CH 678430 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 678430 A5

(51) Int. Cl.[5]: C 09 B 31/153

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 20/90

(22) Anmeldungsdatum: 04.01.1990

(30) Priorität(en): 07.01.1989 DE 3900309

(24) Patent erteilt: 13.09.1991

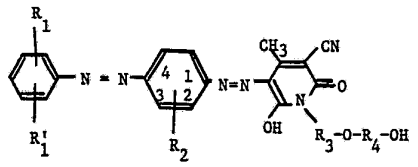
(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.09.1991

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(72) Erfinder:
Zirngibl, Ulrich, Dr., Charlotte/NC (US)

(54) Disazo-Dispersionsfarbstoffe.

(57) Die Disazo-Dispersionsfarbstoffe der Formel I

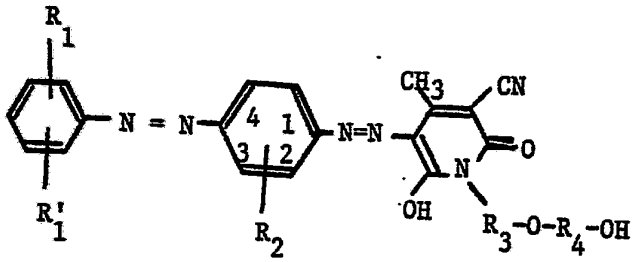


(I),

worin R_1, R'_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkyl oder C_{1-2}-Alkoxy, und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_{2-3}-Alkylen bedeuten, sowie ihre Gemische mit einem oder zwei anderen gelben Dispersionsfarbstoffen, eignen sich sehr gut zum Färben, Klotzen oder Bedrucken von voll- oder halbsynthetischen, hochmolekularen organischen Stoffen.

Beschreibung

Es wurde gefunden, dass sich die Disazo-Dispersionsfarbstoffe der Formel I

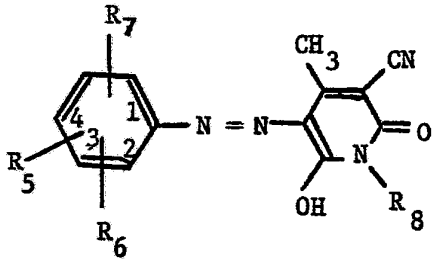


(I),

worin R_1, R'_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkyl oder C_{1-2}-Alkoxy, und
R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_{2-3}-Alkylen bedeuten, sowie die Mischungen eines solchen Farbstoffs mit bis zu 80 Gewichtsprozent eines oder zweier anderer gelber Dispersionsfarbstoffe ausgezeichnet zum Färben, Klotzfärben oder Bedrucken von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus voll- oder halbsynthetischen, hochmolekularen, hydrophoben organischen Stoffen, eignen.

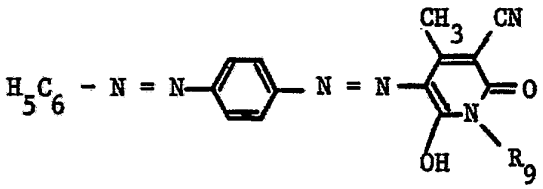
Als Farbstoffe der Formel I sind die Farbstoffe in den R_1 Wasserstoff oder Chlor, R'_1 Wasserstoff, R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy, insbesondere R_1, R'_1 und R_2 Wasserstoff, und R_3 und R_4 je eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-$ bedeuten, besonders bevorzugt.

Als Mischungskomponenten bevorzugt sind die Dispersionsfarbstoffe der Formeln II bis XII



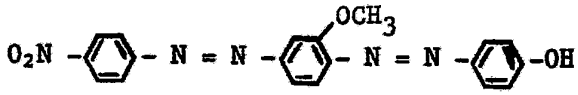
(II),

worin R_5 in 3- oder 4-Stellung Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-8}-Alkoxycarbonyl, C_{1-3}-Alkoxy-C_{2-3}-alkoxycarbonyl, C_{2-3}-Alkenyloxy-C_{2-3}-alkoxy-carbonyl, C_{1-3}-Alkoxy-C_{2-3}-alkoxy-C_{2-3}-alkoxycarbonyl, Phenoxy-C_{2-3}-alkoxycarbonyl, Phenyl-C_{1-3}-alkoxycarbonyl, Benzylcarbonyloxy, C_{1-8}-Alkylaminocarbonyl, C_{1-8}-Alkylaminosulfonyl, C_{1-3}-Alkylbenzoyl, Phenylsulfonyloxy, Benzyloxycarbonyl, Tetrahydrofuryl-C_{1-3}-alkoxy-carbonyl, Cyan, Trifluormethyl oder C_{1-7}-Alkoxy,
R_6 Wasserstoff, Nitro, C_{1-8}-Alkoxycarbonyl oder Chlor,
R_7 Wasserstoff oder Chlor und
R_8 Wasserstoff, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy-C_{2-4}-alkyl oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl-C_{1-2}-alkyl bedeuten,

