



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 667 277 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 29/045

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

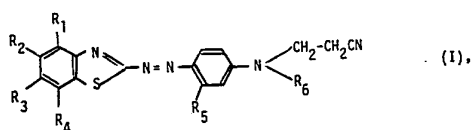
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	970/86	㉗ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
㉑ Anmeldungsdatum:	10.03.1986		
㉓ Priorität(en):	18.03.1985 DE 3509651 19.12.1985 DE 3544917		
㉔ Patent erteilt:	30.09.1988		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1988	㉘ Erfinder:	Henzi, Beat, Dr., Basel

⑤④ **Monoazo-Dispersionsfarbstoffe.**

⑤⑦ Die Monoazoverbindungen der Formel I



worin

R₁ Wasserstoff, Chlor oder Brom,

R₂ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,

R₃ Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Rhodan,

R₄ Wasserstoff, Chlor oder Brom,

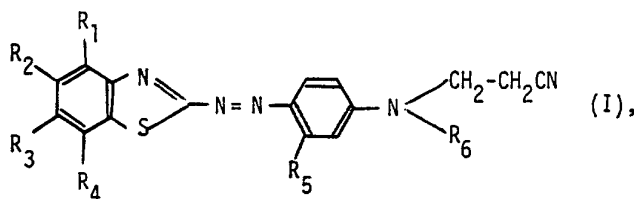
R₅ Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und

R₆ C₈₋₁₄-Alkyl bedeuten,

wobei zumindest eines von R₁, R₃ und R₄ eine von Wasserstoff verschiedene Bedeutung besitzt; nur eines von R₂ und R₃ Nitro bedeutet; wenn R₃ Rhodan ist, R₂ nicht Nitro bedeutet und wenn das Molekül mehr als ein Chlor- oder Bromatom trägt, eines davon in 6-Stellung (R₃) gebunden ist, eignen sich ausgezeichnet als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von hydrophobem Fasermaterial.

PATENTANSPRÜCHE

1. Die Monoazoverbindungen der Formel I



worin

R₁ Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R₂ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,
 R₃ Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Rhodan,
 R₄ Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R₅ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 R₆ C₈₋₁₄-Alkyl bedeuten,
 wobei zumindest eines von R₁, R₃ und R₄ eine von Wasserstoff verschiedene Bedeutung besitzt; nur eines von R₂ und R₃ Nitro bedeutet; wenn R₃ Rhodan ist, R₂ nicht Nitro bedeutet, und wenn das Molekül mehr als ein Chlor- oder Bromatom trägt, eines davon in 6-Stellung (R₃) gebunden ist.

2. Die Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, worin R₅ Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff bedeutet und R₁ bis R₄ und R₆ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Die Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1 oder 2, worin R₁ Wasserstoff ist und die Substituenten R₂ bis R₆ die im Anspruch 1 oder 2 angegebenen Bedeutungen besitzen.

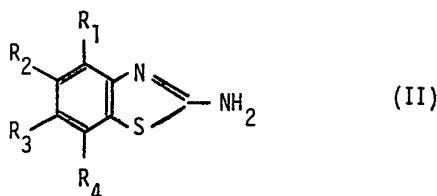
4. Die Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, worin R₁ und R₃ die im Anspruch 1, 2 oder 3 genannten Bedeutungen besitzen, eines von R₂ und R₄ Wasserstoff, das andere Chlor oder Brom, R₃ Chlor oder Brom und R₆ C₈₋₁₄-, vorzugsweise C₁₀₋₁₂-Alkyl bedeuten.

5. Die Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, worin R₁ und R₃ die im Anspruch 1, 2 oder 3 genannten Bedeutungen besitzen, entweder R₃ die Rhodangruppe und R₂ Wasserstoff, oder eines von R₂ und R₃ Nitro, das andere Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, und R₆ C₁₀₋₁₄-Alkyl, vorzugsweise C₁₂-Alkyl bedeuten.

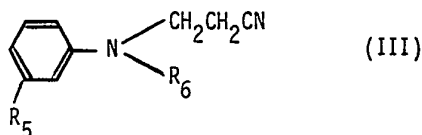
6. Die Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 5, worin R₁, R₄ und R₅ Wasserstoff, R₃ Nitro oder Rhodan, vorzugsweise Nitro und R₆ C₁₂-lin. Alkyl bedeuten.

