



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl. 3: C 09 B 29/045

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

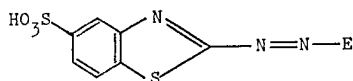
⑪

631 198

②① Gesuchsnummer:	3931/78	⑦③ Inhaber:	Imperial Chemical Industries Limited, London SW1 (GB)
②② Anmeldungsdatum:	12.04.1978		
③③ Priorität(en):	13.04.1977 GB 15282/77	⑦② Erfinder:	Nigel Hughes, Blackley/Manchester (GB)
②④ Patent erteilt:	30.07.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.07.1982	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Wasserlösliche Monoazofarbstoffe.**

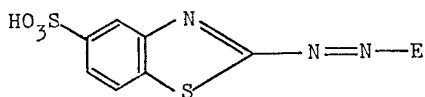
⑤⑦ Für das Färben oder Bedrucken von Polyamidtextilien geeignete wasserlösliche Monoazofarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel:



entsprechen, worin E den Rest einer Kupplungskomponente, die frei von Sulfogruppen ist, bedeutet.

PATENTANSPRÜCHE

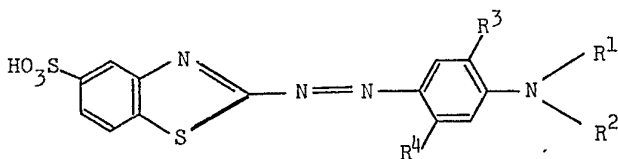
1. Wasserlösliche Monoazofarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel:



entsprechen, worin E den Rest einer Kupplungskomponente, die frei von Sulfogruppen ist, bedeutet.

2. Wasserlösliche Monoazofarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E den Rest einer Kupplungskomponente der Pyrazolon-, Aminopyrazol-, 2,6-Dihydroxypyridin-, 2,6-Diaminopyridin-, Indol- oder Arylaminreihe bedeutet.

3. Wasserlösliche Monoazofarbstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel:

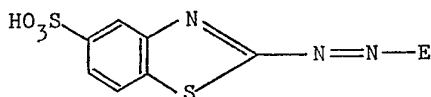


entsprechen, worin R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeutet, R² Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Cycloalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeutet und R⁴ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Acylamino bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Monoazofarbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte 2-Amino-1,3-benzthiazol-5-sulfonsäure mit einer keine Sulfogruppen enthaltenden Kupplungskomponente koppelt.

5. Wasserlösliche Monoazofarbstoffe, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 4.

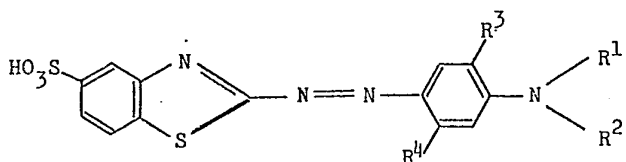
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wasserlösliche Monoazofarbstoffe, die in Form der freien Säuren der Formel:



entsprechen, worin E den Rest einer Kupplungskomponente, die frei von Sulfogruppen ist, bedeutet, sowie auf die Aufbringung dieser Farbstoffe auf Textilien.

Der durch E dargestellte Rest der Kupplungskomponente kann der Rest einer beliebigen Verbindung aus den bekannten Reihen von Kupplungskomponenten (d.h. Verbindungen, die mit einer Diazoniumverbindung unter Bildung eines Azofarbstoffes reagieren) sein, sofern die Kupplungskomponente keine Sulfogruppen enthält. Vorzugsweise ist E der Rest einer Kupplungskomponente der Pyrazolon-, Aminopyrazol-, 2,6-Dihydroxypyridin-, 2,6-Diaminopyridin-, Indol- oder Arylaminreihe und kann beliebige der von Sulfogruppen verschiedenen Substituenten enthalten, die bei derartigen Resten vorkommen.

Eine bevorzugte Klasse der erfindungsgemässen Farbstoffe umfasst Farbstoffe der Formel:



worin R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeutet, R² Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Cycloalkyl bedeutet, R³ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeutet und R⁴ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Acylamino bedeutet.

