

(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
21. Dezember 2007 (21.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/144298 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09B 29/00 (2006.01) **C09B 29/08** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055578

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Juni 2007 (06.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 027 535.7 14. Juni 2006 (14.06.2006) 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): **ENDRES, Andreas** [DE/DE]; von-Ketteler-Str. 111, 51371 Leverkusen (DE).

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

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

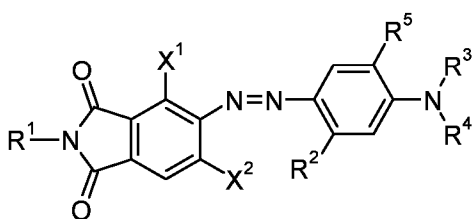
Veröffentlicht:

— 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: DISPERSE DYES, PRODUCTION AND USE

(54) Bezeichnung: DISPERSIONSFARBSTOFFE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The present invention provides dyes of the general formula (I) where X and R¹ to R⁵ are each as defined in claim 1, processes for their production and their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoff der allgemeinen Formel (I), worin X und R¹ bis R⁵ wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.



WO 2007/144298 A2

Dispersionsfarbstoffe, ihre Herstellung und ihre Verwendung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dispersionsfarbstoffe, die eine N-substituierte Phtalimid-Diazokomponente und eine Kupplungskomponente der Anilinreihe aufweisen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Färben von Textilmaterialien.

10

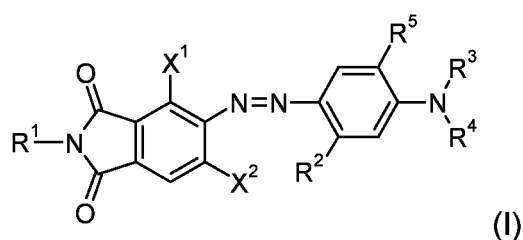
Dispersionsfarbstoffe dieser Art sind bereits bekannt und beispielsweise in FR 1,358,145, US 3,980,634, US 4,039,522, EP 0 051 563 A1, EP 0 443 984 A1, EP 0 667 376 A1, WO 00/40656, WO 02/68539, WO 02/74864 und WO 04/44058 beschrieben. Allerdings weisen sie einige Nachteile auf und erfüllen beispielsweise bei bestimmten Waschechtheiten nicht die heutigen Bedürfnisse.

15

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die nachstehend definierten Farbstoffe, die genannten Anforderungen erfüllen und zudem ein besseres Aufbauvermögen, bessere Temperaturabhängigkeit der Färbung sowie höhere pH-Stabilität aufweisen.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)



worin

X^1 und X^2 beide Wasserstoff oder beide Cyan;

25

R^1 Ethyl, geradkettiges oder verzweigtes (C_3 - C_{10})-Alkyl oder $-(CH_2)_nCOOR^6$;

R^2 Wasserstoff, Methyl, Cyanomethyl, Halogenmethyl, Ethyl, Cyanoethyl, Halogenethyl, Halogen, $-NH-CO-R^7$ oder $-NH-SO_2-R^7$;

R^3 (C_1 - C_8)-Alkyl oder durch Hydroxy, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Cyano, Halogen, $-OCOR^7$, $COOR^7$, Vinyl oder Phenyl substituiertes (C_1 - C_8)-Alkyl;

- R^4 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl oder durch Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, Halogen, $-OCOR^7$, $COOR^7$, Vinyl oder Phenyl substituiertes (C_1-C_8) -Alkyl;
- R^5 Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy oder durch Halogen, Cyano oder Phenyl substituiertes (C_1-C_8) -Alkoxy;
- 5 R^6 (C_1-C_4) -Alkyl;
- R^7 (C_1-C_8) -Alkyl oder durch Halogen oder Cyano substituiertes (C_1-C_8) -Alkyl; und
- n 1, 2, 3, 4 oder 5;
- bedeuten, wobei
- 10 Verbindungen, in denen R^1 Ethyl oder n-Butyl, X^1 und X^2 beide Cyano und R^2 $-NH-CO-R^7$, mit $R^7 = C_1$ -Alkyl bedeuten;
- Verbindungen, in denen R^1 Ethyl oder n-Butyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff und R^2 $-NH-CO-R^7$ oder $-NH-SO_2-R^7$ bedeuten;
- 15 die Verbindung, in der R^1 für $-(CH_2)_nCOOR^6$ mit $n=2$ und $R^6 = C_1$ -Alkyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_2$ -Alkyl, einer der Reste R^3 und R^4 C_2 -Alkyl und der andere durch $-OCOR^7$ substituiertes C_2 -Alkyl mit $R^7 = C_1$ -Alkyl und R^5 Wasserstoff bedeuten;
- 20 Verbindungen, in denen R^1 verzweigtes C_3 -Alkyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_3$ -Alkyl, die Reste R^3 und R^4 beide C_2 -Alkyl und R^5 Wasserstoff bedeuten; und
- 25 Verbindungen, in denen R^1 iso-Butyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_6$ -Alkyl oder für $-NH-SO_2-R^7$ mit $R^7 = C_1$ -Alkyl, die Reste R^3 und R^4 beide C_2 -Alkyl und R^5 Wasserstoff bedeuten;
- ausgeschlossen sind.
- 30 Für R^1 stehendes geradkettiges (C_3-C_{10}) -Alkyl kann n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl sein.
- Für R^1 stehendes verzweigtes (C_3-C_{10}) -Alkyl kann beispielsweise iso-Propyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert.-Butyl sein.
- Geradkettiges (C_3-C_{10}) -Alkyl ist bevorzugt.