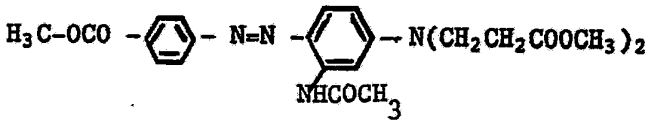


(III),

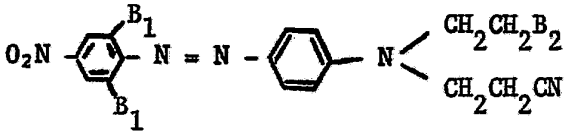
worin R_9 C_{1-8}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy-C_{2-3}-alkyl, C_{1-4}-Alkyl-carbonyloxy-C_{2-3}-alkyl, C_{2-3}-Alkenyloxy-C_{2-3}-alkoxy-C_{2-3}-alkyl, C_{1-4}-Alkyl-carbonyloxy-C_{2-3}-alkoxy-C_{2-3}-alkyl, C_{1-2}-Alkoxy-carbonyloxy-C_{2-3}-alkyl oder eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ bedeutet,



(IV),

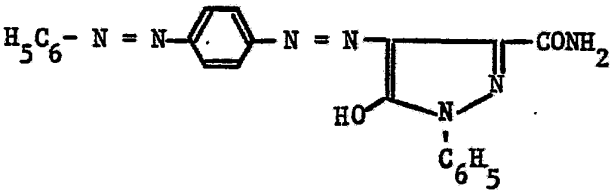


(V),

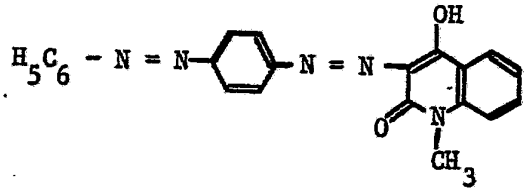


(VI),

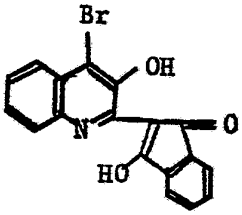
worin die beiden B_1 Chlor oder Brom und B_2 Wasserstoff oder Acetoxy bedeuten,



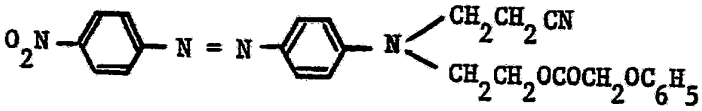
(VII),



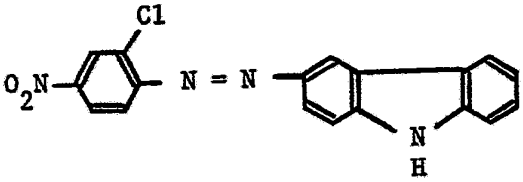
(VIII),



(IX),

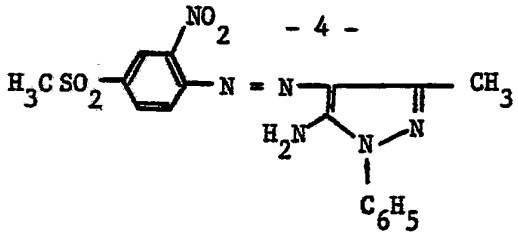


(X),



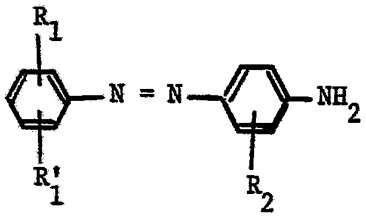
(XI)

und



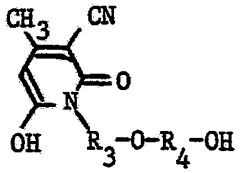
(XII).

