



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 559 G A3

⑲

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 62/06
D 06 P 1/382
D 06 P 3/02
D 06 P 3/58

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑲① Gesuchsnummer: 9956/79

⑲② Anmeldungsdatum: 06.11.1979

⑲③ Priorität(en): 08.11.1978 DE 2848403
24.11.1978 DE 2850919

⑲④ Gesuch bekanntgemacht: 13.02.1987

⑲④ Auslegeschrift veröffentlicht: 13.02.1987

⑲① Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

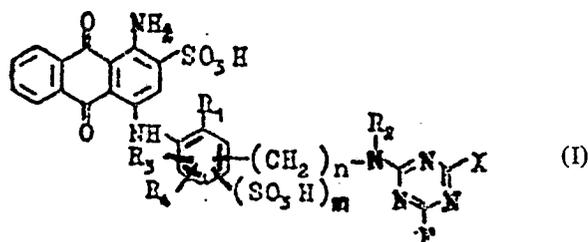
⑲② Erfinder:
Harms, Wolfgang, Leverkusen 1 (DE)
Jäger, Horst, Leverkusen 1 (DE)
Von Oertzen, Klaus, Köln 80 (DE)
Wunderlich, Klaus, Leverkusen (DE)

⑲④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑲⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑲④ Anthrachinon-Reaktivfarbstoffe.

⑲④ Die Farbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel



sind neue Verbindungen. Sie finden Verwendung zum Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Materialien, wie Textilfasern, Fäden und Geweben aus Wolle, Seide, synthetischen Polyamid- und Polyurethanfasern und zum waschechten Färben und Bedrucken von nativer oder regenerierter Cellulose. Man erhält licht- und nassechte blaue Färbungen und Drucke.

entsprechen, worin

R₁ = C₁-C₄-Alkyl, Halogen

R₂ = H, C₁-C₄-Alkyl,

R₃, R₄ = H, C₁-C₄-Alkyl,

m = 1

n = 0 oder 1

X = NH₂ für n=0 und NH₂, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, für n=1, und

wobei die Alkylreste in X gegebenenfalls substituiert sind,



Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum
Bureau fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

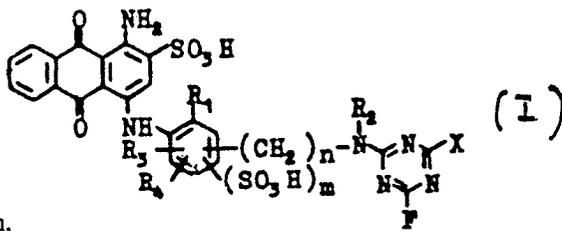
Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:
CH/9956/79

I.I.B. Nr. HO 13895

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<p><u>FR - A - 2 374 385</u> (BAYER) * Revendication 1 *</p> <p>---</p>	1
	<p><u>FR - A - 2 372 872</u> (BAYER) * Revendications 1 et 3; page 25, exemples 75,76 *</p> <p>---</p>	1, 3, 4
	<p><u>GB - A - 1 181 744</u> (BAYER) * Page 1, ligne 7 à page 2, ligne 29 *</p> <p>---</p>	1
	<p><u>FR - A - 1 573 149</u> (BAYER) * Résumé A *</p> <p>-----</p>	1
<p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²)</p> <p>C 09 B 62/06 62/04 62/024 62/022 62/02 62/004 62/002 62/00</p>		
<p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente:</p> <p>X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>		
<p>Etendue de la recherche/Umfang der Recherche</p>		
<p>Revendications ayant fait l'objet de recherches ensemble Recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:</p>		
<p>Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche</p> <p>13-3-1980</p>		<p>Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer</p>

PATENTANSPRÜCHE

1. Farbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel



entstehen,
worin

$R_1 = C_1 - C_4$ -Alkyl, Halogen,

$R_2 = H, C_1 - C_4$ -Alkyl,

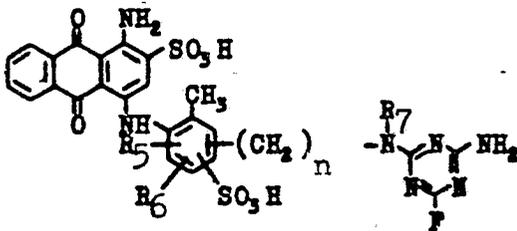
$R_3, R_4 = H, C_1 - C_4$ -Alkyl,

$m = 1,$

$n = 0$ oder 1

$X = NH_2$ für $n = 0$ und $NH_2, C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di-
 $C_1 - C_4$ -alkylamino, für $n = 1$, und
wobei die Alkylreste in X ggf. substituiert sind.

