



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B

1/51

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT A5

11

637 979

②① Gesuchsnummer: 6435/78

②② Anmeldungsdatum: 13.06.1978

③③ Priorität(en): 16.06.1977 DE 2727331

②④ Patent erteilt: 31.08.1983

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1983

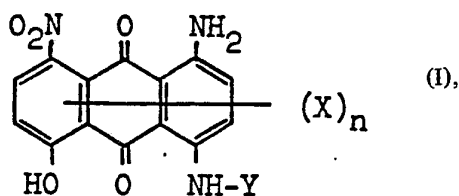
⑦③ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.
(DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Gerhard Epple, Weisenheim (DE)
Dr. Walter Himmele, Walldorf (DE)
Dr. Hardo Siegel, Speyer (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Anthrachinoide Dispersionsfarbstoffe.

⑤⑦ Neue Farbstoffe der Formel I



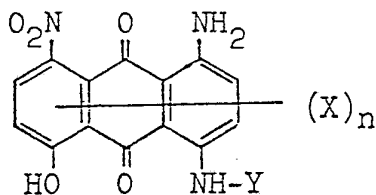
in der X Chlor oder Brom, Y -CH₂- oder

-CH₂- und n 0, 1 oder 2 bedeuten, färben syntheti-

sches Fasermaterial in klaren blauen Farbtönen an. Die Färbungen sind hoch thermofixier-, wasch- und lichteht.

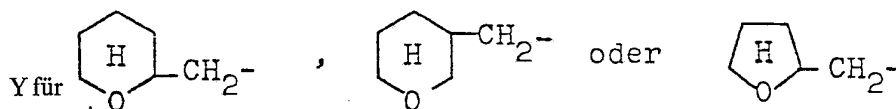
PATENTANSPRÜCHE

1. Anthrachinoide Dispersionsfarbstoffe der Formel I



in der

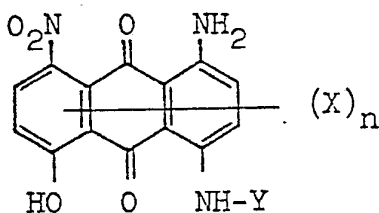
X für Chlor oder Brom,



und

n für 0 oder 1 stehen.

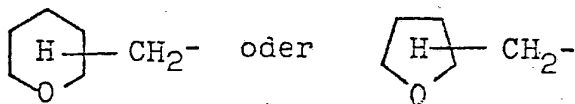
4. Gemisch anthrachinoider Dispersionsfarbstoffe der Formel I



in der

X für Chlor oder Brom,

Y für



und

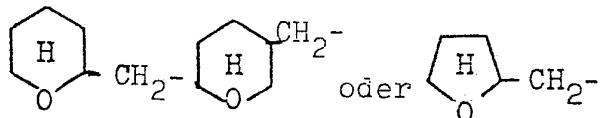
n für 0, 1 oder 2 stehen.

5. Gemisch anthrachinoider Dispersionsfarbstoffe nach Anspruch 4, worin X für Brom und n für 0 oder 1 stehen.

6. Gemisch anthrachinoider Dispersionsfarbstoffe nach Anspruch 4, worin

X für Brom,

Y für

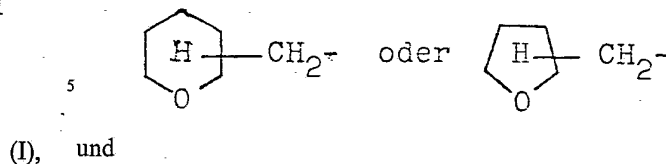


und

n für 0 oder 1 stehen.

7. Gemisch anthrachinoider Dispersionsfarbstoffe nach Anspruch 4, worin X für Brom steht, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbstoffgemisch 5 bis 13 Gew.-% Brom, bezogen auf das Gemisch enthält.

Y für



(I),

und

n für 0, 1 oder 2 stehen.

2. Anthrachinoide Dispersionsfarbstoffe nach Anspruch 101, worin X für Brom und n für 0 oder 1 stehen.

3. Anthrachinoide Dispersionsfarbstoffe nach Anspruch 1, worin

X für Brom,

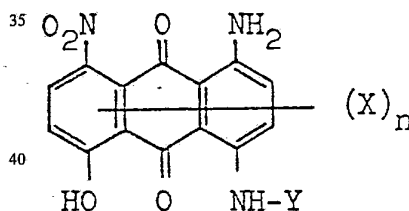
15

8. Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbstoffgemisch 5 bis 10 Gew.-% Brom, bezogen auf das Gemisch, enthält.

Die Erfindung betrifft neue anthrachinoide Dispersionsfarbstoffe auf der Basis von 1,4-Diamino-nitro-hydroxy-anthrachinon.

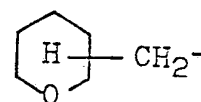
Die neuen Farbstoffe haben die Formel I

(I),



(I),

in der X für Chlor oder Brom und Y für

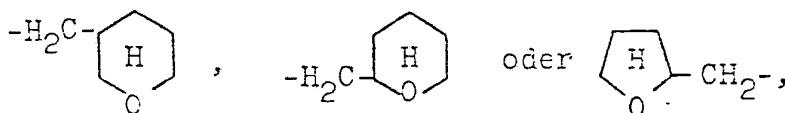


50 oder und n für 0, 1 oder 2 stehen.

