



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 B 5/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

642 093

⑳ Gesuchsnummer: 2528/82

㉒ Teilgesuch von: 1699/78

㉔ Anmeldungsdatum: 16.02.1978

㉖ Patent erteilt: 30.03.1984

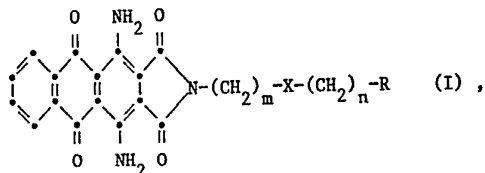
㉘ Patentschrift
veröffentlicht: 30.03.1984

㉚ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉜ Erfinder:
Dr. Urs Karlen, Magden

⑤④ **Anthrachinonfarbstoffgemische.**

⑤⑦ Disperse Anthrachinonfarbstoffgemische enthaltend mindestens einen Farbstoff der Formel I



worin

X O oder S,

m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

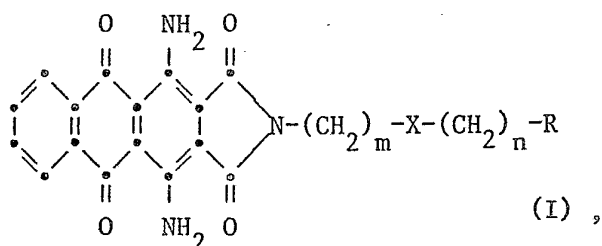
R eine gegebenenfalls nichtionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nicht-ionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist,

bedeutet, und mindestens einen weiteren 1,4-Diamino-anthrachinon-2,3 -dicarbonsäureimid-Farbstoff, welcher nicht von der Formel I umfasst wird.

Die Farbstoffgemische sind geeignet zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial aus voll- oder halb-synthetischen Stoffen.

PATENTANSPRUCH

Gemisch aus mindestens einem Dispersionsfarbstoff der Formel I



worin

X O oder S,

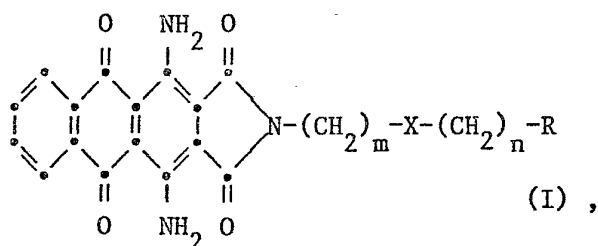
m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3, und

R eine gegebenenfalls nichtionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nichtionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist,

bedeutet, und mindestens einen weiteren 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid-Farbstoff, welcher nicht von der Formel I umfasst wird.

Gegenstand der Erfindung sind neue disperse Anthrachinonfarbstoffgemische, enthaltend mindestens einen Dispersionsfarbstoff der Formel I



worin

X O oder S,

m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3, und

R eine gegebenenfalls nicht ionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nichtionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist,

bedeutet, und mindestens einen weiteren 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid-Farbstoff, welcher nicht von der Formel I umfasst wird.

Die Zahl m hat vorzugsweise die Bedeutung 4 oder 5 und insbesondere 3, und die Zahl n vorzugsweise 1 oder 2.

X bedeutet vorzugsweise ein Sauerstoffatom.

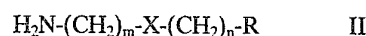
Geeignete Gruppen R sind die Phenyl-, Phenoxy-, Naphthyl- oder Naphthoxygruppe sowie heterocyclische Reste, wie z. B. der Furyl-, Thiophen-, Pyrrol-, oder Pyridinrest sowie die entsprechenden hydrierten heterocyclischen Reste, wobei diese heterocyclischen Reste gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden sein können.

Alle diese Reste können nichtionogen substituiert sein, z. B. durch Halogen wie Chlor, Brom, Fluor, Niederalkyl, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder Niederalkoxy, wie z. B. Methoxy, Äthoxy oder Butoxy.

In bevorzugten Anthrachinonfarbstoffgemischen stellt R im Farbstoff der Formel I eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-

oder Phenoxygruppe dar, wobei als Substituenten vor allem Chlor, Methyl oder Methoxy in Frage kommen.

Die Herstellung der neuen Anthrachinonfarbstoffgemische erfolgt, nach allgemein bekannten Methoden, indem man z. B. 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid mit einem primären Amin der Formel II



wobei X, m, n und R die oben angegebene Bedeutung haben, und einem Amin, welches nicht unter die Formel II fällt, umgesetzt oder indem man die einzelnen Anthrachinonfarbstoffe miteinander vermischt.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Umsetzen der entsprechenden Alkohole oder Thioalkohole mit niederen Alkylennitrilen und anschließende Hydrierung des Kondensationsproduktes.