Sofern R^1 für Ethyl oder n-Butyl steht, bedeutet R^2 bevorzugt Cyanomethyl, Halogenmethyl, Ethyl, Cyanoethyl, Halogenethyl, Halogen, $-\text{NH}-\text{CO}-R^7$ oder $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^7$;

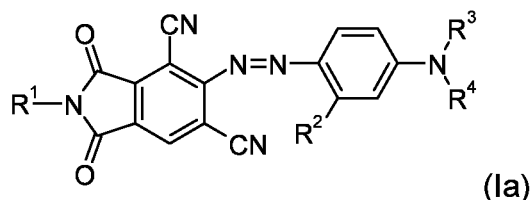
- 5 Für R^2 stehendes $-\text{NH}-\text{CO}-R^7$ ist insbesondere Acetylamino und Propionylamino, während für R^2 stehendes $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^7$ insbesondere Methylsulfamino und Ethylsulfamino ist.

- 10 Für R^3 oder R^7 stehendes (C_1-C_8) -Alkyl oder substituiertes (C_1-C_8) -Alkyl kann geradkettig oder verzweigt sein und ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt ist (C_1-C_4) -Alkyl und besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl.

- 15 Analoges gilt für R^6 stehendes (C_1-C_4) -Alkyl, das somit bevorzugt für Methyl oder Ethyl steht, sowie für R^5 stehendes (C_1-C_8) -Alkoxy, das demnach bevorzugt (C_1-C_4) -Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet. (C_1-C_4) -Alkoxy, das als Substituent eines für R^3 oder R^4 stehenden (C_1-C_8) -Alkyl-Restes steht, ist ebenso bevorzugt Methoxy oder Ethoxy.
- 20 Halogen steht bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom und besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

R^5 steht bevorzugt für Wasserstoff.

Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel (Ia)



25

worin

R^1 n-Pentyl oder $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}^6$;

R^2 Methyl, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{Methyl}$ oder $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Methyl}$;

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Ethyl, $-(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$, oder n-Butyl;

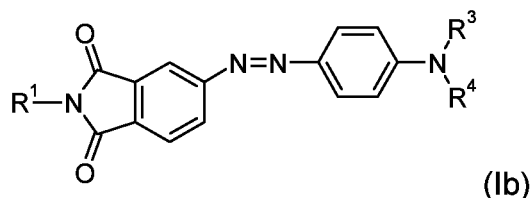
30

R^6 Methyl, Ethyl oder Butyl; und

n 1, 2 oder 3;
bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechen außerdem der allgemeinen

5 Formel (Ib)



worin

R¹ Ethyl oder -(CH₂)_nCOOR⁶;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Ethyl, -(CH₂)₂CN, -(CH₂)₂OMe, -(CH₂)₂OAc, oder

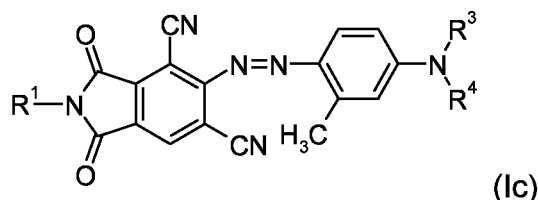
10 n-Butyl;

R⁶ Methyl, Ethyl oder Butyl; und

n 1, 2, 3 oder 5;

bedeuten.

