



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 282 919 7

(22) 18.11.85

(44) 14.06.89

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zörbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD

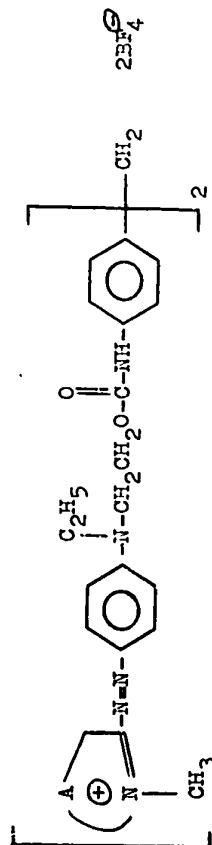
(72) Noack, Horst, Dipl.-Chem.; Beckert, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jauer, Ernst-Adolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Römhild, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung roter bis blauer biskationischer Farbstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung roter bis blauer biskationischer Disazofarbstoffe der Formel 1 durch Umsetzung der Monoazofarbstoffe der Formel 2, wobei A dem 6-Methoxybenzthiazol- und dem N-methylierten 1,2,4-Triazolrest entspricht, mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Molverhältnis 1:0,7 in Aceton oder Acetonitril in Gegenwart katalytischer Mengen DABCO (Diazabicyclo-(2,2,2)-octan) in der Siedehitze und nach Abtrennung des Lösungsmittels Methylierung mit Dimethylsulfat in Dimethylformamid. Die Farbstoffe werden als Tetrafluorborate isoliert und können für die Spinnmassenfärbung von Polyacrylnitril eingesetzt werden.

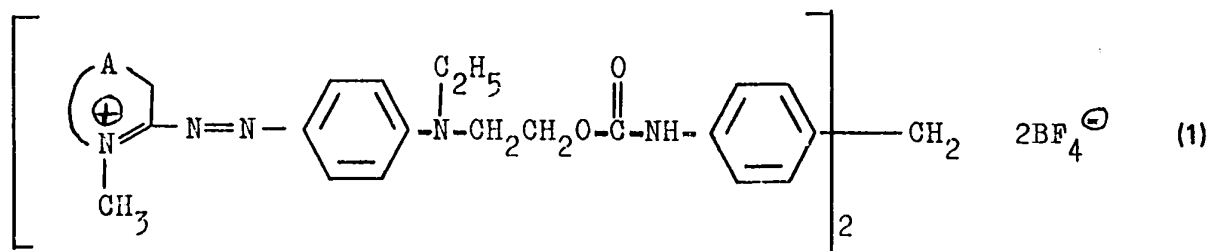
Formel 1

Formel 1

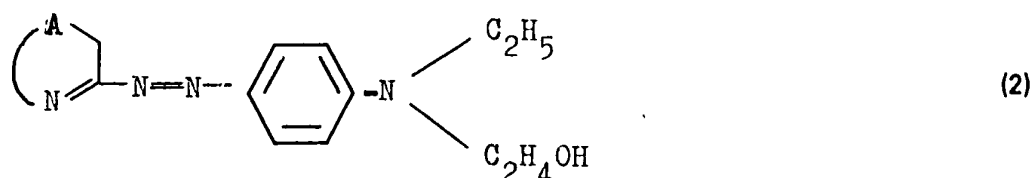


Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung roter bis blauer biskationischer Farbstoffe der Formel 1,