Das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine diazotierte Aminoazobenzolverbindung der Formel XIII



(XIII)

mit einer Verbindung der Formel XIV



(XIV)

auf allgemein bekannte Weise kuppelt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Dispersionsfarbstoff-Mischungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen der Einzelverbindungen, vor oder nach der Formulierung der Färbepräparate. Bei der Herstellung von Disazofarbstoff-Mischungen kann auch eine Diazokomponente (der Formel XIII) mit einer Verbindung der Formel XIV und einer weiteren, geeigneten Kupplungskomponente, oder zwei verschiedene Diazokomponenten mit einer Kupplungskomponente der Formel XIV gekuppelt, oder ein Teil des Farbstoffs der Formel I z.B. acyliert werden.

Die Verarbeitung der neuen Verbindungen der Formel I sowie der genannten Dispersionsfarbstoffmischungen zu Färbepräparaten 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 kurzer oder langer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

Die Farbstoffe und Farbstoffmischungen ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern, sowie aus Cellulose-2 1/2-acetat und Cellulosetriacetat.

Man färbt oder bedruckt nach an sich bekannten, z.B. den in der französischen Patentschrift Nr. 1 445 371 beschriebenen Verfahren.

Die erhaltenen Färbungen besitzen gute bis sehr gute Allgemeinechtheiten; hervorzuheben sind die Lichtechtheit, die Thermofixier-, Sublimier- und Plissierechtheit. Ein weiterer Vorzug der erfindungsgemässen Farbstoffe liegt im hohen Aufbauvermögen, der hohen Auszieh- bzw. Fixiergeschwindigkeit und dem guten Badauszug begründet.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Ein Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteiles Wasser.

Beispiel 1

Herstellung der Verbindung der Formel I,
worin
R_1 und R_2 Wasserstoff und
R_3 und R_4 1,2-Äthylen bedeuten.

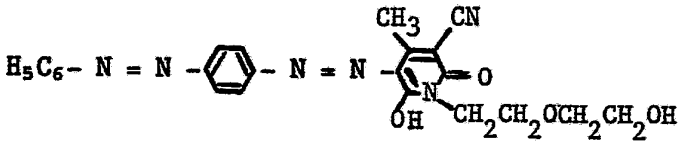
32 Teile 4-Aminoazobenzol werden über Nacht in 150 Teilen 15-prozentiger Salzsäure verrührt, dann mit 350 Teilen Eis/Wasser-Gemisch versetzt. Das zum Teil auskristallisierte Gemisch wird sodann bei 5 bis 10°, im Verlaufe von ca. 30 Minuten, mit 34 Volumenteilen einer wässrigen 5-n-Natriumnitritlösung diazotiert, wobei der kristalline Festkörper in Lösung geht. Nach 2 Stunden wird der geringe Überschuss an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zerstört und die dunkel-rot-braune Diazoniumsalzlösung klärfiltriert.

77,8 Teile einer (49,5-prozentigen) wässrigen Lösung von 38,5 Teilen 3-Cyan-6-hydroxy-1-β'-hydroxy-β-äthoxyäthyl-4-methylpyridon-2 (in Form des Äthanolaminsalzes) werden mit 600 Teilen Eiswasser verdünnt und unter Kühlung (auf Temperaturen unter 10°) im Verlauf von ca. 1 Stunde mit der Diazoniumsalzlösung (siehe oben) versetzt. Dabei hält man den pH-Wert durch Zugabe von Natriumacetat zwischen 3 und 6. Man rührt mehrere Stunden ohne Kühlung nach, filtriert den unlöslichen Farbstoff ab und wäscht ihn mit Wasser salzfrei. λ_{max} dieses Farbstoffs = 461 nm (in DMF +1% Eisessig).

Der Schmelzpunkt des Farbstoffs nach Umkristallisieren aus Cellosolve ist 200°.

Beispiel 2

Herstellung eines Farbstoff-Gemisches aus 60% des Farbstoffs gemäss Beispiel 1, der Formel I'



(I')

und 40% des Farbstoffs der Formel III, worin R_9 β'-acetoxy-äthoxy-β-äthyl ist:

10 Teile des gemäss Beispiel 1 hergestellten Farbstoffs werden in einem Gemisch aus 50 Teilen Eisessig und 1 Teil Essigsäureanhydrid unter Rühren 3 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, wobei der Kristallbrei in Lösung geht. Nach dem Abkühlen fällt der acetylierte Farbstoff aus, er wird abfiltriert, erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. λ_{max} dieses Farbstoffgemisches ist 462 nm, es schmilzt bei 145–7°.