7. Gemisch von Monoazoverbindungen der Formel I, worin R₁ und R₃ Wasserstoff, eines von R₂ und R₄ Chlor, das andere Wasserstoff, R₃ Chlor und R₆ C₁₀-lin. Alkyl bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung der Monoazoverbindungen der Formel I, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel II



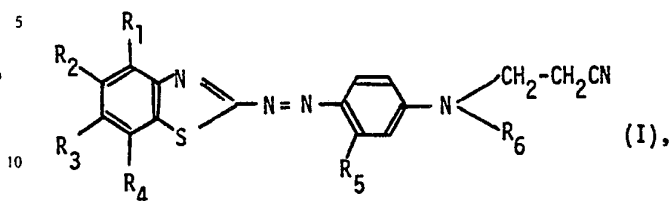
mit einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

BESCHREIBUNG

Es wurde gefunden, dass sich die Monoazoverbindungen der Formel I



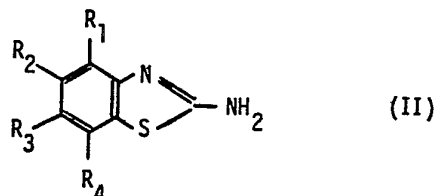
worin

R₁ Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R₂ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,
 R₃ Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder Rhodan,
 R₄ Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R₅ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 R₆ C₈₋₁₄-Alkyl bedeuten,
 wobei zumindest eines von R₁, R₃ und R₄ eine von Wasserstoff verschiedene Bedeutung besitzt; nur eines von R₂ und R₃ Nitro bedeutet; wenn R₃ Rhodan ist, R₂ nicht Nitro bedeutet und wenn das Molekül mehr als ein Chlor- oder Bromatom trägt, eines davon in 6-Stellung (R₃) gebunden ist, sehr gut als Dispersionsfarbstoffe zum Färben, Klotzfärben oder Bedrucken von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus voll- oder halbsynthetischen, hydrophoben hochmolekularen organischen Stoffen eignen.

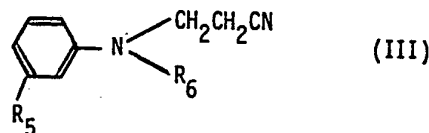
Insbesondere ist hervorzuheben, dass die mit den neuen Farbstoffen erhaltenen Färbungen ein hohes Niveau der Nass- und Kontaktechtheiten, nach thermischer Nachbehandlung (Trocknen, Nachfixieren, Appretieren, gegebenenfalls in Anwesenheit von Ausrüstungsmitteln) aufweisen. Die applikatorischen und färberischen Qualitäten der Verbindungen der Formel I können noch verbessert werden, wenn z. B. ein homologes Gemisch solcher neuer Farbstoffe eingesetzt wird.

Unabhängig von den übrigen Substituenten bedeuten in Formel I R₃ vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff und R₁ Wasserstoff. Weiters sind die Monoazofarbstoffe der Formel I bevorzugt, worin eines von R₂ und R₄ Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, das andere Wasserstoff und R₃ Chlor oder Brom, insbesondere Chlor und R₆ C₈₋₁₄-, insbesondere C₁₀₋₁₂-Alkyl, insbesondere C₁₂-Alkyl bedeuten.

In einer zweiten Gruppe von bevorzugten Monoazofarbstoffen der Formel I bedeuten entweder R₃ die Rhodangruppe und R₂ Wasserstoff oder eines von R₂ und R₃, insbesondere R₃ Nitro, das andere Wasserstoff, R₄ Wasserstoff und R₆ C₁₀₋₁₂-Alkyl, insbesondere C₁₂-Alkyl bedeuten. Das Verfahren zur Herstellung der neuen Monoazoverbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

Die Verbindungen der Formeln II und III sind bekannt oder lassen sich leicht in Analogie zu bekannten Verfahren zur Herstellung ähnlicher Verbindungen synthetisieren.

Diazotieren und Kuppeln werden ebenfalls in Analogie zu bekannten Verfahren durchgeführt.

Die Verarbeitung der neuen Farbstoffe der Formel I zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z. B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrockneten Präparaten kann man, nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

Die Farbstoffe ziehen aus wässriger Suspension bei Temperaturen über 120°C gut auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben, Klotzen oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern. Man färbt, klotzt oder bedruckt nach an sich bekannten, z. B. den in der französischen Patentschrift Nr. 1.445.371 beschriebenen Verfahren.