15 Bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechen außerdem der allgemeinen Formel (Ic)



worin

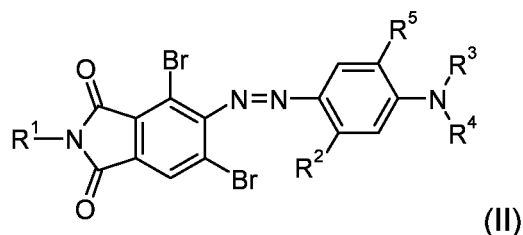
R¹ iso-Propyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl; und

20 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Ethyl, -(CH₂)₂CN, -(CH₂)₂OMe, -(CH₂)₂OAc, oder n-Butyl;

bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) können mittels dem
25 Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

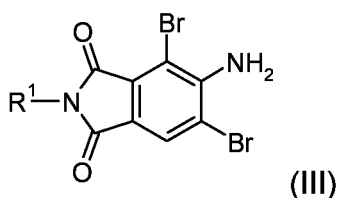
So erhält man beispielsweise erfindungsgemäße Verbindungen, in denen X¹ und X² beide für Cyano stehen, dadurch, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



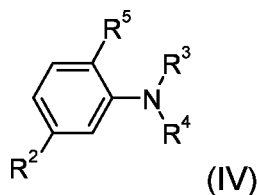
worin R¹ bis R⁵ wie oben angegeben definiert sind, cyaniert.

Die Cyanierung erfolgt bevorzugt in bekannter Weise, also etwa mit einem Gemisch aus Kupfer(I)cyanid und Zink(II)cyanid in Anwesenheit von Kaliumiodid und Imidazol in heißem NMP.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können hergestellt werden durch Diazotieren einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)



und Kuppeln auf eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



worin R² bis R⁵ wie oben angegeben definiert sind.

Die Diazotierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) erfolgt in der Regel in bekannter Weise, zum Beispiel mit Natriumnitrit in saurem, zum Beispiel salz- oder schwefelsaurem wässrigem Medium oder mit Nitrosylschwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder in einem Gemisch aus Essig- und Propionsäure. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 0°C und 15°C.

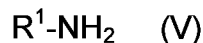
Die Kupplung der diazotierten Verbindungen auf die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) erfolgt in der Regel ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in saurem, wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium, besonders vorteilhaft bei Temperaturen unter 10°C. Als Säuren verwendet man insbesondere Schwefelsäure, Essigsäure oder Propionsäure.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

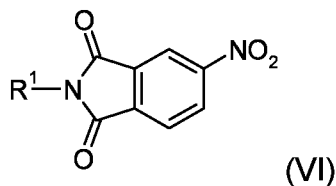
- 5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können beispielsweise ausgehend von Phthalimid wie folgt hergestellt werden.

Phthalimid wird beispielsweise wie in Organic Synthesis, CV 2, Seite 459 (5.Aufl) beschrieben nitriert und das erhaltene 4-Nitrophthalimid durch Behandeln mit Natronlauge in 4-Nitrophthalsäure überführt. Daraus kann durch Erhitzen mit

- 10 Essigsäureanhydrid ein Molekül Wasser entfernt und somit das entsprechende Anhydrid erhalten werden. Dieses wird mit einem Amin der allgemeinen Formel (V)



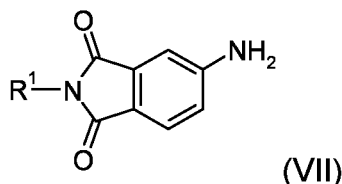
worin R^1 wie oben angegeben definiert ist, zur Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



worin R^1 wie oben angegeben definiert ist, umgesetzt.

Die Umsetzung des Phthalsäureanhydrids mit dem Amin der allgemeinen Formel (VI) erfolgt vorzugsweise dergestalt, dass man das Phthalsäureanhydrid in das Amin eingeträgt und einige Stunden bei erhöhter Temperatur reagieren lässt.

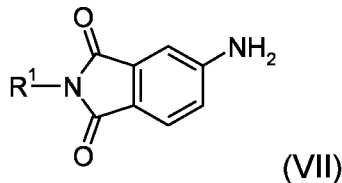
Durch Reduktion der Verbindung der allgemeinen Formel (VI) kann sodann die Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



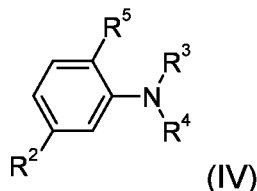
worin R^1 wie oben angegeben definiert ist, erhalten werden. Die Reduktion erfolgt vorteilhaft nach dem in Chem. Pharm. Bull. 42(9), 1994, Seite 1817 beschriebenen Verfahren.

Durch Bromierung in Eisessig wird schließlich aus der Verbindung der allgemeinen Formel (VII) die Verbindung der allgemeinen Formel (III) erhalten.