In dieser Beschreibung bedeuten die Ausdrücke «Niederalkyl» bzw. «Niederalkoxy» Alkyl- bzw. Alkoxygruppen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Die gleichen oder verschiedenen, gegebenenfalls substituierten Alkylreste, die durch R¹ und R² dargestellt werden können, sind vorzugsweise gegebenenfalls substituierte Niederalkylreste; Beispiele derartiger Reste sind Hydroxyniederalkyl, z.B. β -Hydroxyäthyl, β - oder γ -Hydroxypropyl und δ -Hydroxybutyl, Niederalkoxyniederalkyl, z.B. β -Methoxyäthyl, β -Äthoxyäthyl und γ -Methoxypropyl, Aryloxyniederalkyl, z.B. β -Phenoxyäthyl, Cyanoniederalkyl, z.B. Cyanoäthyl, Arylniederalkyl, z.B. Benzyl, Chlorbenzyl und β -Phenyläthyl, Acyloxyniederalkyl, z.B. β -Acetoxyäthyl und β -Benzoyloxyäthyl, Alkoxycarbonylniederalkyl, z.B. β -Methoxycarbonyläthyl, Niederalkoxyniederalkoxycarbonylniederalkyl, z.B. β -(β -Methoxyäthoxycarbonyl)-äthyl, und Chlorniederalkyl, z.B. γ -Chlorpropyl.

Zu den Acylaminogruppen, die durch R⁴ dargestellt werden können, gehören insbesondere Gruppen der Formel -NHCOR⁵ und -NHSO₂R⁶, worin R⁵ Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Niederalkyl, Aryl oder Aminoalkyl bedeutet und R⁶ gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl oder Aryl bedeutet.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe können hergestellt werden, indem man diazotierte 2-Amino-1,3-benzthiazol-5-sulfonsäure mit einer keine Sulfogruppen enthaltenden Kupplungskomponente koppelt.

Die 2-Amino-1,3-benzthiazol-5-sulfonsäure kann durch Reduktion von 3-Nitro-4-thiocyanobenzolsulfonsäure, die ihrerseits mit Hilfe einer Sandmeyerreaktion aus 4-Amino-3-nitrobenzolsulfonsäure erhalten wird, hergestellt werden.

Geeignete Kupplungskomponenten für die Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffe sind u.a. Pyrazolone, insbesondere 1-Aryl-5-pyrazolone, z.B. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-carboäthoxy-5-pyrazolon und 1-Phenyl-3-(N-phenylcarbamoyl)-5-pyrazolon, bei denen die 1-Phenylreste gegebenenfalls weiter substituiert sein können, z.B. durch Methyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor, Brom, Nitro, Sulfamoyl oder Acetylamino, ferner 2,6-Dihydroxypyridine (oder 6-Hydroxypyrid-2-one), z.B. 3-Cyano-4-methyl-2,6-dihydroxypyridin, 1-Äthyl-, 1-Butyl- oder 1-(2-Äthylhexyl)-3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyrid-2-on, 1-Äthyl-3-carbamoyl-4-methyl-6-hydroxypyrid-2-on und 1-Äthyl-4-methyl-6-hydroxypyrid-2-on, Aminopyrazole, z.B. 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, 1,3-Dimethyl-5-aminopyrazol und 3-Phenyl-5-aminopyrazol, 2,6-Diaminopyridine, z.B. 3-Cyano-4-methyl-2,6-diaminopyridin, 3-Cyano-4-methyl-2,6-dibutylaminopyridin und 2,4,6-Triaminopyridin, sowie Indole, z.B. 2-Phenylindol, 1-Äthyl-2-phenylindol und 1,2-Dimethylindol.

Besonders geeignete Kupplungskomponenten sind Arylamine, z.B. N,N-Diäthylanilin, N,N-Diäthyl-m-toluidin, N-Benzylanilin, N-(o-Chlorbenzyl)-anilin, N-Äthyl-N-benzyl-m-toluidin, N-Butyl-N-benzyl-m-toluidin, N-Äthyl-N-(o-chlorbenzyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-(β -hydroxyäthyl)-anilin, N,N-Bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -methoxyäthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -phenoxyäthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -cyanoäthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -phenyläthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -phenyläthyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-(β -acetoxyäthyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-(β -benzoyloxyäthyl)-m-toluidin, N,N-Bis-(β -äthoxycarbonyläthyl)-anilin, N,N-Bis-(β -(β -methoxyäthoxycarbonyl)-äthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β -chloräthyl)-anilin, N,N-Diäthyl-m-aminoacetanilid, N,N-Di-

äthyl-m-aminobenzanilid, N-Benzyl-2-methoxy-5-methylanilin, N-(p-Chlorbenzyl)-2-methoxy-5-methylanilin, N,N-Diäthyl-2-methoxy-5-acetylaminobenzanilin, N-Benzyl-o-chloranilin und N,N-Diäthyl-m-tosylaminobenzanilin.