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen,
worin

$n = 0$ oder 1 und

$R_5, R_6, R_7 = H, CH_3$ oder

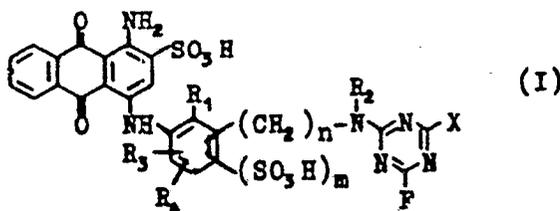
$n = 1$ und

$R_5 = CH_3, R_6 = H, R_7 = C_2H_5.$

3. Verwendung der Farbstoffe der Ansprüche 1 oder 2
zum Färben und Bedrucken von hydroxylgruppen- und
stickstoffhaltigen Materialien.

4. Gefärbte oder bedruckte hydroxylgruppen- oder stick-
stoffhaltige Materialien, erhalten nach dem Patentanspruch
3.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reaktiv-
farbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen,
worin

$R_1 = C_1 - C_4$ -Alkyl, Halogen,

$R_2 = H, C_1 - C_4$ -Alkyl,

$R_3, R_4 = H, C_1 - C_4$ -Alkyl,

$m = 1,$

$n = 0$ oder 1,

$X = NH_2$ für $n = 0$ und $NH_2, C_1 - C_4$ -Alkylamino, Di-
 $C_1 - C_4$ -alkylamino für $n = 1.$

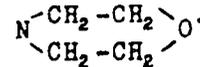
Die Alkylreste in X können gegebenenfalls substituiert
sein.

Geeignete Reste R_1 sind beispielsweise CH_3, C_2H_5, F, Cl
oder Br.

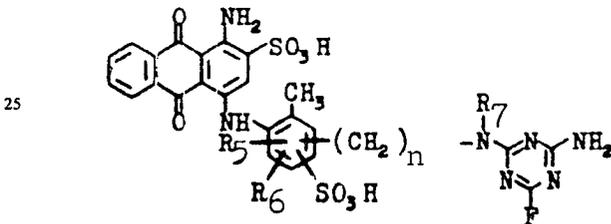
Geeignete Reste R_2 sind neben H: $CH_3, C_2H_5,$
 $CH_2 - CH_2 - OH, CH_2 - CH_2 - OSO_3H, CH_2 - COOH,$
 $CH_2 - CH_2 - COOH, CH_2 - CH_2 - SO_3H.$

Geeignete Reste R_3, R_4 sind neben H: $CH_3, C_2H_5,$
 $(CH_2)_2 - CH_3, CH(CH_3)_2, (CH_2)_3 - CH_3, CH_2 - CH(CH_3)_2,$
 $C(CH_3)_3, Cl, Br.$

Geeignete Reste X sind neben NH_2 für $n = 1$ beispie-
lweise $NHCH_3, NHC_2H_5, NHC_3H_7, NH - C_4H_9,$
 $NH - CH_2 - CH_2 - OH, N(NH_3)_2, N(C_2H_5)_2, N(CH_3)C_2H_5,$
 $N(CH_3) - CH_2 - CH_2OH, N(CH_2 - CH_2OH)_2$



Bevorzugte Farbstoffe im Rahmen der Formel I sind ins-
besondere solche der Formel



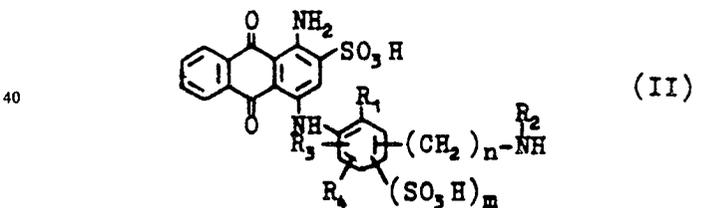
worin

$n = 0$ oder 1 und

$R_5, R_6, R_7 = H, CH_3$ oder $n = 1$ und $R_5 = CH_3,$

$R_6 = H, R_7 = C_2H_5.$

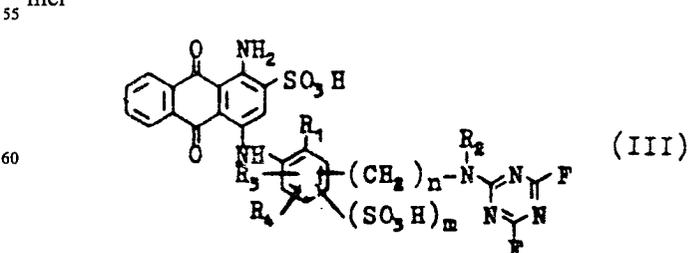
Die neuen Farbstoffe werden beispielsweise erhalten, in-
dem man aminogruppenhaltige Anthraquinonverbindungen
der Formel