Die Farbstoffe färben synthetisches Textilmaterial, insbesondere solches, das Polyester-, Polyamid und Acetatfasern enthält, in klaren, blauen Farbtönen an. Die Färbungen weisen eine hohe Thermofixierbarkeit sowie hohe Wasch- und Lichtechtheit auf.

Die Farbstoffe der Formel I können in reiner Form oder vorzugsweise in Form von Gemischen, welche verschiedene Farbstoffe der Formel I enthalten, zum Färben von synthetischem Fasergut verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formel I bzw. deren Mischungen, in denen n 0 oder 1 ist und X für Brom steht. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I bzw. deren Mischungen, worin

Y für



X für Br und n für 0 und 1 stehen.

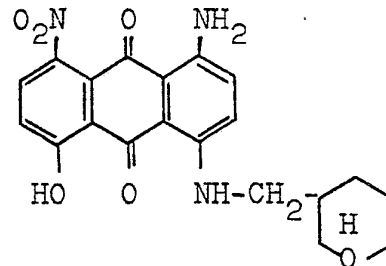
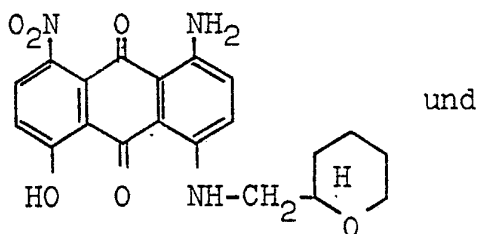
Die Farbstoffe der Formel I mit $n = 0$ können durch Kondensation von 1-Amino-8-nitro-4,5-dihydroxyanthrachinon mit Aminen Y-NH_2 in Gegenwart von Borsäure nach dem in der DE-OS 20 29 793 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Zweckmässigerweise führt man die Kondensation so durch, dass man die Borsäure in Phenol vorlegt, das Wasser abdestilliert, dann das Amino-nitro-dihydroxy-anthrachinon und das Amin Y-NH_2 zufügt und anschliessend das Reaktionsgemisch erwärmt, vorteilhafterweise auf Temperaturen zwischen 60 und 110 °C, bis die Umsetzung beendet ist. Das Reaktionsprodukt kann durch Zugabe eines Verdünnungsmittels wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Isobutanol oder Mischungen aus Methanol, Isopropanol oder Äthanol und Wasser ausgefällt werden.

Die Farbstoffe der Formel I mit $X = \text{Chlor}$ oder Brom und $n = 1$ oder 2 können durch Halogenierung der entsprechenden Verbindungen der Formel I mit $n = 0$ in unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Halogenierungskatalysatoren in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Als inerte Lösungsmittel kommen z.B. Schwefelsäure, Eisessig, vorzugsweise Monohydrat (= 100-gewichtsprozentige Schwefelsäure) oder Oleum mit einem Gehalt von bis zu 23 Gewichtsprozent an freiem Schwefeltrioxid in Gegenwart von Borsäure in Betracht.

Als Halogenierungsmittel werden Brom oder Chlor verwendet. Die Halogenierung führt man zweckmässigerweise so durch, dass man die Ausgangsverbindung in dem Lösungsmittel löst oder suspendiert und dann das Halogenierungsmittel zugibt, z.B. durch Einleiten oder Zutropfen. Die Halogenierung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 60 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 40 °C. Die Reaktion ist in der Regel nach 2 bis 15 Stunden beendet. Der Farbstoff wird durch Austragen der Reaktionsmischung auf Eis oder Eis/Wasser gefällt und in üblicher Weise isoliert.



in Form eines dunkelblauen Pulvers.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$

	C	H	N	O
Ber.	60,4%	4,8%	10,6%	24,2%
Gef.	60,0%	4,8%	10,4%	24,3%

Beispiel 2

135 Teile konzentrierte Schwefelsäure, 65 Teile 23%iges Oleum und 5,4 Teile Borsäure werden 0,5 Stunden auf 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C werden bei 20 bis 30 °C 10 Teile des nach Beispiel 1 hergestellten Farbstoffs por-

Bevorzugt sind Mischungen von Farbstoffen der Formel I, die zwischen 5 und 13 Gew.-% Brom, bezogen auf das Farbstoffgemisch, enthalten (d.h. n liegt im Mittel zwischen 0,3 und 0,8). Besonders bevorzugt sind Mischungen von Farbstoffen der Formel I, die Bromgehalte, bezogen auf das Farbstoffgemisch, zwischen 5 und 10 Gew.-% aufweisen.

Die zur Herstellung der Verbindungen der Formel I benötigten Amine Y-NH_2 können durch reduktive Aminierung der entsprechenden Tetrahydropyran- oder Tetrahydrofuranaldehyde erhalten werden.