Die Umsetzung wird bei 50 bis 250°C, vorzugsweise bei 80 bis 180°C, in inerten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Diäthylenglykolmonomethyläther, Toluol, Xylol, Tetralin usw. oder im Überschuss des betreffendenamins selbst durchgeführt.

Als spezielle Beispiele für Amine der Formel II sollen erwähnt werden:

3-(2'-Phenoxy)-äthoxypropylamin

3-(Furyl-2)-methoxypropylamin

3-(Tetrahydrofuryl-2)-methoxypropylamin

3-(3'-Phenyl)-propyloxypropylamin

3-(Phenyl)-methoxypropylamin

3-(2'-Pyridyl-3-oxy)-äthoxypropylamin

3-(p-Chlorphenyl)-methoxypropylamin

3-(p-Methoxyphenyl)-methoxypropylamin

3-(2'-Pyridyl-2)-äthoxypropylamin

3-(Pyridyl-4)-methoxypropylamin

3-(Thienyl-2)-methoxypropylamin

3-(Tetrahydrothienyl-2)-methoxypropylamin

4-(2'-Phenoxy)-äthoxybutylamin

4-(3'-Phenyl)-propyloxybutylamin

4-(p-Chlorphenyl)-methoxybutylamin

4-(p-Methoxyphenyl)-methoxybutylamin

5-(Phenyl)-methoxypentylamin

3-(Phenyl)-methylthiopropylamin

4-(2'-Phenyl)-äthylthiobutylamin

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

Die Anthrachinonfarbstoffgemische ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial aus Cellulose 2 1/2-Acetat, Celluloseacetat, synthetischen Polyamiden und insbesondere aus aromatischen Polyestern, beispielsweise jenen aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan und Fasern aus Mischpolymerisaten aus Terephthalsäure und Isophthalsäure und Äthylenglykol.

Für das Färben aus wässrigen Flotten werden die Anthrachinonfarbstoffgemische vorteilhafterweise in fein verteilter Form eingesetzt, wobei das Färben in Gegenwart von Dispergier- oder Netzmitteln oder in Gegenwart einer Kombination verschiedener Netzmittel und Dispergiermittel erfolgt.

Zur Erzielung von intensiven Färbungen auf Polyäthylente-

rephthalatfasern aus einer wässrigen Färbeflotte ist es angebracht, die Färbeflotte mit einem Carrier zu versetzen oder das Färbeverfahren unter Druck bei einer Temperatur oberhalb 100°C durchzuführen. Geeignete Carrier sind z. B. Benzoldicarboxylat, o-Phenylphenol, Chlorbenzol oder Alkyl-naphthalin.

Wird das Anthrachinonfarbstoffgemisch durch Foulardieren oder Bedrucken aufgebracht, so wird das Polyestergerewebe, vorteilhafterweise nach dem Trocknen, beispielsweise in Dampf oder warmer Luft, auf Temperaturen oberhalb 100°C, beispielsweise auf Temperaturen zwischen 180 und 210°C erhitzt.

Die erzielten Färbungen können einer Nachbehandlung unterzogen werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Detergens.

Cellulose 2½-Acetatfasern werden vorzugsweise bei Temperaturen von 80–85°C gefärbt, während Cellulose-triacetatfasern vorteilhafterweise beim Siedepunkt der Farbflotte gefärbt werden. Die Verwendung von Carriern oder Quellmitteln ist überflüssig beim Färben von Cellulose 2½-Acetat- oder Polyamidfasern.

Die erfindungsgemässen Anthrachinonfarbstoffgemische zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Farbausbeute und Brillanz aus und ergeben auf synthetischem Textilmaterial brillant blaue Färbungen mit sehr guten Allgemeinechtheiten. Hervorzuheben sind die Beständigkeit gegenüber Hitzehärten, die Thermofixier-, Plissier-, Abgas-, Überfärbe-, Trockenreinigungs- und Chlorechtheit, wie auch die guten Nassechtheitseigenschaften, beispielsweise gegenüber Wasser, Meerwasser, Waschen und Schweiss, vor allem aber ihre gute Sublimier- und Lichtechtheit. Ferner zeichnen sie sich durch ein gutes Zieh- und Aufbauvermögen auf dem genannten Material aus.