Setzt man in der oben beschriebenen Diazotierungs- und Kupplungsreaktion an Stelle einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII) ein, so werden erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), worin X^1 und X^2 beide für Wasserstoff stehen, erhalten. Letztgenannte erfindungsgemäße Farbstoffe sind somit dadurch zugänglich, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII)



worin R^1 wie oben angegeben definiert ist, diazotiert und auf eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



worin R^2 bis R^5 oben angegeben definiert sind, kuppelt.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) eignen sich in hervorragender Weise zum Färben und Bedrucken von hydrophoben Materialien, wobei sich die erhaltenen Färbungen und Drucke durch egale Farbtöne und hohe Gebrauchsechtheiten auszeichnen. Hervorzuheben sind gute Licht-, Thermofixier-, Wasser- und Schweißechtheit, insbesondere sehr gute Waschechtheiten, sowie die hohe Reduktionsstabilität. Die genannten hydrophoben Materialien können synthetischen oder halbsynthetischen Ursprungs sein.

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

Als hydrophobe Materialien kommen beispielsweise Cellulose-2½-acetat, Cellulosetriacetat, Polyamide und insbesondere hochmolekulare Polyester in Betracht. Materialien aus hochmolekularem Polyester sind insbesondere solche auf Basis von Polyethylenglykolterephthalaten.

- 5 Die hydrophoben synthetischen Materialien können in Form von flächen- oder fadenförmigen Gebilden vorliegen und beispielsweise zu Garnen oder gewebten, gewirkten oder gestrickten Textilstoffen verarbeitet sein. Bevorzugt sind faserförmige Textilmaterialien, die beispielsweise auch in Form von Mikrofasern vorliegen können.

10

Das Färben gemäß erfindungsgemäßer Verwendung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, vorzugsweise aus wässriger Dispersion, gegebenenfalls in Gegenwart von Carriern, zwischen 80 bis ca. 110°C nach dem Ausziehverfahren oder nach dem HT-Verfahren im Färbeautoklav bei 110 bis 140°C, sowie nach
15 dem sogenannten Thermofixierverfahren, wobei die Ware mit der Färbeflotte geklotzt und anschließend bei etwa 180 bis 230°C fixiert wird.

Das Bedrucken der genannten Materialien kann in an sich bekannter Weise so durchgeführt werden, dass die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen

- 20 Formel (I) einer Druckpaste einverleibt werden und die damit bedruckte Ware zur Fixierung des Farbstoffes, gegebenenfalls in Gegenwart eines Carriers, bei Temperaturen zwischen 180 bis 230°C mit HT-Dampf, Druckdampf oder Trockenhitze behandelt wird.

- 25 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sollen bei ihrer Anwendung in Färbeflotten, Klotzflotten oder Druckpasten in möglichst feiner Verteilung vorliegen.

Die Feinverteilung der Farbstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise dadurch, dass man den in der Fabrikation anfallenden Farbstoff zusammen mit Dispergiermitteln in
30 einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser, aufschlämmt und die Mischung der Einwirkung von Scherkräften aussetzt, wobei die ursprünglich vorhandenen Farbstoffteilchen mechanisch so weit zerkleinert werden, dass eine optimale spezifische Oberfläche erreicht wird und die Sedimentation des Farbstoffes möglichst gering ist. Dies geschieht in geeigneten Mühlen, wie Kugel- oder Sandmühlen. Die

Teilchengröße der Farbstoffe liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 µm, vorzugsweise bei etwa 1 µm.

Die bei dem Mahlvorgang mitverwendeten Dispergiermittel können nichtionogen oder anionaktiv sein. Nichtionogene Dispergiermittel sind beispielsweise

- 5 Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, wie zum Beispiel Ethylen- oder Propylenoxid mit alkylierbaren Verbindungen, wie zum Beispiel Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen und Carbonsäureamiden. Anionaktive Dispergiermittel sind beispielsweise Ligninsulfonate, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate oder Alkyl-aryl-polyglykoethersulfate.

10

Die so erhaltenen Farbstoffzubereitungen sollen für die meisten Anwendungen gießbar sein. Der Farbstoff- und Dispergiermittelgehalt ist daher in diesen Fällen limitiert. Im allgemeinen werden die Dispersionen auf einen Farbstoffgehalt von bis zu 50 Gewichtsprozent und einen Dispergiermittelgehalt von bis zu etwa 25

- 15 Gewichtsprozent eingestellt. Aus ökonomischen Gründen werden Farbstoff-gehalte von 15 Gewichtsprozent meist nicht unterschritten.

