	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
34	$-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
35	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
36	$-\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
37	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
38	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	2	0	1	"
39	$-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}-$ CH ₃ CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1	0	3	"
40	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
41	$-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1,5	0,5	2	"
42	"	$-\text{CH}_2\text{CN}$	"	"	"	"	"
43	"	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	2	0	2	"
44	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	1	1	2	"
45	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	"	"	"	"	"
46	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	"	"	"	"	"
47	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	2	0	2	"
48	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	"	1	1	2	"
49	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	"	2	1	1	"

TABELLE (Fortsetzung)

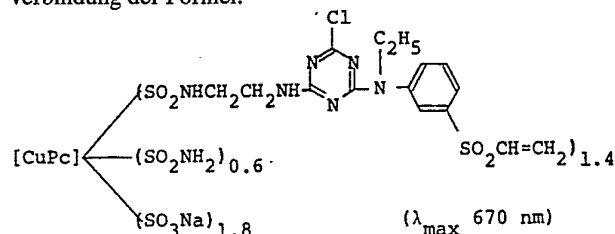
Bei- spiel Nr.	-W-	-R	-A-Y	a	b	c	Farbton
50	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1,5	0,5	2	"
51	"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"	"	"	"	"
52	"	$-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
53	"	$-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	"	"	"	"
54	"	$-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$	"	"	"	"	"
55	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1,5	0	2,5	"
56	$-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	"	1,5	0,5	2	"
57	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
58	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	1,8	0	2,2	"
59	$-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}-$ H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	1,5	0	2,5	"
60	$-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{N}-$ H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
61	$-\text{N}\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}\text{N}-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
62	$-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}-$ H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1,5	0,5	2	"
63	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	"	1,5	1	1,5	"
64	$-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	"	1,5	0,5	2	"
65	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	"	"	"	"
66	$-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}-$ H	$-\text{CH}_3$	 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1	1	2	"
67	"	"	 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	"	"	"	"
68	"	"	 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	"	"	"	"

TABELLE (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	-W-	-R	-A-Y	a	b	c	Farbton
69	"	-CH ₂ CH ₃		"	"	"	"
70	"	"		"	"	"	"
71	"	"		"	"	"	"
72	"	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂		"	"	"	"
73	"	-CH ₂ CH ₂ Cl		"	"	"	"

Beispiel 74

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des in Beispiel 1 verwendeten 1-N-Ethylaminobenzol-4-β-sulfatoethylsulfons eine äquivalente Menge 1-N-Ethylaminobenzol-4-vinylsulfon verwendet wird. Hierbei erhält man eine Phthalocyaninverbindung der Formel:



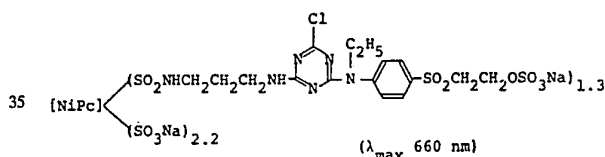
Die erhaltene Verbindung besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Verbindung des Beispiels 1. Bei ihrer Verwendung als faserreaktiver Farbstoff erhält man gefärbte oder bedruckte Produkte brillanter, türkisblauer Färbung ähnlicher Farbeigenschaften (wie in Beispiel 1).

Beispiel 75

50 Teile einer entsprechend Beispiel 1 erhaltenen Phthalocyaninverbindung werden in 500 Teilen Wasser gelöst, worauf die Lösung 3 h lang bei 40 °C gerührt wird. Während des Rührens wird der pH-Wert unter Verwendung einer 20%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf einem Wert von 9–10 gehalten. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wird die Lösung auf einen pH-Wert von 5–6 eingestellt und danach sprühgetrocknet. Hierbei erhält man dieselbe Phthalocyaninverbindung wie in Beispiel 74.

Beispiel 76

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des in Beispiel 2 verwendeten Kupferphthalocyanin-disulfonsäure-disulfochlorids eine äquimolare Menge Nickelphthalocyanin-disulfonsäure-disulfochlorid verwendet wird. Hierbei erhält man eine Nickelphthalocyaninverbindung der folgenden Formel:



Die erhaltene Verbindung ist leicht wasserlöslich und von tiefgrüner Farbe. Sie eignet sich als Faserreaktivfarbstoff zur Herstellung gefärbter oder bedruckter Produkte brillanter, bläulichgrüner Farbe hervorragender Lichteinheit, Nassechtheit, z. B. Waschbeständigkeit, Säurehydrolyseechtheit und Alkalibeständigkeit.

Färbebeispiel 1

0,1, 0,3 bzw. 0,6 Teil der gemäss Beispiel 1 hergestellten Phthalocyaninverbindung wird in 200 Teilen Wasser gelöst, wobei jeweils eine Färbeflotte erhalten wird. Diese wird mit 10 Teilen Natriumsulfat und 10 Teilen Baumwolle versetzt, worauf die Färbeflotte auf 60 °C erwärmt wird. Nach Zugabe von 4 Teilen Natriumcarbonat wird das Färben bei der angegebenen Temperatur 1 h lang fortgesetzt. Danach wird die Baumwolle mit Wasser gewaschen, eingeseift, erneut mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet, wobei ein gefärbtes Produkt brillanter, blaugrüner Farbe hervorragender Echtheitseigenschaften, insbesondere Lichteinheit und Nassechtheit, erhalten wird.

Es hat sich gezeigt, dass die Phthalocyaninverbindung hervorragend löslich ist, ausgezeichnete Egalfärbeeigenschaften besitzt und reproduzierbare Färberegebnisse liefert.

Färbebeispiel 2

3 Teile der gemäss Beispiel 74 hergestellten Phthalocyaninverbindung werden in 2000 Teilen Wasser gelöst, wobei eine Färbeflotte erhalten wird. Diese wird mit 200 Teilen Natriumsulfat und 100 Teilen Baumwolle versetzt, worauf die Färbeflotte auf 50 °C erwärmt wird. 30 min. später werden 30 Teile Natriumhydroxid zugegeben, worauf 1 h lang bei der angegebenen Tem-

peratur weitergefärbt wird. Die gefärbte Baumwolle wird schliesslich mit Wasser gewaschen, eingeseift, erneut mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei ein gefärbtes Produkt brillanter, türkisblauer Farbe hervorragender Echtheitseigenschaften (vgl. Färbebeispiel 1) erhalten wird.

Färbebeispiel 3

Mit Hilfe einer Farbstoffpaste der folgenden Zusammensetzung:

Verbindung gemäss Beispiel 3	5 Teile
Harnstoff	5 Teile
Dickungsmittel, Natriumalginat (5%)	50 Teile
heisses Wasser	25 Teile
Natriumbicarbonat	2 Teile
Rest	13 Teile

wird mercerisiertes breites Baumwollgewebe bedruckt, vorge-
trocknet, dann 5 min lang bei 100 °C gedämpft, mit heissem
Wasser gewaschen, eingeseift, erneut mit heissem Wasser ge-
waschen und schliesslich getrocknet.

Hierbei erhält man ein bedrucktes Produkt brillanter, türkis-
blauer Farbe hervorragender Echtheitseigenschaften, insbeson-
dere Lichtechtheit und Nassechtheit.

5 Färbebeispiel 4

Mit einer Farbpaste der folgenden Zusammensetzung:

Verbindung gemäss Beispiel 8	30 Teile
Harnstoff	200 Teile
¹⁰ Dickungsmittel, Natriumalginat (5%)	400 Teile
Wasser	339 Teile
Kaliumcarbonat	30 Teile
Natriumhydroxid (30° Be')	1 Teil

¹⁵ wird mercerisiertes breites Baumwollgewebe bedruckt, vor-
erwärmt, 8 min lang bei 100 °C gedämpft, mit heissem Wasser
gewaschen, eingeseift, erneut mit heissem Wasser gewaschen
und schliesslich getrocknet.

Hierbei erhält man ein bedrucktes Produkt brillanter, türkis-
²⁰ blauer Farbe hervorragender Echtheitseigenschaften, insbeson-
dere Lichtechtheit und Nassechtheit.