Die neuen Anthrachinonfarbstoffgemische zeigen gute Faseraffinität bzw. gutes Ausziehvermögen. Die Färbungen sind Schälzmittel-, Ozon-, Rauchgas-, Reib- und Lösungsmittellecht und die Reserve von Wolle und Baumwolle und die Hochtemperaturbeständigkeit sind gut. Die Ätzbarkeit und die pH-Beständigkeit sind gut.

Da beim Färben Veränderungen im pH-Wert nicht zu vermeiden sind, sind die neuen Anthrachinonfarbstoffgemische besser anwendbar und von den Färbebedingungen unabhängiger als die bekannten Farbstoffe.

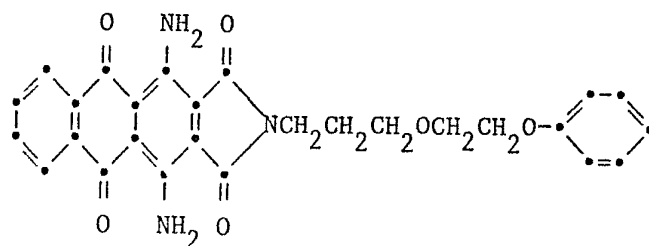
Es ist weiterhin möglich, die neuen Gemische zum Spinnfärben (Färben in der Masse) von Polyamiden, Polyester und Polyolefinen zu verwenden. Die zur Färbung vorgesehenen Polymerisate werden zweckmässigerweise in Form von Pulvern, Körnern oder Flocken, wie sie aus der Spinnlösung kommen, gefärbt oder in geschmolzenem Zustand mit dem Farbstoffgemisch gemischt, der in trockenem Zustand oder in Form einer Dispersion oder einer Lösung in einem Lösungsmittel, das flüchtig sein kann, eingeführt wird. Nachdem das Farbstoffgemisch einheitlich in der Lösung oder Schmelze des Polymerisats verteilt ist, kann das Gemisch in bekannter Weise durch Giessen, Verformen oder Extrudieren zu Fasern, Garnen, Einfäden, Filmen und dergleichen verarbeitet werden.

In der Deutschen Patentschrift Nr. 945 112 sind Farbstoffe beschrieben, welche im erfindungsgemässen Farbstoffgemisch vorhanden sein können; diese Farbstoffe tragen am Imidstickstoff einen Rest der Formel $(\text{CH}_2)_p\text{-O-R}_1$, worin R_1 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen und p eine ganze Zahl von 1–4 bedeutet. Überraschenderweise zeichnen sich die erfindungsgemässen Farbstoffgemische gegenüber diesen bekannten Einzelfarbstoffen durch eine verbesserte Sublimierechtheit bei gleich gutem oder z. T. besserem Zieh- und Aufbauvermögen aus. Die Farbausbeute, bezogen auf das Molekulargewicht der verwendeten Farbstoffe, ist bei den erfindungsgemässen Farbstoffgemischen zudem unerwarteterweise verbessert.

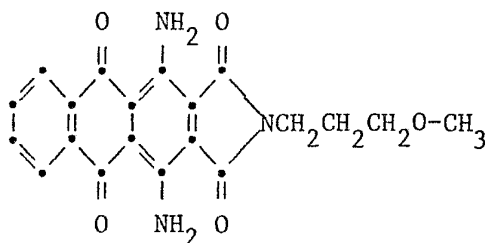
Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben, die Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, es sei denn, dass dies anders angegeben ist.

Beispiel

In 120 Teilen Nitrobenzol werden 59 Teile feuchtes 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid und 35 Teile einer Mischung aus 3-(2'-Phenoxy)-äthoxypropylamin und Methoxypropylamin eingetragen. Man heizt auf 100°C auf und destilliert 27 Teile Wasser ab. Nachdem die Temperatur 120°C erreicht hat, rührt man noch eine Stunde lang nach und lässt anschliessend gegen Raumtemperatur abkühlen. Dabei fällt das Farbstoffgemisch der Formeln



und



in schönen Kristallen aus. Man filtriert ab und wäscht mit 60 Teilen Nitrobenzol und 150 Teilen Methanol nach.

Als Dispersionsfarbstoff auf Polyesterfasern nach den üblichen Färbeverfahren appliziert, erhält man brillant blaue Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften. Beispielsweise

färbt eine Mischung aus gleichen Teilen der obigen Farbstoffe aus wässriger Dispersion Polyestergerewebe in brillant blauen Tönen mit guten Echtheiten und weist ein besseres Ziehvermögen auf, als jeder der beiden Einzelfarbstoffe.