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Gemisches aus 50% des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 und 50% des Farbstoffs der Formel III, worin R_9 γ-Äthoxy-n-propyl bedeutet, kuppelt man (gemäss der Vorschrift des Beispiels 1) 38,9 Teile einer (49,5-prozentigen), 19,25 Teile der Kupplungskomponente gemäss Beispiel 1 und 81,0 Teile einer (23,6-prozentigen) 19,1 Teile γ-Äthoxy-n-propyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methylpyridon-2 enthaltenden wässrigen Lösung mit dem gemäss Beispiel 1 hergestellten Diazoniumsalz.

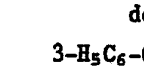
ANWENDUNGSBEISPIEL

250,0 Teile einer 16-prozentigen wässrigen Paste des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 werden mit 60 Teilen handelsüblicher Ligninsulfonat-Dispergatoren in einer Glasperlenmühle so lange gemahlen, bis die Teilchen im Mittel max. 1 μ Durchmesser haben. Man trennt die Glasperlen ab (filtrieren), stellt den pH auf 7 bis 8 und trocknet die Präparation in einem Heissluftzerstäuber. Das erhaltene feine Pulver enthält 40% reinen Farbstoff.

1 Teil des so erhaltenen Farbstoffpräparates wird mit 4000 Teilen 60° warmem, auf pH 5 abgepuffertem Wasser verrührt. Mit dieser Färbeflotte werden 100 Teile Polyesterfasergewebe im verschlossenen Färbepräparat 1 Stunde bei 130° gefärbt. Nach dem Abkühlen, Spülen, Seifen, nochmaligem Spülen und Trocknen erhält man eine egale goldgelbe Färbung mit sehr guten Allgemeinechtheiten.

In der folgenden Tabelle 1 sind Dispersionsfarbstoff-Gemische mit dem Farbstoff der Formel I' (Beispiel 1) und einem Farbstoff der Formel II angegeben, wobei R_7 immer Wasserstoff ist.

Tabelle 1

Bsp.No.	% Farbst.d. Formel I'	% Farbst.d. Formel II	R_5	R_6	R_8
4	80	20	$4\text{-}H_5C_6CH_2OCO\text{-}$	H	$-C_4H_9$
5	50	50	do.	H	do.
6	80	20	$4\text{-}C_4H_9\text{-}CH(C_2H_5)CH_2NHSO_2\text{-}$	H	do.
7	75	25	$3\text{-}H_5C_6\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}$	H	$-CH_3$
8	80	10	4-Cl	$2\text{-}NO_2$	$-C_3H_7$
		10	do.	do.	$-C_4H_9$
9	85	15	do.	3-Cl	$-CH_3$
10	75	25	$3\text{-}H_5C_6\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}$	H	$-CH_2CH_2CH_2OCH_3$
11	80	20	4-Cl	$2\text{-}NO_2$	$-C_2H_5$
12	70	30	H	do.	$-C_4H_9$
13	60	40	$4\text{-}(p\text{-}i\text{-}H_7C_3\text{-}C_6H_4\text{-}CO)\text{-}$	H	H
14	65	35		H	$-C_4H_9$
15	65	35	$4\text{-}CH_2{=}CH\text{-}CH_2O(CH2)_3\text{-}O\text{-}CO\text{-}$	H	$-CH_2COOC_2H_5$
16	50	50	$4\text{-}H_5C_6\text{-}OCH_2CH_2O\text{-}CO\text{-}$	H	$-CH_3$
17	70	30	$3\text{-}H_5C_6\text{-}OCH_2CH_2O\text{-}CO$	H	do.
18	70	30	$4\text{-}H_9C_4CH(C_2H_5)\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}$	H	do.
19	60	40	$4\text{-}H_3CO\text{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2O\text{-}CO\text{-}$	H	$-C_2H_5$
20	70	15	$4\text{-}H_5C_6\text{-}O\text{-}CH_2CH_2O\text{-}CO\text{-}$	H	$-C_4H_9$
		15	do.	H	$-CH_2CH_2CH_2OC_4H_9$

In der folgenden Tabelle 2 sind Gemische des Farbstoffs der Formel I' mit Farbstoffen der Formel III angegeben.