Als Amine der Formel Y-NH_2 sind z.B. im einzelnen 2-Aminomethyltetrahydropyran, 3-Aminomethyltetrahydropyran, Gemische aus 2-, 3- und 4-Aminomethyltetrahydropyran, 2-Aminomethyltetrahydrofuran, 3-Aminomethyltetrahydrofuran und Gemische dieser Aminomethylverbindungen zu nennen.

Die neuen Farbstoffe sind den in der DE-OS 20 29 793 beschriebenen Farbstoffen in den koloristischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Aufbauvermögen, Kontakthitzeständigkeit überlegen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

120 Teile Phenol, 7,4 Teile Borsäure und 70 Teile Toluol werden 3 Stunden auf 130 °C erwärmt. Dabei wird ein Toluol-Wasser-Gemisch abdestilliert. Man kühlt auf 60 °C ab, gibt 15,8 Teile einer aus etwa gleichen Teilen bestehenden Mischung von 2- und 3-Aminomethyltetrahydropyran und 30 Teile 1-Amino-8-nitro-4,5-dihydroxyanthrachinon zu und erwärmt 2 Stunden auf 100 °C. Nach dem Abkühlen auf 70 °C werden die Kondensationsprodukte durch Zugabe von 160 Teilen Methanol ausgefällt. Der Farbstoff wird abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 19,5 Teile einer Mischung der Verbindungen der Formeln

55

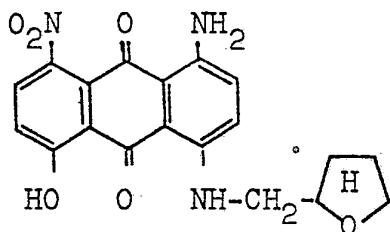
tionsweise eingetragen. Unter Rühren werden 1,41 Teile Brom zugetropft. Nach dreistündigem Erwärmen auf 40 °C wird das Reaktionsgemisch auf 1 000 Teile Wasser von 60 °C ausgetragen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 10,2 Teile eines dunklen Pulvers mit einem Bromgehalt von 7,8%, d.h. das Farbstoffgemisch enthält im Mittel 0,5 Bromatome.

65

Beispiel 3

50 Teile Phenol, 4,4 Teile Borsäure und 30 Teile Toluol werden 3 Stunden auf 150 °C erwärmt. Dabei wird das entste-

hende Reaktionswasser über einen Wasserabscheider abgeschieden. Anschliessend wird das Toluol abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf 60 °C werden 10,1 Teile Tetrahydrofurfurylamin und 15 Teile 1-Amino-8-nitro-4,5-dihydroxy-anthraquinon zugefügt und das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf 100 °C erwärmt. Man kühlt auf 60 °C ab und fällt den Farbstoff durch Zugabe von 160 Teilen Methanol. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol und Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 11,6 Teile Farbstoff der Formel



in Form eines dunklen Pulvers.

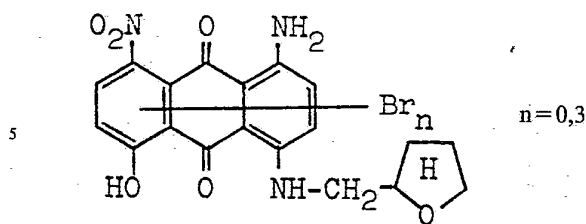
Analyse $C_{19}H_{17}N_3O_6$

	C	H	N	O
Ber.	59,5%	4,5%	11,0%	25,0%
Gef.	59,7%	4,5%	10,8%	25,0%

Beispiel 4

Man arbeitet wie in Beispiel 2 angegeben. Anstelle von 10 Teilen des nach Beispiel 1 hergestellten Farbstoffs werden jedoch 10 Teile des nach Beispiel 3 hergestellten Produkts eingesetzt. Man erhält 7,2 Teile Farbstoff der Formel

4

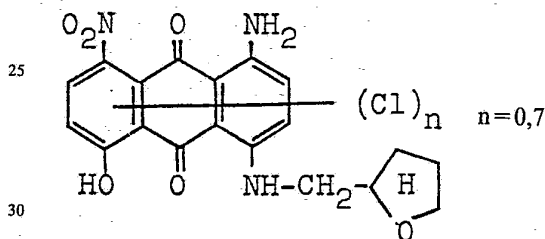


10 Bromgehalt 5,7%.

Der Farbstoff ist ein Gemisch aus $n = 0$ und $n = 1$.

Beispiel 5

In eine Lösung von 2,7 Teilen Borsäure in 100 Teilen Monohydrat werden bei 40 °C bis 50 °C 7,7 Teile des nach Beispiel 3 hergestellten Produkts eingetragen. Anschliessend wird in die Lösung bei 50 °C ca. 0,5 Stunden Chlorgas eingeleitet und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Farbstoff wird durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in ca. 1 000 Teile Wasser von 60 °C gefällt und wie in Beispiel 2 angegeben aufgearbeitet. Man erhält 6,2 Teile Farbstoff der Formel



Chlorgehalt: 6,4%.