Die Dispersionen können auch noch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise solche, die als Oxidationsmittel wirken, wie zum Beispiel Natrium-m-nitrobenzolsulfonat oder fungizide Mittel, wie zum Beispiel Natrium-o-phenyl-phenolat und

- 20 Natriumpentachlorphenolat und insbesondere sogenannte „Säurespender“, wie zum Beispiel Butyrolacton, Monochloracetamid, Natriumchloracetat, Natriumdichloracetat, das Na-Salz der 3-Chlorpropionsäure, Halbester der Schwefelsäure wie zum Beispiel Laurylsulfat, sowie Schwefelsäureester von oxethylierten und oxypropylierten Alkoholen, wie zum Beispiel Butylglykolsulfat.

25

Die so erhaltenen Farbstoffdispersionen können sehr vorteilhaft zum Ansatz von Färbeflotten und Druckpasten verwendet werden.

Für gewisse Anwendungsbereiche werden Pulvereinstellungen bevorzugt. Diese

- 30 Pulver enthalten den Farbstoff, Dispergiermittel und andere Hilfsmittel, wie beispielsweise Netz-, Oxidations-, Konservierungs- und Entstaubungsmittel und die oben genannten „Säurespender“.

Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für pulverförmige Farbstoffzubereitungen besteht darin, dass den oben beschriebenen flüssigen Farbstoffdispersionen die

Flüssigkeit entzogen wird, zum Beispiel durch Vakuumtrocknung, Gefriertrocknung, durch Trocknung auf Walzentrocknern, vorzugsweise aber durch Sprühtrocknung.

- Zur Herstellung der Färbeflotten werden die erforderlichen Mengen der oben
- 5 beschriebenen Farbstoffeinstellungen mit dem Färbemedium, vorzugsweise mit Wasser, so weit verdünnt, dass sich für die Färbung ein Flottenverhältnis von 1:5 bis 1:50 ergibt. Zusätzlich werden den Flotten im allgemeinen weitere Färbereihilfsmittel, wie Dispergier-, Netz- und Fixierhilfsmittel zugesetzt. Durch Zugabe von organischen und anorganischen Säuren wie Essigsäure, Bernsteinsäure, Borsäure oder
- 10 Phosphorsäure wird ein pH-Wert von 4 bis 5, vorzugsweise 4,5, eingestellt. Es ist vorteilhaft, den eingestellten pH-Wert abzupuffern und eine ausreichende Menge eines Puffersystems zuzusetzen. Ein vorteilhaftes Puffersystem ist zum Beispiel das System Essigsäure/Natriumacetat.
- 15 Soll der Farbstoff oder die Farbstoffmischung im Textildruck verwendet werden, so werden die erforderlichen Mengen der oben genannten Farbstoffeinstellungen in an sich bekannter Weise zusammen mit Verdickungsmitteln, wie zum Beispiel Alkali-Alginaten oder dergleichen, und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie zum Beispiel Fixierbeschleunigern, Netzmitteln und Oxidationsmitteln, zu Druckpasten verknetet.
- 20 Die vorliegende Erfindung betrifft auch Tinten für den digitalen Textildruck nach dem Ink-Jet Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie einen erfindungsgemäßen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) enthalten.
- 25 Die erfindungsgemäßen Tinten sind bevorzugt wässrig und enthalten einen oder mehrere der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.
- 30 Daneben enthalten sie insbesondere von 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels. Geeignete Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt, im Handel erhältlich und schließen beispielsweise sulfonierte oder sulfomethylierte Lignine, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol und Formaldehyd,

Polyacrylate und entsprechende Copolymere, modifizierte Polyurethane und Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie beispielsweise Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Carbonsäureamiden und gegebenenfalls substituierten Phenolen ein.

5

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Tinten 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.

10

Als Viskositätsmoderatoren eignen sich rheologische Additive, wie beispielsweise Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon sowie deren Co-Polymere, Polyetherpolyol, Assoziativverdicker, Polyharnstoff, Natriumalginat, modifizierte Galaktomannane, Polyetherharnstoff, Polyurethan und nichtionogene Celluloseether.

15

Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Tinten oberflächenaktive 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.

20

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.

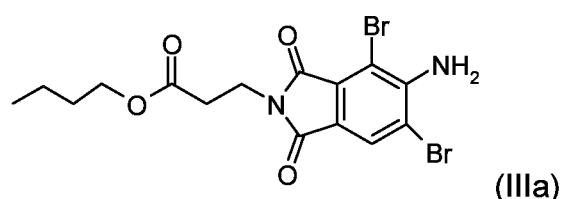
25

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

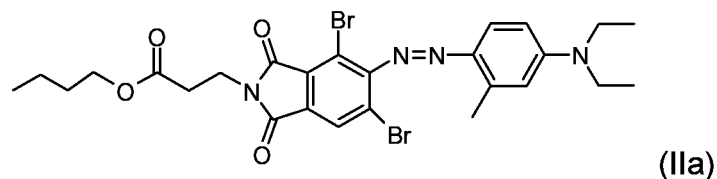
Beispiel 1

a) In eine Mischung aus 84 ml Essigsäure und 28 ml Propionsäure werden bei Raumtemperatur 8,0 g der Verbindung der Formel (IIIa)