wobei $R_1 - R_4, m$ und n die oben angegebene Bedeutung ha-
ben,
mit 2-Amino-4,6-difluortriazin, 2-Alkylamino- oder 2-Dial-
kylamino-4,6-difluortriazin kondensiert.

Nach einer anderen Herstellungsweise erhält man die
neuen Reaktivfarbstoffe (I) auch dadurch, dass man amino-
gruppenhaltige Anthraquinonverbindungen der Formel (II)
zunächst mit Cyanurfluorid zu Zwischenprodukten der Formel

(I) auch dadurch, dass man amino-
gruppenhaltige Anthraquinonverbindungen der Formel (II)
zunächst mit Cyanurfluorid zu Zwischenprodukten der Formel



kondensiert und diese dann in einem zweiten Reaktions-
schritt mit Ammoniak oder ammoniakabgebenden Verbind-
ungen, Mono- oder Dialkylaminen umsetzt.

Geeignete Verbindungen für diese letzte Stufe sind ausser Ammoniak selbst sämtliche Ammoniumsalze, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumnitrat.

Die Umsetzung der Aminoanthrachinonverbindungen (II) mit gegebenenfalls substituierten 2-Amino-4,6-difluortriazin wird in wässrigem oder wässrig-organischem Medium bei Temperaturen von 0–80°, vorzugsweise 10–50°, und bei pH-Werten von 3–10, vorzugsweise 5–9, in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel, wie wässrigen Alkalicarbonat-, Alkalihydroxid- oder Alkaliphosphatlösungen, durchgeführt. Die Umsetzung von Aminoanthrachinonverbindungen (II) mit Cyanurfluorid nimmt man vor in wässrigem oder wässrig organischem Medium bei Temperaturen von –10 bis +30°, vorzugsweise 0–20°, und pH-Werten von 2–8, vorzugsweise 3–6.

Die Kondensation der Difluortriazinylanthrachinonverbindungen (III) mit Ammoniak, Mono- oder Dialkylaminen wird bei Temperaturen von 0–50°, vorzugsweise 0–30°, und pH-Werten von 7–11, vorzugsweise 8–10, durchgeführt.

Die neuen Farbstoffe sind äusserst wertvolle Produkte, die sich für verschiedenste Anwendungszwecke eignen. Als wasserlösliche Verbindungen finden sie bevorzugtes Interesse für das Färben hydroxylgruppenhaltiger und stickstoffhaltiger Textilmaterialien, insbesondere von Textilmaterialien aus nativer und regenerierter Cellulose, ferner aus Wolle, Seide, synthetischen Polyamid- und Polyurethanfasern.

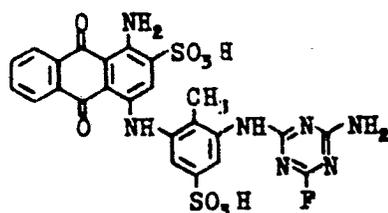
Die genannten Materialien werden nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Verfahren gefärbt oder bedruckt. Man erhält licht- und nassechte blaue Färbungen und Drucke.

Bei Temperaturangaben in den Beispielen handelt es sich um °C. Die Formeln der Farbstoffe in der Beschreibung und den Beispielen sind die der freien Säuren. Die Farbstoffe werden im allgemeinen in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, isoliert und angewandt.

Den erfindungsgemässen Farbstoffen strukturell nächstvergleichbare Farbstoffe mit unterschiedlichen Substituenten am Triazinring werden in der FR-PS 1 573 149 beschrieben. Gegenüber diesen Farbstoffen zeigen erfindungsgemässe Farbstoffe überraschende Vorteile in der Lichtechtheit bzw. dem Aufbauvermögen und der Farbstärke beim Färben von Baumwolle.