Die zur Bildung der erfindungsgemässen Farbstoffe führenden Reaktionen können unter Anwendung von Bedingungen, die im Stande der Technik für derartige Reaktionen ausführlich beschrieben worden sind, ausgeführt werden. In ähnlicher Weise können die Farbstoffe nach bekannten Verfahren isoliert werden; wie im Falle von anderen Farbstoffen, die Sulfogruppen enthalten, ist es oft zweckmässig, die Farbstoffe in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, vorzugsweise der Natriumsalze, zu isolieren und zu verwenden. Selbstverständlich bezieht sich die Erfindung sowohl auf die freien Säuren als auch auf deren Salze.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich für die Aufbringung auf Polyamidtextilien, wie Wolle und Seide, aber insbesondere auf synthetische Polyamidtextilien, z.B. Nylon 66, Nylon 6 und Nylon 11, unter Anwendung beliebiger bekannter allgemeiner Verfahren zur Aufbringung von Säurefarbstoffen auf derartige Materialien. Die Farbstoffe liefern eine grosse Vielzahl von Farbtönen mit einer hohen Echtheit gegen Nassbehandlungen und gegen Licht.

Die folgenden Beispiele, in denen alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen sind, erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

0,8 Teile Natriumnitrit werden bei 25 bis 35 °C in 10 Teilen 98%iger Schwefelsäure gelöst, worauf die Lösung auf 0 °C abgekühlt wird. Unter kräftigem Rühren werden 2,3 Teile 2-Amino-1,3-benzthiazol-5-sulfonsäure zugesetzt; die Temperatur wird während der Zugabe von 12,5 Teilen Wasser auf 0 °C gehalten. Das Gemisch wird weitere 2 Stunden lang bei 0 °C gerührt, worauf die vorhandene überschüssige salpetrige Säure durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört wird.

Die Suspension des Diazoniumsalzes wird unter Rühren zu einem Gemisch aus 2,11 Teilen N-Äthyl-N-benzyl-anilin und

100 Teilen Wasser gegeben. Nach weiterem 2-stündigem Rühren wird der Farbstoff, der in Form der freien Sulfonsäure vorliegt, durch Filtration isoliert, mit Wasser säurefrei gewaschen und dann durch Behandlung mit Natriumhydroxyd in das Natriumsalz übergeführt. Es färbt synthetische Polyamidfasern oder -gewebe aus einer neutralen oder schwach sauren Färbeflotte in klaren roten Farbtönen mit guten bis sehr guten Echtheitseigenschaften.

Die in diesem Beispiel verwendete 2-Amino-1,3-benzthiazol-5-sulfonsäure wird folgendermassen hergestellt:

24 Teile des Natriumsalzes von 4-Amino-3-nitrobenzolsulfonsäure werden unter Rühren in 125 Teilen 1-molarer Schwefelsäure gelöst, worauf die Lösung auf 0 °C abgekühlt und durch langsame Zugabe von 2-molarer Natriumnitritlösung diazotiert wird. Dann werden 15 Teile Natriumacetat zugesetzt; das Gemisch wird unter Rühren zu einer Lösung von 15,2 Teilen Ammoniumthiocyanat und 0,5 Teilen Cuprothiocyanat in 200 Teilen Wasser gegeben. Nach 2 Stunden hat die Stickstoffentwicklung aufgehört, und in dem Reaktionsgemisch kann kein Diazonium nachgewiesen werden. Das ganze Gemisch wird dann zu einem Gemisch aus 50 Teilen Eisenfeilspänen, 100 Teilen Wasser und 1 Teil 36%iger Salzsäure, die vorher 30 Minuten lang unter Rühren auf 95 °C erhitzt worden ist, gegeben, worauf man weitere 2 Stunden lang bei 90 bis 95 °C rührt. Das Gemisch wird dann durch Zugabe von 4 Teilen Natriumcarbonat alkalisch gemacht und filtriert. Das klare Filtrat wird durch Zugabe von Salzsäure angesäuert und der so gebildete Niederschlag durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

Weitere wertvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn die Diazokomponente mit den unten aufgeführten Kupplungskomponenten in der in Beispiel 1 angegebenen Weise umgesetzt wird, wobei man die Kupplungsbedingungen in der entsprechend der Art der Kupplungskomponente erforderlichen Weise modifiziert. Die Farbstoffe färben Polyamidtextilien in den angegebenen Farbtönen.