30

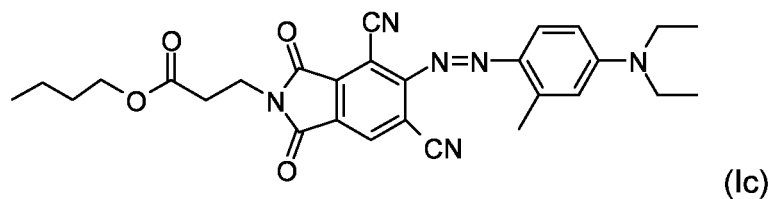


eingetragen. Nach fünfminütigem Verrühren wird bei 0-5°C 5 ml einer 40 %-igen Nitrosylschwefelsäure zugetropft und zwei Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Die ausreagierte Mischung wird bei einer Temperatur von 0-5°C langsam zu einer Lösung aus 4,5 g N,N-Diethyl-m-toluidin in 39 ml Essigsäure und 13 ml Propionsäure gegeben und zwei Stunden nachgerührt. Nach dem Hochstellen des pH-Wertes auf 4,0 mit Natriumacetat wird 314 ml Wasser zugegeben und fünf Stunden nachgerührt. Die entstandene Suspension wird abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 10,9 g der Verbindung der Formel (IIa)



(IIa)

b) In einem Rundkolben werden 7,0 g der Verbindung der Formel (IIa) in 70 ml NMP verrührt. Nach der Zugabe von 0,5 g Imidazol, 0,7 g Kupfer-(I)-cyanid, 1,1 g Zinkcyanid und 1,3 g Natriumiodid wird 1,5 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen tropft man eine Lösung aus 2,9 g Eisen-(III)-Chlorid in 150 ml Wasser zu und rührt fünf Stunden nach. Die Suspension wird abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure und Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 6,2 g des erfindungsgemäßen Farbstoffes der Formel (Ic)

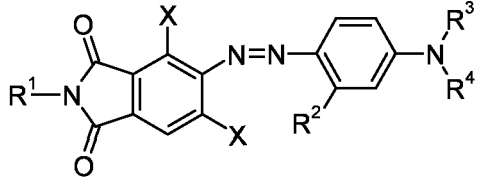


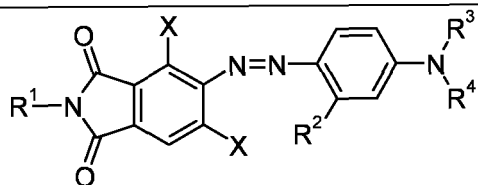
(Ic)

der Polyester in einem leicht rotstichig blauen Ton färbt.

Weitere nach obigem Verfahren herstellbare erfindungsgemäße Farbstoffe sind in Tabelle 1 angegeben.

5 Tabelle 1

							
Beispiel	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton	□ _{max} / DMF
2	CN	C ₂ H ₄ COMe	Me	Et	Et	rotstichig blau	594
3	CN	C ₂ H ₄ COOEt	NHAc	Et	Et	blau	607
4	H	C ₂ H ₄ COOBu	H	EtCN	EtCN	orange	443
5	H	Et	H	EtCN	Et	gelbstichig orange	466
6	H	Et	H	EtCN	EtCN	rotstichig gelb	444
7	CN	C ₃ H ₆ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	588
8	CN	C ₂ H ₄ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	590
9	CN	C ₃ H ₆ COOEt	NHAc	Et	Et	blau	604
10	CN	C ₃ H ₆ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	588
11	CN	C ₂ H ₄ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	590
12	CN	C ₂ H ₄ COOEt	Me	Bu	EtOAc	rotstichig blau	576
13	CN	C ₂ H ₄ COOEt	Me	Bu	Prop	rotstichig blau	584



Beispiel	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton	□ _{max} / DMF
14	CN	CH ₂ COOMe	Me	Et	Et	rotstichig blau	594
15	CN	Pentyl	Me	Et	Et	rotstichig blau	588
16	CN	(CH ₂) ₅ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	593
17	H	(CH ₂) ₅ COOEt	H	EtCN	EtOAc	rotstichig orange	466
18	H	(CH ₂) ₅ COOEt	Me	EtOAc	EtOAc	rotstichig orange	474
19	CN	C ₂ H ₄ COOBu	NHAc	Et	Et	blau	601
20	CN	(CH ₂) ₅ COOEt	NHAc	Et	Et	blau	603
21	CN	CH ₂ COOEt	Me	Et	Et	rotstichig blau	595
22	CN	(CH ₂) ₂ COOEt	NHAc	EtOMe	EtOMe	blau	602
23	H	n-Butyl	H	EtOAc	EtOAc	gelbstichig orange	465
24	H	n-Butyl	H	Et	EtCN	gelbstichig orange	467
25	CN	Pentyl	NHSO ₂ Me	Et	Et	rotstichig blau	592
26	CN	tert.-Butyl	Me	Et	Et	rotstichig blau	584
27	CN	sek.-Butyl	Me	Et	Et	rotstichig blau	590
28	CN	iso-Butyl	Me	Et	Et	rotstichig blau	590

