



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 947 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertr.

5(51) C 09 B 29/048

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 B / 332 798 8	(22)	19.09.89	(44)	14.03.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72)	Noack, Horst, Dipl.-Chem.; Mühlberg, Regina, Dipl.-Chem.; Puhlmann, Günter; Heydenhauß, Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jaenecke, Günter, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE
(73)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld – Stammbetrieb, O - 4400 Bitterfeld; Pädagogische Hochschule „N. K. Krupskaja“ Halle, O - 4020 Halle, DE

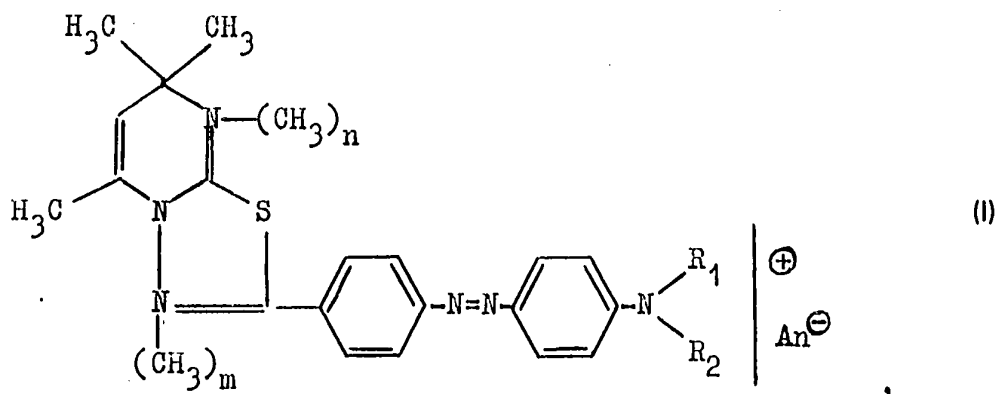
(54) Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Monoazofarbstoffe

(55) Monoazofarbstoffe; kationisch; rotstichig, orange färbend; PAN-Spinnmassefärbung

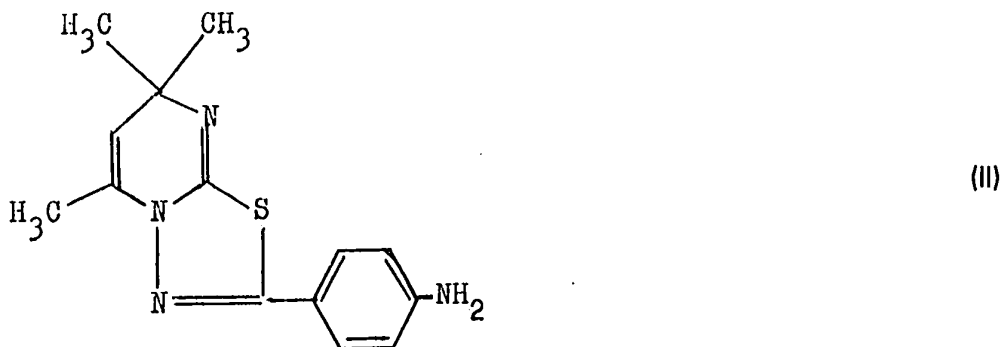
(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung neuer, zur PAN-Spinnmassefärbung geeigneter kationischer Monoazofarbstoffe. Sie werden erfindungsgemäß durch Diazotierung von 2-(p-Aminophenyl)-5,7,7-trimethyl-7H-1,3,4-thiadiazolo-(3,2,a)-pyrimidin, Kupplung auf tertiäre aromatische Amine und anschließende Quaternierung an einem N-Atom der heterocyclischen Diazokomponente erhalten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Monoazofarbstoffe der Formel



in der R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, für CH_3 , C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und An^\ominus für das Chlorid- oder das Tetrachlorozinkat-Anion stehen und $n = 0$ oder 1 , $m = 0$ oder 1 und $m + n = 1$ ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß 2-(p-Aminophenyl)-5,7,7-trimethyl-7H-1,3,4-thiadiazolo-(3,2,a)-pyrimidin der Formel



in an sich bekannter Weise diazotiert und mit tertiären aromatischen Aminen der Formel



in der R_1 und R_2 die oben genannten Bedeutungen haben, bei pH 4 bis 5 gekuppelt wird und das so erhaltene Kupplungsprodukt in wäßrigem Medium bei 30 bis 40°C mit Dimethylsulfat in an sich bekannter Weise quaterniert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung neuer kationischer Monoazofarbstoffe.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Basische Farbstoffe der allgemeinen Formel



in der Het⁺ einen am N-Atom quaternierten 5gliedrigen heterocyclischen Rest, K den Rest einer von Sulfo- und Carboxygruppen freien Kupplungskomponente und An⁻ ein Anion bedeuten, bei denen also der heterocyclische Rest durch Insertion einer Arylgruppe von der Azogruppe getrennt ist, sind bekannt.

So beschreibt die DE-OS 1 469 731 Farbstoffe, die durch Kupplung von diazotierten o-Aminophenylheterocyclen mit tertiären aromatischen Aminen und anschließende Behandlung mit quaternierenden Mitteln, wie z. B. Dimethylsulfat, erhalten werden. Die heterocyclischen Reste sind bekannte Azole, z. B. der Benzthiazol-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Oxdiazol-(1,3,4)- und Thiadiazol-(1,3,4)-rest, die über das C2-Atom mit dem aromatischen Ring verknüpft sind. Auf Polyacrylnitrilfasern werden damit beim Färben aus wäßriger Flotte oder auch durch Bedrucken grünstichig gelbe bis gelbstichig rote Nuancen mit guten Allgemeinechtheiten erzielt.

Aus der DE-AS 1 544 529 sind Farbstoffe auf Basis quaternierter 1-(p-Aminophenyl)-triazole-(1,2,3) als Diazokomponente und u. a. tertiären aromatischen Aminen als Kupplungskomponente bekannt. Diese Farbstoffe zeigen eine hohe Löslichkeit in Wasser und ergeben auf Polyacrylnitrilfasern gelbstichig rote Färbungen.

Gemäß DE-OS 2 822 913 sind die Methosulfate dieser Farbstoffe für die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril geeignet. So werden entsprechend Beispiel 7 mit dem Farbstoff aus am N 2- bzw. N 3-methylierten 1-(3'-Chlor-4'-aminophenyl)-triazol-(1,2,3) nach Diazotierung und Kupplung mit N,N-Dibenzyl-m-toluidin stark rotorangefarbene Fäden mit sehr guten Echtheitseigenschaften erhalten. Ein bedeutender Nachteil für den Produzenten dieser Farbstoffe besteht darin, daß die benötigten 1-(4'-Aminophenyl)-triazole-(1,2,3) technisch schwer zugänglich sind.

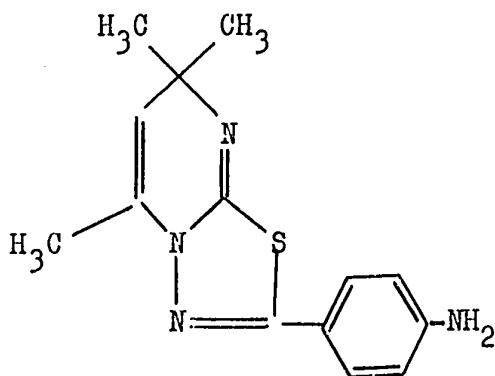
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind neue kationische Farbstoffe, die insbesondere zum Färben von Polyacrylnitril in der Spinnmasse geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

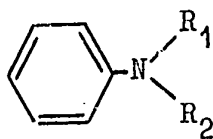
Es bestand die Aufgabe, neue Farbstoffe herzustellen, mit denen Polyacrylnitril in der Spinnmasse mit hohen coloristischen Gebrauchswerteigenschaften angefärbt werden kann.

Es wurde gefunden, daß entsprechende Farbstoffe erhalten werden, wenn 2-(p-Aminophenyl)-5,7,7-trimethyl-7H-1,3,4-thiadiazolo-(3,2,a)-pyrimidin der Formel



II

in üblicher Weise diazotiert, mit tertiären aromatischen Aminen der Formel

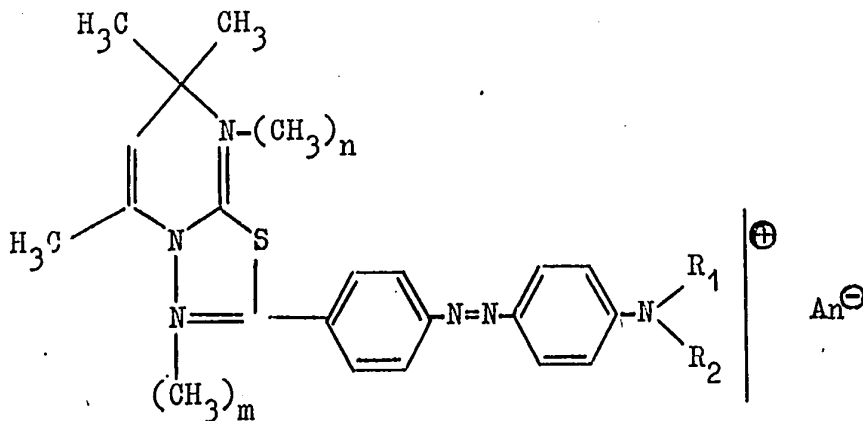


III

bei pH 4 bis 5 gekuppelt und der so erhaltene Monoazofarbstoff mit Dimethylsulfat in wäßrigem Medium bei 30 bis 40°C in Gegenwart eines Säureacceptors quaterniert wird.

In Formel III stehen R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, für CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂CN oder CH₂C₆H₅.

Die neuen kationischen Farbstoffe entsprechen der Formel



in der R_1 und R_2 die oben genannten Bedeutungen haben, An^{\ominus} für das Chlorid- oder Tetrachlorozinkat-Anion steht und $n = 0$ oder 1 , $m = 0$ oder 1 und $m + n = 1$ ist, das heißt, noch nicht eindeutig gesagt werden kann, ob der durch die Umsetzung mit Dimethylsulfat eingeführte Methylrest am N 3- oder am N 8-Atom sitzt.

Mit den neuen kationischen Monoazofarbstoffen der Formel I ist Polyacrylnitril nach dem Naßspinnverfahren in stark rotstichigen Orangetönen anfärbbar. Die Farbstoffe lösen sich sehr gut in Dimethylformamid. Im Vergleich zu dem Farbstoff des Beispiels 7 der DE-OS 2822913 zeigen sie ein verbessertes Ausblutungsverhalten. Die Fällbadanfärbung der Farbstoffe der Formel I liegt zwischen 0,5 mg/l bis 1 mg/l, während sie bei dem benannten Farbstoff der DE-OS 2822913 größer als 1,5 mg/l ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

12,5 g 2-(p-Anilinophenyl)-5,7,7-trimethyl-7H-1,3,4-thiadiazolo-(3,2,a)-pyrimidin werden in 80 ml Wasser und 20 ml Salzsäure (konz.) gelöst und bei -2 bis 1°C mit der Lösung von 3,45 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser in ca. 45 min diazotiert.

Zur Diazolösung wird nun die Lösung von 7,5 g Diäthylanilin in 25 ml Wasser und 5 ml Salzsäure (konz.) hinzugesetzt und anschließend mit 35 ml Natriumacetatlösung auf pH 4 bis 5 eingestellt. Nach mehrstündigem Rühren bei ca. 0°C ist die Kupplung beendet. Die Fällung des Farbstoffes wird durch Zusatz von 30 ml SodaLösung (12,5%ig) vervollständigt und der Farbstoff abgesaugt.

Der feuchte Farbstoffpreßkuchen wird anschließend in 35 ml Wasser mit 2 g Magnesiumoxid verrührt. In ca. 15 min werden hierzu bei 30 bis 35°C 14,5 g Dimethylsulfat hinzugegeben und ca. 1 Stunde bei 35 bis 37°C nachgerührt.

Nach beendeter Methylierung wird 1 Stunde bei 60°C gerührt. Bei Raumtemperatur wird aus der mit 10 ml Wasser verdünnten Reaktionslösung der Farbstoff mit 10 g Kochsalz und mit 20 ml Zinkchloridlösung (12,5%ig) abgeschieden und getrocknet. Der Farbstoff löst sich sehr gut in Dimethylformamid.

Auf PAN wird eine rotstichig Orangefärbung mit guten Allgemeinechtheiten erhalten.

Die Ausblutung (Fällbadanfärbung) beträgt 0,6 mg/l.

Beispiel 2

Wird im Beispiel 1 das N,N-Diäthylanilin durch 10 g N-Methyl-N-benzylanilin ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, der PAN ebenfalls rotstichig Orange mit guten Allgemeinechtheiten anfärbt. Die Fällbadanfärbung beträgt 0,9 mg/l.