Beispiel	Kupplungskomponente	Farbton
2	N-Äthyl-N-(n-butyl)-m-toluidin	rubinrot
3	N-Benzylanilin	rot
4	N-Äthyl-N-(o-chlorbenzyl)-m-toluidin	bläulichrot
5	N-Benzyl-2-methoxy-5-methylanilin	rubinrot
6	N-Äthyl-N-(β-benzoyläthyl)-anilin	rot
7	Diphenylamin	bläulichrot
8	N-Benzyl-o-chloranilin	orange
9	2,6-Diaminopyridin	orange
10	1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol	gelb
11	2-Phenylindol	orange
12	N-Äthyl-N-benzyl-m-toluidin	bläulichrot
13	N-Benzyl-m-toluidin	rot
14	N-Äthyl-N-benzyl-2-methoxy-5-methyl-anilin	rubinrot
15	N-Methyldiphenylamin	bläulichrot
16	N,N-Diäthyl-m-toluidin	bläulichrot
17	N,N-Diäthyl-m-aminoacetanilid	rubinrot
18	N,N-Diäthyl-m-aminobenzanilid	rubinrot
19	N,N-Diäthyl-m-anisidin	bläulichrot
20	N,N-Diäthyl-m-chloranilin	rot
21	N,N-Diäthyl-m-bromanilin	rot
22	N-(o-Chlorbenzyl)-2-methoxy-5-methyl-anilin	rubinrot
23	N-(o-Chlorbenzyl)-anilin	scharlachrot
24	N-Äthyl-N-(β-phenyläthyl)-anilin	bläulichrot
25	N-Äthyl-N-(β-phenoxyäthyl)-anilin	bläulichrot
26	N-Äthyl-N-(β-acetoxyäthyl)-anilin	bläulichrot
27	N,N-Bis-(β-acetoxyäthyl)-m-toluidin	rot
28	N,N-Bis-(β-benzoyloxyäthyl)-anilin	rot

<i>Beispiel</i>	<i>Kupplungskomponente</i>	<i>Farbton</i>
29	N,N-Bis(β-benzoyloxyäthyl)-m-toluidin	rot
30	N-Äthyl-N-[β-(4-tert.-butylphenoxy)-äthyl]-anilin	rot
31	N-Äthyl-N-[β-(4-bromphenoxy)-äthyl]-anilin	rot
32	N-Äthyl-N-[β-(2-chlorphenoxy)äthyl]-anilin	rot
33	N-Äthyl-N-[β-(4-chlorphenoxy)äthyl]-anilin	rot
34	N,N-Bis-(β-phenyläthyl)-m-toluidin	rubinrot
35	N-Äthyl-N-(β-hydroxyäthyl)-m-toluidin	rubinrot
36	N,N-Bis-(β-hydroxyäthyl)-m-toluidin	rubinrot
37	N-(β-Cyanoäthyl)-N-(β-hydroxyäthyl)-m-toluidin	rot
38	N-Äthyl-N-(β-chloräthyl)-m-toluidin	rot
39	N,N-Bis-(β-cyanoäthyl)-anilin	orange
40	2-Methylindol	gelb
41	1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on	gelb
42	1-Phenyl-3-carboäthoxypyrazol-5-on	gelb
43	1-Phenyl-3-carbamoylpyrazol-5-on	gelb
44	3-Cyano-4-methyl-2,6-dihydroxypyridin	grünlichgelb
45	3-Carbamoyl-4-methyl-2,6-dihydroxy-pyridin	grünlichgelb
46	1-Äthyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxy-pyrid-2-on	grünlichgelb
47	1-Butyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxy-pyrid-2-on	grünlichgelb