Beispiel	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Farbton	□ _{max} / DMF
29	CN	iso-Propyl	Me	Et	Et	rotstichig blau	588

Beispiel 30

Ein Gewichtsteil des Farbstoffes der Formel (Ic) wird mit 17 Teilen Wasser und zwei
5 Teilen eines handelsüblichen Dispergiermittels in einer Perlmühle vermahlen und
anschließend in eine 3%-ige Dispersion übergeführt.

Mit dieser Dispersion wird nach dem Hochtemperatur-Ausziehverfahren bei 130°C
ein 1%-ige Färbung auf Polyestergewebe erstellt und mit Natriumdithionit reduktiv
gereinigt. Die so erzielte Färbung weist eine sehr hohe Waschechtheit auf.

10

Beispiel 31

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend
aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen
Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann
15 getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%.

Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise
hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

3,5% des Farbstoffes der Formel (Ia),

2,5% Dispergiermittel Disperbyk 190,

20 30% 1,5-Pentandiol,

5% Diethylenglykolmonomethylether,

0,01 % Biozid Mergal K9N und

58,99% Wasser

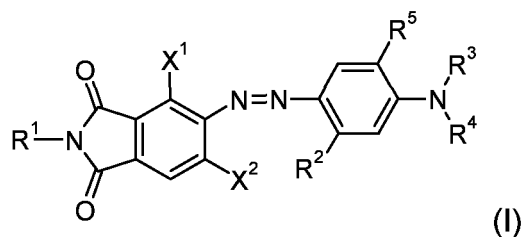
mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird

25 vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfes bei 175 °C

während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet.

Patentansprüche

1. Farbstoff der allgemeinen Formel (I)



5 worin

X^1 und X^2 beide Wasserstoff oder beide Cyan;

R^1 Ethyl, geradkettiges oder verzweigtes (C_3 - C_{10})-Alkyl oder $-(CH_2)_nCOOR^6$;

R^2 Wasserstoff, Methyl, Cyanomethyl, Halogenmethyl, Ethyl, Cyanoethyl,
Halogenethyl, Halogen, $-NH-CO-R^7$ oder $-NH-SO_2-R^7$;

10 R^3 (C_1 - C_8)-Alkyl oder durch Hydroxy, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Cyano, Halogen,
 $-OCOR^7$, $COOR^7$, Vinyl oder Phenyl substituiertes (C_1 - C_8)-Alkyl;

R^4 Wasserstoff, (C_1 - C_8)-Alkyl oder durch Hydroxy, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Cyano,
Halogen, $-OCOR^7$, $COOR^7$, Vinyl oder Phenyl substituiertes (C_1 - C_8)-Alkyl;

15 R^5 Wasserstoff, Halogen, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_8)-Alkoxy oder durch Halogen,
Cyano oder Phenyl substituiertes (C_1 - C_8)-Alkoxy;

R^6 (C_1 - C_4)-Alkyl;

R^7 (C_1 - C_8)-Alkyl oder durch Halogen oder Cyano substituiertes (C_1 - C_8)-Alkyl; und

n 1, 2, 3, 4 oder 5;

bedeuten, wobei

20

Verbindungen, in denen R^1 Ethyl oder n-Butyl, X^1 und X^2 beide Cyano und R^2
 $-NH-CO-R^7$, mit $R^7 = C_1$ -Alkyl bedeuten;

Verbindungen, in denen R^1 Ethyl oder n-Butyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff und R^2 -

25 $NH-CO-R^7$ oder $-NH-SO_2-R^7$ bedeuten;

die Verbindung, in der R^1 für $-(CH_2)_nCOOR^6$ mit $n=2$ und $R^6 = C_1$ -Alkyl, X^1 und X^2
beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_2$ -Alkyl, einer der Reste R^3 und R^4 C_2 -
Alkyl und der andere durch $-OCOR^7$ substituiertes C_2 -Alkyl mit $R^7 = C_1$ -Alkyl und R^5