Beispiel 1

15,0 g 1-Amino-4-(3'-amino-2'-methyl-phenylamino)-anthrachinon-2,5'-disulfonsäure werden in 220 ml Wasser bei pH 6,5 und 25° gelöst. In die Lösung trägt man in 15 Minuten 4,7 g 2-Amino-4,6-difluortriazin ein und hält den pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 6-6,5. Der Verlauf der Umsetzung wird chromatographisch verfolgt. Man rührt mehrere Stunden unter den angegebenen Bedingungen nach, salzt den entstandenen Farbstoff mit 8% Natriumchlorid aus, saugt ihn ab und wäscht ihn mit 8%iger Natriumchloridlösung. Der Farbstoff der Formel



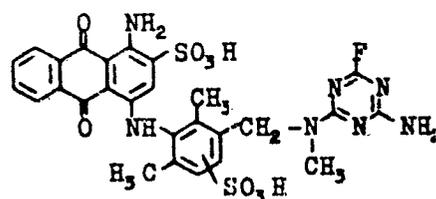
wird bei 45° im Vakuum getrocknet.

50 g Baumwollstrang werden in 1 Liter Färbeflotte, die 1,5 g obigen Farbstoffes enthält, gefärbt, indem man innerhalb 30 Minuten auf 40° heizt, 50 g Natriumchlorid in meh-

renen Anteilen zugibt, anschliessend 20 g Soda zufügt und 60 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Nach dem Spülen, kochenden Seifen und Trocknen erhält man eine kräftige, blaue Färbung von ausgezeichneter Licht- und Nassechtheit.

Beispiel 2

16,0 g 1-Amino-4-(2',6'-dimethyl-3'-methylaminomethyl-phenylamino)-anthrachinon-2,X'-disulfonsäure werden in 200 ml Wasser bei pH 7,5 und 20° gelöst. Zur Lösung gibt man im Laufe von 20 Minuten gleichmässig 4,5 g 2-Amino-4,6-difluortriazin und hält den pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 7,0. Die Umsetzung wird durch mehrstündiges Nachrühren zu Ende geführt. Man klärt die Farbstofflösung von eventuellen Resten der Reaktivkomponente durch Filtration und salzt aus dem Filtrat den Farbstoff durch Zusatz von 20% Natriumchlorid aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, der Filterkuchen mit 20%iger Natriumchloridlösung gewaschen, und der erhaltene Farbstoff der Formel



wird bei 50° im Vakuum getrocknet.

Man bedruckt Cellulosegewebe mit einer Druckpaste, die im Kilogramm 40 g des obigen Farbstoffes, 100 g Harnstoff, 300 ml Wasser, 500 g Alginatverdickung sowie 20 g Soda enthält und die mit Wasser auf 1 Kilogramm aufgefüllt wurde, trocknet, dämpft 5 Minuten bei 105°, spült mit heissem Wasser und seift anschliessend kochend, spült und trocknet. Auf diese Weise wird ein klarer, rotstichig blauer Druck von sehr guter Nass- und Lichtechtheit erhalten.

Die Färbung von Cellulosematerialien kann man auf folgende Weise ausführen:

100 g Baumwollgewebe werden bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung, die 3% des obigen Farbstoffes, 20 g/ltr. Natriumhydrogencarbonat und 150 g/ltr. Harnstoff enthält, foulardiert, zwischengetrocknet, 2 Minuten auf 140° erhitzt, danach gespült und kochend geseift. Das Gewebe wird in licht- und nassechten, klaren rotstichigen Blautönen gefärbt.

Wenn man die in Tabelle I aufgeführten Anthrachinonkomponenten mit 2-Amino-4,6-difluortriazin in analoger Weise kondensiert, so erhält man weitere Reaktivfarbstoffe, mit denen sich Baumwolle in den angegebenen Farbtönen färben oder bedrucken lässt.

Tabelle I

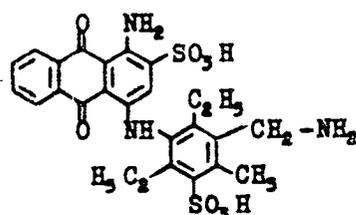
Nr.	Anthrachinonkomponente	Farbton
3		blau
4		rotstichig blau

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	Anthrachinonkomponente	Farbton
5		rotstichig blau
6		rotstichig blau
7		rotstichig blau
8		rotstichig blau
9		rotstichig blau
10		rotstichig blau
11		blau
12		blau