Tabelle 2

Bsp.No.	% Farbstoff der Formel I'	% Farbstoff der Formel III	R_9
21	80	20	$-CH_2CH_2CH_2-O-C_2H_5$
22	65	35	do.
23	70	20	do.
		10	$-C_4H_9$
24	65	35	$-CH_2CH_2CH_2-O-C_4H_9$
25	60	40	$-CH_2CH_2CH_2-O-i-C_3H_7$
26	80	20	$-CH_2CH_2CH_2-O-CH_3$
27	70	30	$-CH_2CH_2-O-CH_3$
28	60	40	$-CH_2CH_2-O-C_2H_5$
29	80	20	$-C_4H_9$
30		12	$-C_3H_7$
	75	13	$-C_4H_9$
31	80	20	$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-COCH_3$
32	80	20	$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-COC_2H_5$
33	70	30	$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CO-O-CH_3$
34	80	20	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-O-CH_2CH=CH_2$

In der folgenden Tabelle 3 sind Gemische mit einem Farbstoff der Formel I, worin R'_1 = H und dem Farbstoff der Formel III, worin $R_9 = -CH_2CH_2CH_2-O-C_2H_5$ angegeben sind.

Tabelle 3

Bsp. No.	% Farbstoff der Formel III	% Farbstoff der Formel I	R_1	R_2
35	50	50	H	2-OCH_3
36	70	30	H	3-CH_3
37	80	20	H	2-Cl
38	50	50	4-Cl	H

In der folgenden Tabelle 4 sind Gemische des Farbstoffs der Formel I' mit weiteren Farbstoffen der Formeln IV bis XII angegeben.

Tabelle 4

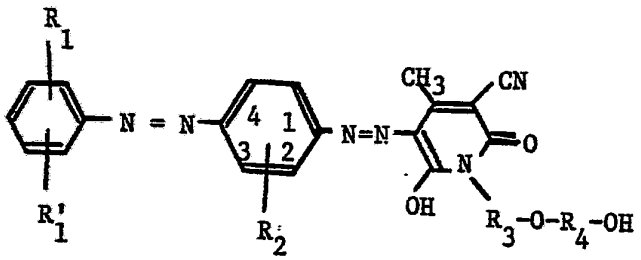
Bsp. No.	% Farbstoff der Formel I'	% Farbstoff	der Formel	
39	70	30	IV	
40	85	15	V	
41	80	20	VI	B_1 = Br, B_2 = H
42	90	10	VII	
43	75	25	VIII	
44	80	20	IX	
45	85	15	X	
46	80	20	VI	B_1 = Cl, B_2 = –O–$COCH_3$
47	85	15	XI	
48	85	15	XII	
49	85	15	VI	B_1 = Cl, B_2 = H

Beispiel 50

Analog zu den Angaben im 1. Beispiel werden 38,5 Teile 3-Cyan-6-hydroxy-1-β-äthoxyäthoxyäthyl-4-methylpyridon-2 mit einer Mischung aus 22,3 Teilen diazotiertem 4-Amino-1,1'-azobenzol und 7,86 Teilen diazotiertem 3,4-Dichloranilin zu einem goldgelb färbenden Azofarbstoff-Gemisch gekuppelt.

Patentansprüche

1. Die Disazo-Dispersionsfarbstoffe der Formel I



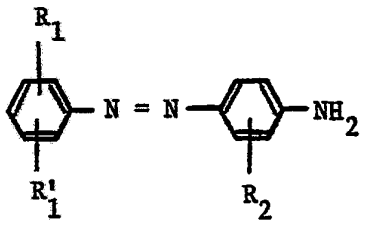
(I),

worin R_1, R'_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom C_{1-2}-Alkyl oder C_{1-2}-Alkoxy und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_{2-3}-Alkylen bedeuten.

2. Die Disazo-Dispersionsfarbstoffe gemäss Anspruch 1, der Formel I,
worin R_1 Wasserstoff oder Chlor,
R'_1 Wasserstoff,
R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und
R_3 und R_4 eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-$ bedeuten.

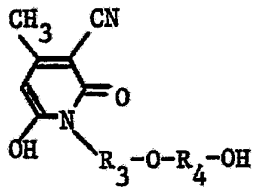
3. Die Gemische eines oder mehrerer Farbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2 mit bis zu 80 Gewichtsprozent eines oder zweier anderer gelber Dispersionsfarbstoffe.

4. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennnzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel XIII



(XIII)

mit einer Verbindung der Formel XIV



(XIV)

kuppelt.