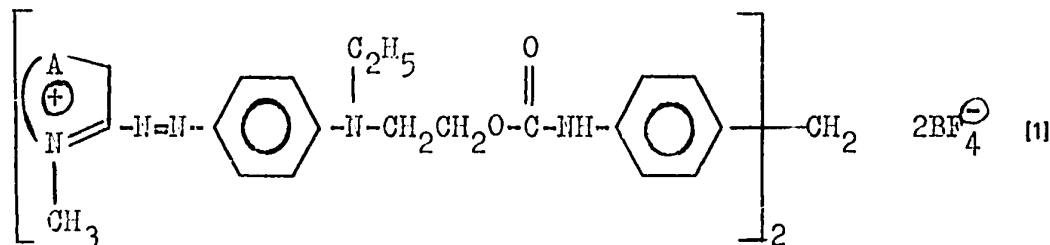
wobei A dem Rest des N-methylierten 6-Methoxybenzthiazols und des N-methylierten 1,2,4-Triazols entspricht, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoazofarbstoffe der Formel 2



wobei A der Rest des 6-Methylbenzthiazols oder des 1,2,4-Triazols ist, in Aceton oder Acetonitril in Gegenwart katalytischer Mengen DABCO (Diazabicyclo-(2,2,2)-octan) in der Siedehitze mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Molverhältnis 1:0,7 umgesetzt werden und die erhaltenen Biscarbaminsäureester nach Abtrennen des Lösungsmittels in bekannter Weise mit Dimethylsulfat methyliert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochreiner roter bis blauer biskationischer Disazofarbstoffe der Formel [1],



in der A dem Rest des N-methylierten 6-Methoxybenzthiazols und des N-methylierten 1,2,4-Triazols entspricht, die zum Färben von Polyacrylnitril in der Spinnmasse verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der US-PS 3415809 sind rote bis blaue biskationische Azofarbstoffe bekannt, die durch das Vorhandensein von zwei Carbaminsäureresten im Molekül charakterisiert sind. Die Herstellung dieser Farbstoffe erfolgt nach zwei unterschiedlichen Methoden:

a) Ein Azofarbstoff, den man durch Kupplung eines diazotierten einkernigen heterocyclischen Amins auf ein N-Hydroxyalkylanilin erhält, wird mit einem Diisocyanat in wasserfreiem Benzol oder Dimethylformamid bei Siedehitze umgesetzt und anschließend mit Dimethylsulfat in Dimethylformamid bzw. in überschüssigem Dimethylsulfat als Lösungsmittel bisquarterniert, mit Wasser verdünnt und als Jodid gefällt.

b) Ein N-Hydroxyalkylanilin wird zunächst mit einem Diisocyanat in wasserfreiem Benzol bei Siedehitze zum Biscarbaminsäureester umgesetzt.

Ein durch Kupplung eines diazotierten einkernigen heterocyclischen Amins auf einen Biscarbaminsäureester eines N-Hydroxyalkylanilins hergestellter Disazofarbstoff wird in analoger Weise entweder in Dimethylformamid oder mit Dimethylsulfat als Lösungsmittel quarterniert.

Die auf diese Weise hergestellten Farbstoffe können für die Färbung von PAN-Fasern eingesetzt werden.

Für die effektive und ökonomische Spinnmassefärbung von PAN nach dem Naßspinnverfahren sind sie jedoch nicht geeignet, weil sie in starkem Maße in das Fällband ausbluten. Das ist auf Nebenfarbstoffe zurückzuführen, die durch unvollständige Umsetzungen in den einzelnen Reaktionsstufen entstehen. Ein weiterer wesentlicher Nachteil des bekannten Verfahrens besteht darin, daß die Herstellung der bekannten biskationischen Disazofarbstoffe einen erheblichen technischen Aufwand erfordert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein effektives Verfahren zur Herstellung reiner biskationischer Disazofarbstoffe mit zwei Carbaminsäureresten im Molekül für die Spinnmassefärbung von PAN nach dem Naßspinnverfahren.

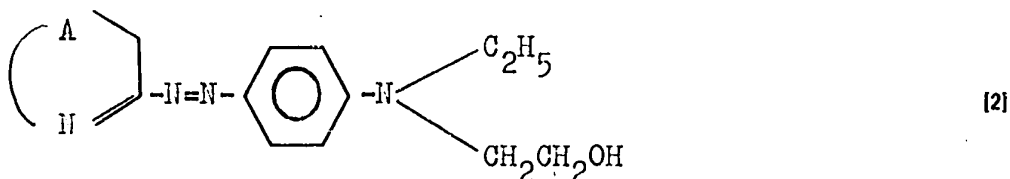
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die biskationischen Disazofarbstoffe der Formel [1] in reiner Form und in einfacher Weise mit hoher technisch-ökonomischer Effektivität herzustellen.

Das Verfahren soll folgenden Forderungen gerecht werden:

- geringer Aufwand an Apparaten und technischen Ausrüstungen
- hohe Ausbeuten
- hohe Reinheit der Farbstoffe.

Es wurde gefunden, daß man die Farbstoffe der Formel [1] in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit erhält, wenn die Monoazofarbstoffe der Formel [2],



wobei A der Rest des 6-Methoxybenzthiazols oder des 1,2,4-Triazols ist, in trockenem Aceton oder Acetonitril in Gegenwart katalytischer Mengen DABCO (Diazabicyclo-(2,2,2)-octan) mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Molverhältnis 1:0,7 in der Siedehitze umgesetzt und den erhaltenen Biscarbaminsäureester mit Dimethylsulfat in Dimethylformamid methyliert. Der Farbstoff wird aus der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung als Tetrafluorborat abgeschieden. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren war es überraschend, daß der Biscarbaminsäureester des Ausgangsfarbstoffes der Formel 2 in hoher Reinheit erhalten wurde und deshalb ohne Zwischenisolierung und ohne zusätzliche Reinigungsoperation direkt zur Methylierung eingesetzt werden kann.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich aus dem geringen technischen Aufwand, der aus der unmittelbaren Weiterverarbeitung des erhaltenen Biscarbaminsäureesters nach Abtrennung des Lösungsmittels resultiert. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Farbstoffe der Formel 1 zeigen in den Fällbädern nur ein geringes Ausbluten, besitzen eine sehr gute Löslichkeit in Dimethylformamid und sind für die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril geeignet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

17,8 Teile des Azofarbstoffes, der durch Kupplung von diazotiertem 2-Amino-6-methoxybenzthiazol und N-Ethyl-N-hydroxyethylanilin erhalten wurde, werden in 300 ml trockenem Aceton gelöst. Nach Zugabe von 0,1 Teilen DABCO wird zum Sieden erhitzt und dazu die Lösung von 6,25 Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in 50 ml Aceton zugegeben. Nach 3 h Kochen am Rückfluß werden nochmal 2,5 Teile des Diisocyanats gelöst in 20 ml Aceton hinzugegeben und weitere 2 h erhitzt. Danach wird abgekühlt, wobei sich der größte Teil des Kondensationsproduktes abscheidet. Das Aceton wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand mit 150 ml Dimethylformamid versetzt. In der Siedehitze wird mit 31,9 Teilen Dimethylsulfat umgesetzt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. Dann wird abgekühlt und die Reaktionslösung in die Lösung von 6 Teilen Natriumtetrafluorborat in 2500 ml Wasser eingetragen. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute 26 Teile Farbstoff = 89% der Theorie.

Der erhaltene Farbstoff ist in Dimethylformamid sehr gut löslich.

Die Spinnmassefärbung von PAN ergibt rotstichig blaue Färbungen mit guten Licht- und Naßechtheiten.

Die Ausblutung beträgt 3 mg Farbstoff/l Fällbad bei 1/1 Richtwerttiefe.

Beispiel 2

13 Teile des Azofarbstoffs aus diazotiertem 3-Aminotriazol mit N-Ethyl-N-hydroxyethylanilin werden in der nach Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan umgesetzt und mit Dimethylsulfat methyliert. Es werden 20,5 Teile des bisquaternierten Farbstoffes erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 87% der Theorie.

Es werden auf PAN blautichig rote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten erhalten.

Der Farbstoff ist in Dimethylformamid sehr gut löslich. Die Ausblutung beträgt 2,5 mg Farbstoff/l Fällbad bei

1/1 Richtwerttiefe.