Neben den schon erwähnten ausgezeichneten Kontakteigenschaften sind auch die übrigen Echtheiten der Färbungen mit den erfindungsgemässen Farbstoffen sehr gut.

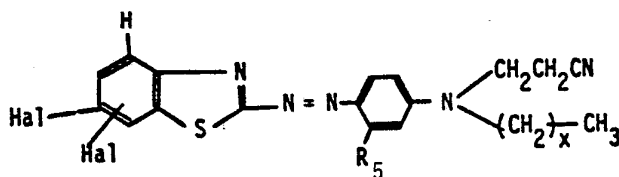
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

11,5 Teile 2-Amino-(5),6,(7)-dichlorbenzthiazol-Gemisch mit einem Titer von 95% werden in 23 Teilen Eisessig, 2,5 Teilen Propionsäure und 41 Teilen Phosphorsäure (85%) bei 45 bis 50° gelöst, auf 0 bis 5° gekühlt, bei dieser Temperatur mit 17,5 Teilen Nitrosylschwefelsäure (40%) diazotiert und 3 Stunden gerührt. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird, stets unter Kühlung auf etwa 0°, langsam zu einer ebenfalls auf etwa 0° gekühlten Lösung von 14,9 Teilen N-β-cyanäthyl-N-decyl-anilin (Titer 96%) in 110 Teilen Eisessig, 35 Teilen Wasser, 60 Teilen Eis und 3,5 Teilen Amidosulfonsäure gegeben. Der ausgefallene, rubinrote Farbstoff wird abfiltriert, säurefrei gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Das Farbstoffpigment kann säulenchromatographisch (Eluiermittel: Toluol/Äthylmethylketon) gereinigt werden.

$\lambda_{\max}$ des gereinigten Farbstoffs (in Dimethylformamid): 522 nm.

In der folgenden Tabelle 1 sind weitere, gemäss dem obigen Beispiel herstellbare Farbstoffe, bzw. Farbstoffgemische der Formel



angegeben. Die Diazokomponente ist in allen Fällen das im Beispiel 1 verwendete Gemisch.

Tabelle 1

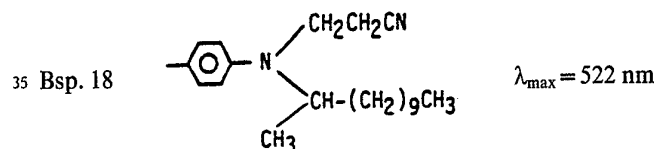
Bsp. Nr.	R ₅	x	Mischungs- verhältnis	$\lambda_{\max}$ nm
2	H	7	100	522
3	H	10	100	522
4	H	11	100	522
5	H	12	100	522
6	-CH ₃	7	100	529

Bsp. Nr.	R ₅	x	Mischungs- verhältnis	$\lambda_{\max}$ nm
7	do.	9	100	529
8	do.	10	100	529
9	do.	11	100	529
10	do.	12	100	529
11	H	9	75	522
		10	25	
12	H	8	20	522
		9	60	
		10	20	
13	H	9	70	522
		10	30	
14	-CH ₃	9	70	529
		10	30	
15	do.	9	70	529
		11	30	

In der folgenden Tabelle 2 enthalten die Farbstoffe der Beispiele 16 und 17 ein Gemisch aus 2-Amino-(5),6,(7)-dibrombenzthiazolyl-2, die übrigen Farbstoffe wieder das analoge Chlor-substituierte Gemisch. Die Kupplungskomponenten sind:

Tabelle 2

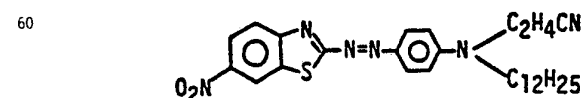
Bsp. 16	N-β-Cyanäthyl-N-decylanilin	$\lambda_{\max} = 522$ nm
Bsp. 17	N-β-Cyanäthyl-N-decyl-meta-toluidin	$\lambda_{\max} = 529$ nm



Beispiel 19

In einer Mischung, bestehend aus 150 Teilen Phosphorsäure 85%, 90 Teilen Eisessig und 8,5 Teilen Propionsäure werden bei 50–55° 20,1 Teile 2-Amino-6-nitrobenzthiazol 97% gelöst und die Lösung nach Abkühlen auf –5° mit 35 Teilen Nitrosylschwefelsäure 40% diazotiert. Anschliessend gibt man unter gutem Rühren die braune Diazolösung bei 20–30° und unter gleichzeitigem Verdünnen mit 160 Teilen Wasser zu einer Lösung, bestehend aus 31 Teilen N-Dodecyl-N-(2'-cyanäthyl)-aminobenzol 100%, in Form von 35 Teilen einer etwa 88%igen tel quel Ware, 170 Teilen Eisessig, 2 Teilen eines handelsüblichen Tensides (Anlagerungsprodukt von 32 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl) und 0,5 Teilen Amidosulfonsäure. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, mit Wasser von 80° neutral gewaschen und anschliessend bei 50° im Vakuum getrocknet.

Der Rohfarbstoff (etwa 85%ig) kann durch Umkristallisation oder durch Säulenchromatographie (Eluiermittel: Toluol-/Äthylmethylketon) weiter gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise den Farbstoff der Formel



der Polyester oder PES-/Cellulose-Fasermaterial in reinen Bordeaux-Tönen mit ausgezeichneten Nassechtheiten, speziell auch nach Ausrüstung, färbt. $\lambda_{\max}$ (Dimethylformamid): 543 nm.

In der folgenden Tabelle 3 sind weitere Farbstoffe der Formel I (R_1 und R_4 sind imer Wasserstoff) angegeben, die analog zur Vorschrift des Beispiels 21 hergestellt wurden.

Bsp. Nr.	R_2	R_3	R_5	R_6	$\lambda_{\max}$ nm	Nuance der Färbung auf PES
20	H	-NO ₂	H	C ₁₁ H ₂₃	543	blautichig rot
21	H	do.	H	C ₁₀ H ₂₁	543	do.
22	H	do.	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	551	rotstichig violett
23	-NO ₂	H	H	-C ₁₀ H ₂₁	520	gelbstichig rot
24	do.	H	H	-C ₁₁ H ₂₃	520	do.
25	do.	H	H	-C ₁₂ H ₂₅	520	do.
26	do.	H	-CH ₃	do.	528	rot
27	H	NCS-	H	-C ₁₀ H ₂₁	521	gelbstichig rot
28	H	do.	H	-C ₁₁ H ₂₃	521	do.
29	H	do.	H	-C ₁₂ H ₂₅	521	do.
30	H	do.	-CH ₃	do.	529	rot
31	H	-NO ₂	H	-C ₁₁ H ₂₃ / C ₁₂ H ₂₅ (1:2)	543	blautichig rot
32	H	do.	-CH ₃	-C ₁₀ H ₂₁	551	rotstichig violett

Anwendungsbeispiel

Der gemäss Beispiel 1 erhaltene Farbstoff wird mittels Sandmahlung in Gegenwart von Dispergatoren, z. B. handelsüblichem Ligninsulfonat, und anschliessender Zerstäubung in ein ultradisperses Färbepreparat der mittleren Partikelgrösse 1 μ und einem Coupageverhältnis von 3,5:10 übergeführt.

24 Teile dieses Präparates werden mit 1000 Teilen Wasser andispergiert und der zirkulierenden Flotte (13 000 Teile, enthaltend 30 Teile Ammonsulfat, 13 eines sulfonierten Ricinusöls und 0,3 Teile Ameisensäure als Puffer und gegebenenfalls einer Carrier/Egalisiermittel-Kombination) bei 60° zugefügt. Die vorgereinigte, gepresste Kreuzspule (1000 Teile Polyester-garn auf Plastikhülse) wird eingebracht, der Färbeautoklav verschlossen und in 35 Minuten auf 130 bis 135° erhitzt. Nach 90 Minuten wird auf 80° abgekühlt, die ausgezogene Flotte abgelassen und das so gefärbte Substrat mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und auf übliche Weise reduktiv nachgereinigt. Sodann wird abgeschwungen und getrocknet. Man erhält eine tiefe, egale, rote Färbung, frei von Abfiltrierungen.