



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 689 832 A5

51 Int. Cl.⁶: C 09 B 029/42
D 06 P 001/04
D 06 P 003/52

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 03307/95

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

22 Anmeldungsdatum: 22.11.1995

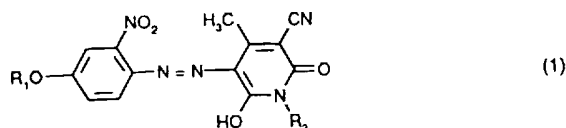
24 Patent erteilt: 15.12.1999

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1999

72 Erfinder:
Schaetzer, Jürgen, Holbeinstrasse 1,
D-79618 Rheinfelden (DE)

54 Mischungen von Monoazopyridonfarbstoffen.

57 Es werden Farbstoffmischungen enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Farbstoffe, die jeweils der Formel



entsprechen, worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, R₂ den Rest (CH₂)_nO-R₅, R₅ unabhängig von R₁ C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiertes Phenyl und n eine Zahl 2 oder 3 bedeuten, beschrieben, die sich zum Färben oder Bedrucken von textilen Faser-materialien eignen und Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten geben.



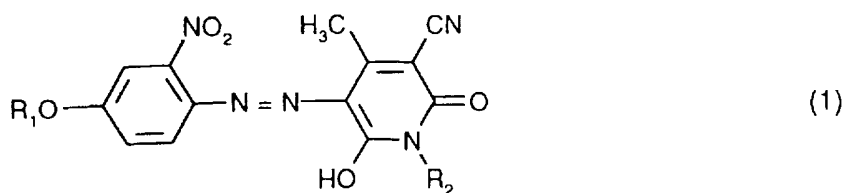
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Monoazopyridonfarbstoffen, ihre Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

Monoazopyridonfarbstoffe und ihre Verwendung zum Färben von synthetischen Fasermaterialien sind z.B. aus EP-A 0 440 072 bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Farbstoffe den höchsten Ansprüchen, nicht immer vollauf genügen. Es besteht daher Bedarf nach neuen Farbstoffen oder Farbstoffkombinationen, welche insbesondere bessere Auszug-, Aufbau- oder Waschechtheitseigenschaften zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemässen Mischungen in hohem Masse auf die Faser aufziehen, sich durch einen sehr guten Aufbau auszeichnen und die resultierten Färbungen gute Licht-, Sublimier- und Waschechtheiten aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Farbstoffmischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Farbstoffe, die jeweils der Formel



entsprechen, worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, R₂ den Rest (CH₂)_nO-R₅, R₅ unabhängig von R₁ C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiertes Phenyl und n eine Zahl 2 oder 3 bedeuten.

C₁-C₄-Alkyl in Formel (1) bedeutet Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, Isobutyl, n-Butyl, sec. Butyl oder tert. Butyl.

C₁-C₄-Alkoxy in Formel (1) bedeutet Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek. Butoxy oder tert. Butoxy. Halogen in Formel (1) bedeutet z.B. Fluor, Brom oder vor allem Chlor.

Die strukturell verschiedenen Farbstoffe der Formel (1) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können jeweils gleiche Substituenten R₁ und unterschiedliche Substituenten R₂, oder gleiche Substituenten R₂ und unterschiedliche Substituenten R₁ oder unterschiedliche Substituenten R₁ und R₂ enthalten.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen, welche zwei strukturell verschiedene Farbstoffe der Formel (1) enthalten. Das Verhältnis der einzelnen Farbstoffe in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen kann in einem breiten Rahmen variieren z.B. von 1:1 bis zu 1:5. Bevorzugt werden Farbstoffmischungen, welche ein Verhältnis der beiden Farbstoffe von 1:1 bis 1:3 aufweisen. Besonders bevorzugt sind Farbstoffmischungen, welche die Farbstoffe im Verhältnis von 1:1 enthalten.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen enthaltend Farbstoffe der Formel (1), worin R₁ Methyl ist.

Besonders bevorzugt sind folgende in der Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffmischungen der strukturell verschiedenen Farbstoffe (A) und (B) der Formel (1):

Tabelle 1

Farbstoffmischung Nr.	Farbstoff (A)		Farbstoff (B)	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
1	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
2	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂
3	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂
4	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅
5	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅
6	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅
7	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃
8	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃
9	CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃
10	CH ₃	(CH ₂) ₂ OC ₆ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiter ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffmischungen der Formel (1). Die erfindungsgemässen Mischungen können z.B. so hergestellt werden, dass man mindestens zwei an sich bekannte strukturell verschiedene Einzelfarbstoffe der allgemeinen Formel (1) im gewünschten Verhältnis miteinander vermischt, oder dass man eine Diazokomponente der Formel



worin R₁ die unter der Formel (1) angegebene Bedeutung hat, diazotiert und auf eine Mischung von mindestens zwei Kupplungskomponenten der Formel



die sich im Substituenten R₂ voneinander unterscheiden und worin R₂ die unter der Formel (1) angegebene Bedeutung hat, kuppelt.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen der Formel (1) können zum Färben und Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen gefärbt oder bedruckt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose 2½-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus (α,α-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis.

Die Applikation der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen auf die Textilmaterialien erfolgt nach bekannten Färbeverfahren. Beispielsweise färbt man Polyesterfasermaterialien im Ausziehverfahren aus wässriger Dispersion in Gegenwart von üblichen anionischen oder nichtionischen Dispergiernmitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C. Cellulose-2½-Acetat färbt man vorzugsweise zwischen ungefähr 65 bis 85°C und Cellulosetriacetat bei Temperaturen bis zu 115°C.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen färben im Färbebad gleichzeitig anwesende Wolle und Baumwolle nicht oder nur wenig an (sehr gute Reserve), so dass sie auch gut zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben nach dem Thermosol-Verfahren, im Ausziehverfahren und für Druckverfahren. Das Ausziehverfahren ist bevorzugt. Das Flottenverhältnis ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform abhängig. Es kann jedoch innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, liegt aber vorzugsweise zwischen 1:6 bis 1:25.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.

Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu wird die Farbstoffmischung vermahlen, so dass seine Teilchengrösse im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiernmitteln erfolgen. Beispielsweise wird die getrocknete Farbstoffmischung mit einem Dispergiernmittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiernmittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten und Färbebäder herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginat, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere, oder Polyvinylalkohole.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen verleihen den genannten Materialien, vor allem dem

Polyestermaterial, egale gelbe oder goldgelbe Farbtöne von sehr guten Gebrauchs-Echtheiten, wie vor allem guter Lichtechtheit und guter Sublimierechtheit. Hervorzuheben ist die sehr gute Waschechtheit. Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich ferner durch einen guten Auszug und Aufbau aus.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen oder zusammen mit einem geeigneten roten und blauen Farbstoff für das Trichromie-Färben.

Die vorstehend genannten Verwendungen der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen stellt ebenso einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar wie ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischem oder synthetischem hydrophobem Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, das darin besteht, die erfindungsgemässe Farbstoffmischung auf das genannte Material aufzubringen oder es in dieses einzuarbeiten. Das genannte hydrophobe Fasermaterial ist vorzugsweise textiles Polyester-material. Weitere Substrate, die durch das erfindungsgemässe Verfahren behandelt werden können sowie bevorzugte Verfahrensbedingungen sind vorstehend bei der näheren Erläuterung der Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zu finden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das durch das genannte Verfahren gefärbte bzw. bedruckte hydrophobe Fasermaterial, vorzugsweise Polyester-Textilmaterial.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Beispiel 1

Eine Suspension von 33,6 Teilen 2-Nitro-4-methoxyanilin in 220 Teilen Wasser wird auf ca. 10–15°C abgekühlt und mit 60 Teilen 32%iger Salzsäure tropfenweise versetzt. Anschliessend werden innert 15 Minuten unter gutem Rühren 55 Teile einer 4N Natriumnitritlösung zugegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung bei ca. 15°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde nachgerührt und der Nitritüberschuss mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Das resultierende Diazotierungsgemisch lässt man langsam in eine auf ca. 5–10°C gekühlte Lösung von 23,5 Teilen N-Methoxypropyl-3-cyan-4-methyl-5-hydroxypyridon, 26,5 Teilen N-Isopropoxypropyl-3-cyan-4-methyl-5-hydroxypyridon und 19 Teilen einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung in 200 Teilen Wasser einfließen. Während der Zugabe des Diazotierungsgemisches wird der pH-Wert mit einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung konstant zwischen 5 und 6 gehalten. Die orangerote Suspension wird noch ca. 1 Stunde bei 15–20°C nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 75,5 Teile der Farbstoffmischung Nr. 2. Die Farbstoffmischung färbt Polyester in brillanten goldgelben Tönen mit guten Echtheiten, insbesondere mit sehr guten Waschechtheiten.

Beispiel 2

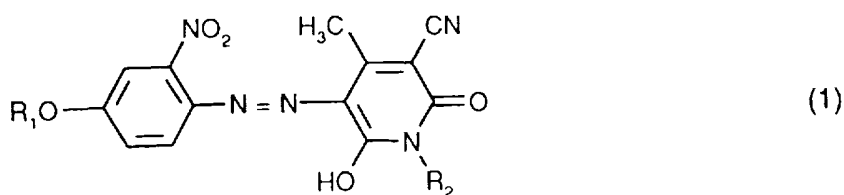
Analog zu dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren oder durch Mischen von zwei strukturell verschiedenen Farbstoffen der Formel (1) erhält man die vorrangig in der Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffmischungen 1 und 3 bis 10, welche ebenfalls Polyester in brillanten goldgelben Tönen mit guten Echtheiten, insbesondere sehr guten Waschechtheiten färben.

Beispiel 3

100 g Polyestergewebe werden bei einem Flottenverhältnis von 1:20 in eine Flotte, enthaltend 1 g der Farbstoffmischung Nr. 2, 1 g/l Ammoniumsulfat und 0,5 g/l eines handelsüblichen Egalisierungsmittels, welche mit 80%iger Ameisensäure auf pH-Wert von 4,5–5 eingestellt ist, bei Raumtemperatur eingetaucht. Die Flotte wird dann zuerst mit einer Aufheizrate von 3°C/Min auf 60°C und anschliessend mit einer Aufheizrate von 2°C auf 130°C aufgeheizt. Bei 130°C wird 60 Minuten gefärbt. Anschliessend wird die Flotte auf 40°C abgekühlt, das gefärbte Polyestergewebe mit Wasser gewaschen und in einem Bad, enthaltend 5 ml/l 30%iger Natriumhydroxidlösung, 2 g/l 85%iger Natriumdithionitlösung und 1 g/l eines handelsüblichen Waschmittels während 20 Minuten bei 70–80°C reduktiv gereinigt. Anschliessend wird die fertiggestellte Färbung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält eine brillante goldgelbe Färbung mit ausgezeichneten Waschechtheiten.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Farbstoffe, die jeweils der Formel



10 entsprechen, worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl, R₂ den Rest (CH₂)_nO-R₅, R₅ unabhängig von R₁ C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiertes Phenyl und n eine Zahl 2 oder 3 bedeuten.

2. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 enthaltend mindestens zwei Farbstoffe der Formel (1), welche den gleichen Substituenten R₂ und unterschiedliche Substituenten R₁ enthalten.

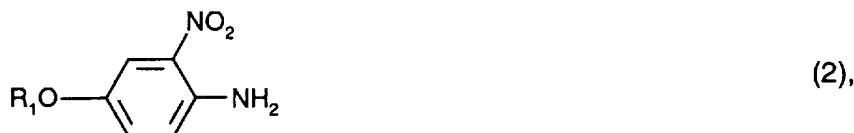
3. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 enthaltend mindestens zwei Farbstoffe der Formel (1), welche den gleichen Substituenten R₁ und unterschiedliche Substituenten R₂ enthalten.

4. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 enthaltend mindestens zwei Farbstoffe der Formel (1), welche unterschiedliche Substituenten R₁ und R₂ enthalten.

5. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 oder 3, worin R₁ Methyl ist.

6. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 3 enthaltend zwei Farbstoffe der Formel (1), wobei beide Farbstoffe als R₁ Methyl, und als R₅ voneinander unterschiedlich Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Phenyl enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazokomponente der Formel



worin R₁ die unter der Formel (1) angegebene Bedeutung hat, diazotiert und auf eine Mischung von mindestens zwei Kupplungskomponenten der Formel



die sich im Substituenten R₂ voneinander unterscheiden und worin R₂ die unter der Formel (1) angegebene Bedeutung hat, kuppelt.

8. Verwendung der Farbstoffmischung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von halb-synthetischem oder synthetischem hydrophobem Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial.

9. Verwendung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffmischung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 in einem Färbe- oder Druckverfahren auf das genannte Material aufbringt oder es in dieses einarbeitet.

10. Das gemäss Anspruch 9 gefärbte bzw. bedruckte hydrophobe Fasermaterial, vorzugsweise Polyester-Textilmaterial.