5

13

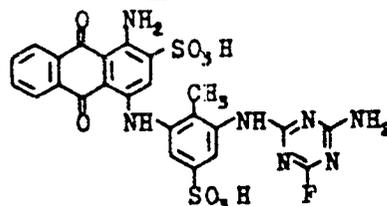
rotstichig
blau

5

Beispiel 14

18,0 g 1-Amino-4-(3'-amino-2'-methyl-phenylamino)-anthrachinon-2,5'-disulfonsäure werden in 250 ml Wasser bei pH 5 gelöst. Nach Abkühlung auf 0–5° wird der pH-Wert mittels verdünnter Salzsäure auf 3,5 gestellt. Man lässt nun innerhalb von 5 Minuten 5,8 g Cyanurfluorid zutropfen und hält den pH-Wert in der Lösung mit 1n Sodalösung auf 3,0–3,5. Nach dem Eintropfen rührt man noch 5–10 Minuten bei 0–5° und pH 3,5 nach und setzt dann eine Lösung von 2,4 g Ammoniumchlorid in 30 ml Wasser hinzu. Anschließend wird der pH-Wert mit Sodalösung auf 8,3–8,5 gehalten. Nach 4 Stunden lässt man die Temperatur auf 20° ansteigen, setzt 8% Natriumchlorid allmählich hinzu und rührt zur Vervollständigung der Fällung einige Stunden nach. Der ausgefallene Farbstoff der Formel

25



30

wird abgesaugt, mit 8%iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 45° im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem des Beispiels 1.

35

Beispiel 15

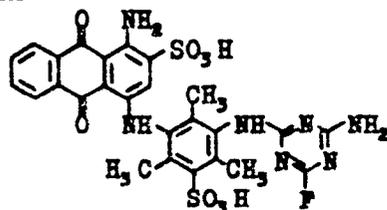
18,0 g 1-Amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimethyl-phenylamino)-anthrachinon-2,3'-disulfonsäure werden in 180 ml Wasser bei pH 4,5 gelöst. Man kühlt die Lösung auf 0–5° ab und lässt innerhalb von 5 Minuten 5,5 g Cyanurfluorid gleichmässig zutropfen. Dabei hält man den pH-Wert in der Lösung mittels 2n Sodalösung auf 4,5. Man rührt noch 15 Minuten unter den angegebenen Bedingungen nach. Nachdem die Umsetzung beendet ist, gibt man eine Lösung von 2,4 g Ammoniumchlorid in 30 ml Wasser zu und hält den pH-Wert nun mit 2n Sodalösung auf 8,3–8,5. Nach etwa 2–3 Stunden ist die Kondensation zwischen dem Difluortriazinylfarbstoff und Ammoniak beendet. Man erwärmt die Lösung auf 20° und salzt aus ihr den erhaltenen Farbstoff der Formel

40

45

50

55



60

durch Zusatz von 22% Kaliumchlorid aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit 25%iger Kaliumchloridlösung gewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet.

Ausser mit den in den Beispielen 1 und 2 genannten Färbe- und Druckverfahren kann man das Färben von Baumwolle auch nach dem folgenden Verfahren vornehmen:

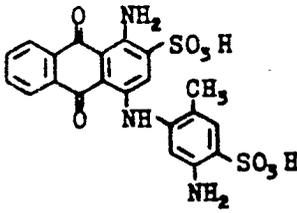
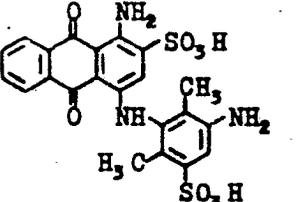
100 g Baumwollgewebe werden bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/ltr. Farbstoff des Beispiels

65

15 und 20 g/ltr. Soda enthält, auf einem Foulard so geklotzt, dass die Flottenaufnahme des Gewebes 80% seines Trockengewichtes beträgt. Man rollt das Gewebe auf und bewahrt es 24 Stunden bei 25° so auf, dass keine Feuchtigkeit entweichen kann. Anschliessend wird das Gewebe gespült, kochend geseift und getrocknet. Man erhält eine klare, rotstichig blaue Färbung, welche sehr gute Licht- und Nassechtheiten aufweist.

Auf analoge Weise lassen sich durch Umsetzung der in Tabelle II angegebenen Anthrachinonkomponenten mit Cyanurfluorid und Kondensation der erhaltenen Difluortriazinyl-Farbstoffe mit Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid weitere Reaktivfarbstoffe herstellen, mit denen sich Baumwolle in den angegebenen Farbtönen färben oder bedrucken lässt.

Tabelle II

Nr.	Anthrachinonkomponente	Farbton
16		blau
17		rotstichig blau

Beispiel 18

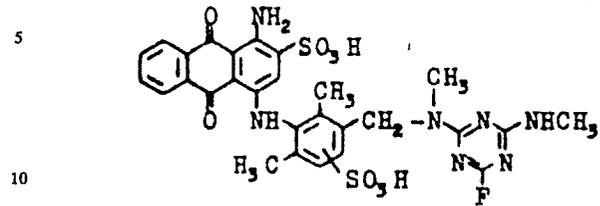
25,0 g 1-Amino-4-(2',6'-dimethyl-3'-methylaminomethylphenylamino)-anthrachinon-2,X'-disulfonsäure werden in 250 ml Wasser bei pH 7,0 und 20–25° gelöst.

In diese Lösung trägt man innerhalb von 20–30 Minuten 7,7 g 2,4-Difluor-6-methylamino-triazin ein und hält den pH-Wert durch Zugabe von 1n Natronlauge auf 6,5–7,0. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man 1 1/2 Stunden nach. Nun gibt man im Laufe von 30 Minuten gleichmässig 22% Natriumchlorid zu der Lösung. Der ausgefalle-

6

ne Farbstoff wird abgesaugt, mit 25%iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 45° im Vakuum getrocknet.

Der Farbstoff entspricht der Formel



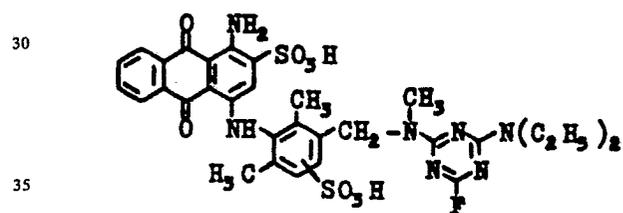
und gibt auf Cellulosegewebe nach dem Druckverfahren des Beispiels 2 klare, rotstichig blaue Drucke, die ausgezeichnete Licht- und Nassechtheiten aufweisen.

15

Beispiel 19

18,0 g 1-Amino-4-(2',6'-dimethyl-3'-aminomethylamino)-anthrachinon-2,X'-disulfonsäure werden in 180 ml Wasser bei pH 7–8 und 35° gelöst. Bei 30–35° lässt man eine Lösung von 7,2 g 2-Diäthylamino-4,6-difluortriazin in 35 ml Aceton in 30 Minuten zutropfen und hält den pH-Wert mit 1n Natronlauge auf 6,5–7,0. Nach einstündigem Nachrühren steigert man die Temperatur auf 40–45° und hält den pH-Wert noch 2 Stunden auf 7,0.

Man filtriert von eventuellen Resten der Triazinkomponente und lässt die filtrierte Farbstofflösung in das doppelte Volumen 25%iger Natriumchloridlösung einlaufen. Der ausgefällte Farbstoff der Formel



wird abgesaugt, mit 15%iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 50° im Vakuum getrocknet.

Der Farbstoff liefert nach der Druckvorschrift des Beispiels 2 auf Baum- und Zellwolle sehr licht- und nassechte, klare rotstichig blaue Drucke.

Kondensiert man in analoger Weise die in Tabelle III aufgeführten Anthrachinonkomponenten und substituierten 2-Amino-4,6-difluortriazine miteinander, so erhält man weitere Reaktivfarbstoffe, mit denen sich Baumwolle oder Zellwolle in den angegebenen Nuancen bedrucken lässt.

Tabelle III

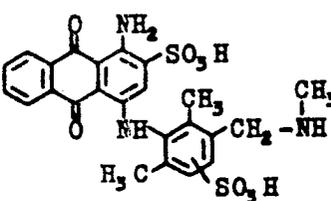
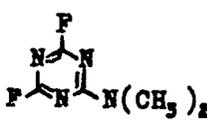
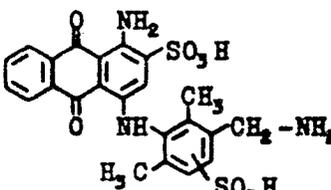
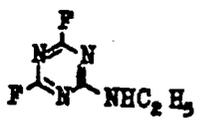
Nr.	Anthrachinonkomponente	Reaktivkomponente	Farbton
20			rotstichig blau
21			rotstichig blau

Tabelle III (Fortsetzung)

Nr.	Anthrachinonkomponente	Reaktivkomponente	Farbton
22			rotstichig blau
23			rotstichig blau
24			rotstichig blau
25			rotstichig blau
26			rotstichig blau
27			rotstichig blau