30 Wasserstoff bedeuten;

Verbindungen, in denen R^1 verzweigtes C_3 -Alkyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_3$ -Alkyl, die Reste R^3 und R^4 beide C_2 -Alkyl und R^5 Wasserstoff bedeuten; und

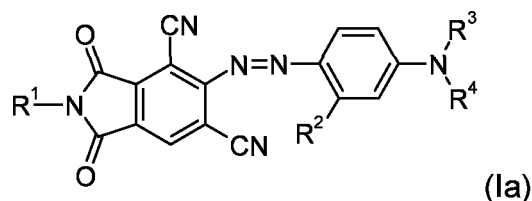
5

Verbindungen, in denen R^1 iso-Butyl, X^1 und X^2 beide Wasserstoff, R^2 für $-NH-CO-R^7$ mit $R^7 = C_6$ -Alkyl oder für $-NH-SO_2-R^7$ mit $R^7 = C_1$ -Alkyl, die Reste R^3 und R^4 beide C_2 -Alkyl und R^5 Wasserstoff bedeuten;

10 ausgeschlossen sind.

2. Farbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 Wasserstoff bedeutet.

15 3. Farbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er der allgemeinen Formel (Ia)



worin

R^1 n-Pentyl oder $-(CH_2)_nCOOR^6$;

20 R^2 Methyl, $-NH-CO$ -Methyl oder $-NH-SO_2$ -Methyl;

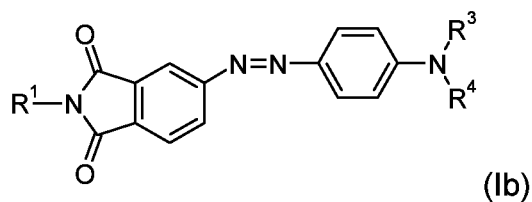
R^3 und R^4 unabhängig voneinander Ethyl, $-(CH_2)_2CN$, $-(CH_2)_2OMe$, $-(CH_2)_2OAc$, oder n-Butyl;

R^6 Methyl, Ethyl oder Butyl; und

n 1, 2 oder 3;

25 bedeuten, entspricht.

4. Farbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er der allgemeinen Formel (Ib)



worin

R^1 Ethyl oder $-(CH_2)_nCOOR^6$;

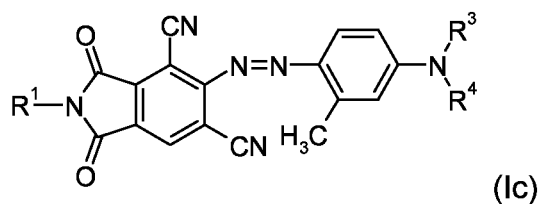
R^3 und R^4 unabhängig voneinander Ethyl, $-(CH_2)_2CN$, $-(CH_2)_2OMe$, $-(CH_2)_2OAc$, oder
 5 n-Butyl;

R^6 Methyl, Ethyl oder Butyl; und

n 1, 2, 3 oder 5;

bedeuten, entspricht.

- 10 5. Farbstoff gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er der der allgemeinen Formel (Ic)



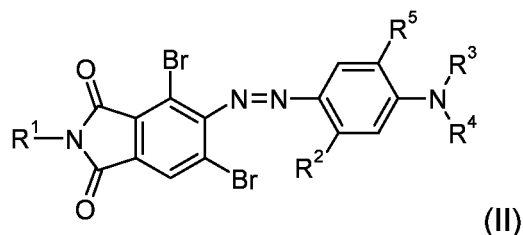
worin

R^1 iso-Propyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl; und

- 15 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Ethyl, $-(CH_2)_2CN$, $-(CH_2)_2OMe$, $-(CH_2)_2OAc$, oder n-Butyl;

bedeuten, entspricht.

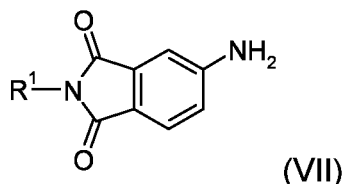
- 20 6. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (I), in der X^1 und X^2 beide für Cyano stehen, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



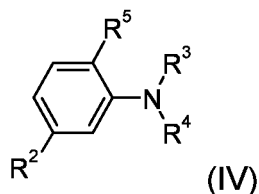
worin R^1 bis R^5 wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, cyaniert.

7. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (I), in der X^1 und X^2 beide für Wasserstoff stehen, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der

5 allgemeinen Formel (VII)



worin R^1 wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, diazotiert und auf eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



10 worin R^2 bis R^5 wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, kuppelt.

8. Verwendung eines Farbstoffes der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von hydrophoben Materialien.

15 9. Tinte für den digitalen Textildruck nach dem Ink-Jet Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthält