CH 689 425 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 689 425 A5

(51) Int. Cl.[6]: C 09 B 062/505
C 09 B 001/34
C 07 C 317/36
C 07 C 309/53

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 01790/95

(22) Anmeldungsdatum: 19.06.1995

(30) Priorität: 24.06.1994 DE A4422160

(24) Patent erteilt: 15.04.1999

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.04.1999

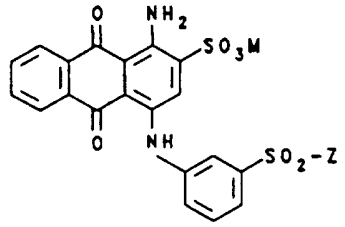
(73) Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 03 20, D-65926 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
von der Eltz, Andreas, Frankfurt (DE)

(74) Vertreter:
Schaad, Balass & Partner AG, Dufourstrasse 101, Postfach, 8034 Zürich (CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von C.I. Reactive Blue 19.

(57) C.I. Reactive Blue 19

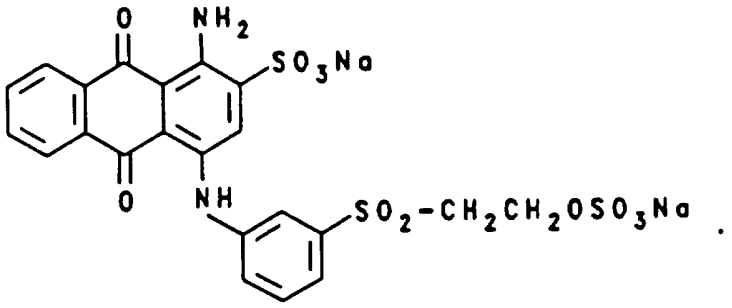


(I)

wird hergestellt, indem man Bromaminsäure mit 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin in Gegenwart von elementarem Kupfer und eines Phosphatpuffers umsetzt.

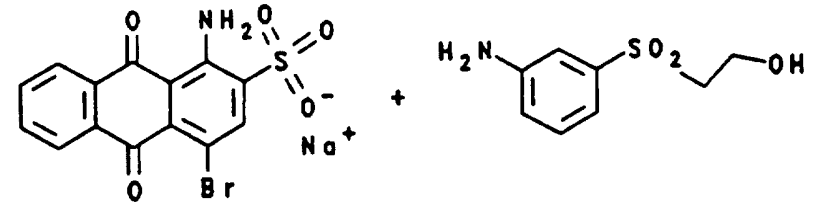
Beschreibung

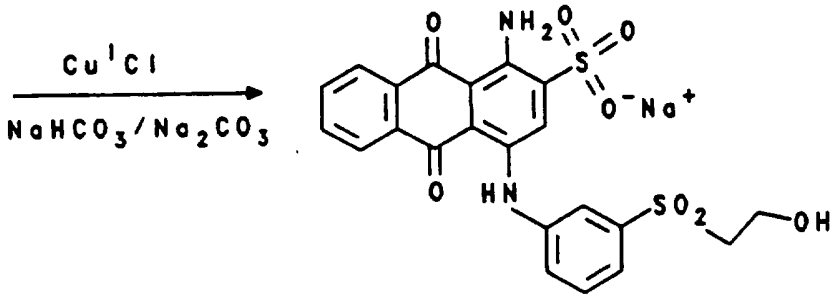
Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reaktivfarbstoffe. C.I. Reactive Blue 19, erstmals erwähnt in DE-A 965 902, ist einer der wichtigsten Reaktivfarbstoffe zur Herstellung von brillanten, blauen Reaktivfärbungen auf Textilien

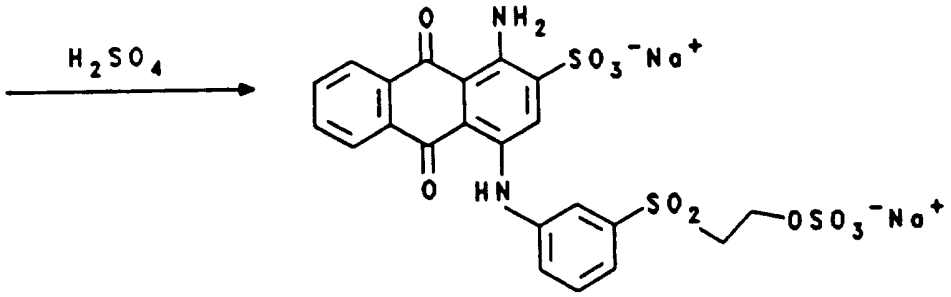


Die Bedeutung dieses Farbstoffes beruht zum einen auf den hohen Gebrauchsechtheiten und zum anderen auf der hohen Brillanz der Färbungen.

Der Syntheseweg, der zahlreich in der Literatur beschrieben ist, geht von der Bromaminsäure aus, die mit 3-(Hydroxyethylsulfonyl)-anilin kondensiert wird. Dabei gelangt man zu einer als Oxysulfonblau bezeichneten farbigen Verbindung, die noch in einem mehr oder weniger aufwendigen Verfahren isoliert und gereinigt werden muss, um anschliessend noch mit Schwefelsäure verestert zu werden. Der Syntheseverlauf ist wie folgt:







Als Katalysator wird $Cu^{I}Cl$ verwendet, wobei je nachdem, ob der Ansatz unter Stickstoff gehalten wird oder nicht, geringe Mengen Kupferpulver hinzugesetzt werden. Zahlreiche Untersuchungen, z.B. T.D. Tuong, M. Hida, Bull. Chem. Soc. Japan, 43 (1970) S. 1763 zeigen, dass der aktive Katalysator bei diesen Bedingungen eine Cu^{I}-Verbindung ist. Einige Veröffentlichungen, z.B. CAS Nr. 70:79158j und CAS 43:6193g erwähnen auch Cu^{II}-Salze wie $CUCO_3$, die jedoch höchstens 50% Ausbeute liefern.

T.D. Tuong, M. Hida, J.C.S. Perkins II, (1974) S. 676 fanden, dass die Reaktionsrate bis zu einem pH-Wert von 10 ansteigt. In diesem Fall wurde offensichtlich eine unterschiedliche Stöchiometrie verwendet, da bei pH-Werten über 9 mehr Oxyaminsäure als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht und so die Ausbeute an erwünschtem Farbstoff drückt. Ausserdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren pH-Werten bei einem mit einem Cu^{I}-Salz katalysierten System herabgesetzt.

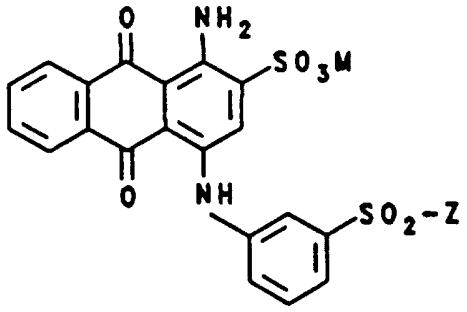
Z. Vrba, Collect. Czech. Chem. Commun., 46(1) (1981) fand eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der eingesetzten Carbonat-Menge. In der selben Veröffentlichung wird auch beschrieben, dass die Reaktion mit Phosphat, nicht jedoch mit Acetat genauso gut funktioniert. Alle diese Reaktionen sind in Zollinger, Color Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 205–208, (1991) beschrieben.

Alle genannten Veröffentlichungen beschreiben den Weg über das Oxysulfonblau und benutzen ähnliche Katalysatorsysteme. Das chinesische Patent Nr. 1 034 012 A erwähnt zusätzlich eine direkte Synthese von C. I. Reactive Blue 19 aus Bromaminsäure und 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin, die allerdings bei ihrer Versuchsdurchführung keine reproduzierbaren Ausbeuten lieferte und schwierig zu kontrollieren war. Über verwendete Katalysatoren wird nichts erwähnt. Das dort bevorzugte Verfahren läuft über ein 3-(Hydroxyethylmercapto)-anilin.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von C.I. Reactive Blue 19 zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

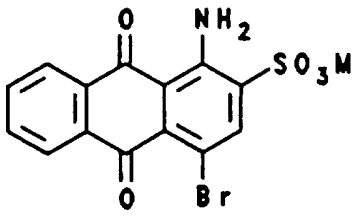
Die Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, dass als Katalysatorsystem elementares Kupfer in feinteiliger Form, d.h. mit grosser Oberfläche, und als Puffersystem ein Phosphatpuffer verwendet werden und die Reaktion vorzugsweise bei einem pH-Wert kleiner oder gleich 7 durchgeführt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Reaktivfarbstoffes der Formel (I)



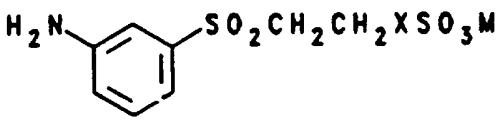
(I)

worin
Z eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-OSO_3M$, $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2-SSO_3M$ und
M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Li, Na oder K, bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, dass man Bromaminsäure der Formel (II)



(II)

mit 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin der Formel (III)



(III)

worin X die Bedeutung O oder S hat,

in Gegenwart von elementarem Kupfer und in Gegenwart eines Phosphatpuffers umsetzt und das entstandene Produkt isoliert.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemässe Umsetzung auch von der Katalysatormenge, der Pufferkonzentration, vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration der Reaktanden beeinflusst wird.

Bevorzugt ist der Farbstoff der Formel (I) in seiner Sulfatester-Form, d.h., worin Z die Bedeutung $-CH_2CH_2OSO_3M$ hat. Es zeigte sich, dass bei pH-Werten grösser als 7 überwiegend die Vinylform, d.h. Z bedeutet $-CH=CH_2$, entsteht. Bevorzugt ist daher ein pH-Wert von gleich oder kleiner 7 insbesondere pH 6,0 bis 6,8, zu Beginn der Umsetzung.

Es zeigte sich, dass feinverteiltes Cu^o die Reaktion in der Weise katalysiert, dass über 60% Sulfatesterform und 20% Vinylform entstehen. Das Kupfer kann in üblicher pulverisierter Form, als Kupferkugeln oder als Kupferspäne zugesetzt oder vor der Umsetzung durch Reduktion und Fällung frisch hergestellt und gegebenenfalls durch geeignete Reagenzien, wie z.B. Dimethylformamid oder EDTA, aktiviert werden. Die Menge des einzusetzenden elementaren Kupfers beträgt zweckmässigerweise 4 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Bromaminsäure. Es ist auch möglich, Cu^o auf verschiedenen Trägermaterialien, beispielsweise Keramik oder Kunststoffen, oder auch als Kupferdrahtnetz einzusetzen, wodurch die Kupfermenge deutlich reduziert werden kann, beispielsweise auf 4 bis 6 Gew.-%, wobei der tatsächliche Verbrauch bei einem Kupfernetz nur schwer feststellbar ist.

Als Phosphatpuffer wird zweckmässigerweise ein Gemisch aus NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 eingesetzt, so dass sich ein pH-Wert im gewünschten Bereich einstellt. Bevorzugt ist eine Konzentration des Phosphatpuffers von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Bromaminsäure. Anstelle der Salze kann auch Phosphorsäure eingesetzt werden, die mit Natronlauge neutralisiert und auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt wird. Auch Mischungen von Phosphatpuffer mit beispielsweise Natriumoxalat kommen in Betracht.

Neben dem gewünschten Hauptprodukt (Sulfatesterform) entstehen bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens auch die Vinylform des besagten Farbstoffes sowie als Nebenprodukte 4-H-1-Amino-2-sulfoanthrachinon und 4-Hydroxy-1-amino-2-sulfo-anthrachinon. Die jeweilige Zusammensetzung lässt sich in einem weiten Bereich steuern, d.h. bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur und Kupfermenge wird die Reaktionszeit länger, aber die Konzentration der Nebenprodukte geringer. Allerdings entsteht bei verlängerter Reaktionszeit unweigerlich mehr Vinylform. Das erreichbare Maximum an Sulfatester liegt bei 70%. Will man auch letzte Reste der Ausgangsverbindungen der Formel (III) abreagieren lassen, so wird ein zusätzlicher Teil an Sulfatester-Farbstoff vinylisiert. Je nach Produktwunsch lässt sich das System durch die eingesetzte Stöchiometrie und die Temperatur steuern.

Um gute Ausbeuten an Sulfatester zu erzielen, sollten die Mengenverhältnisse der Reaktanden der Formeln (II) und (III) bei 1:1 bis 1:1,3, vorzugsweise bei 1:1 bis 1:1,1, liegen und die Reaktionstemperatur 60 bis 95°C, vorzugsweise 70 bis 90°C, sein. Die Reaktionszeit liegt dann bei 5 bis 45 Minuten.

Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung ist es zweckmässig, unter Zusatz von Filtrationshilfsmitteln, beispielsweise Kieselgur, zu filtrieren und die klare Lösung anschliessend zur Trockene einzuengen, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, wobei man das Natriumsalz (M = Na) des gewünschten Farbstoffes erhält. Ist eine weitere Aufreinigung des Natriumsalzes von Interesse, so kann dies beispielsweise durch den Einsatz spezieller Membranen, beispielsweise käufliche Nanofiltrationsmembranen, z.B. aus Celluloseacetat, mit typischen Porengrössen von etwa 1 nm, erfolgen.

Bei grösserer Reinheitsanforderung, insbesondere für besonders brillante Qualität, kann der Farbstoff durch Zusatz von KCl ausgesalzen werden, wobei sich jedoch das schwerer lösliche Kaliumsalz bildet.

Der Filterrückstand kann bei der nächsten Reaktion wieder eingesetzt werden. Dadurch kann der Einsatz an Phosphatpuffer deutlich reduziert werden.

Das eingesetzte Kupfer verbraucht sich teilweise während der Reaktion durch Oxidation zu Kupfersalzen und kann auf elektrochemischem Wege aus der Lösung abgeschieden werden. Für das erfindungsgemässe Verfahren ist es jedoch unbedingt erforderlich, dass das Kupfer überwiegend in metallischer Form (Cu^o) in die Reaktion eingesetzt wird, geringe Mengen (bis 5 Gew.-%) an Cu^I-Salzen können jedoch toleriert werden.

Synthesebeispiel

Zu 0,1 Mol (31,66 g, 88,75 gew.-%ig) gelöstem 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin (pH 6,3) gibt man 0,1 Mol (71,8 g, 53,2 gew.-%ig) Bromaminsäure und rührt, bis eine homogene Dispersion entstanden ist. Hierzu gibt man 0,12 Mol Natriumdihydrogenphosphat, 0,2 Mol Dinatriumhydrogenphosphat und 6 g Kupferpulver. Die Mischung wird auf 90°C angeheizt, dabei fällt der pH-Wert auf 5,6 ab. Bei Beendigung der Reaktion bleibt der pH-Wert konstant. Nach bereits 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Es wird ®Cellite zugesetzt und klärfiltriert. Anschliessend wird das Filtrat sprühgetrocknet oder mit KCl ausgesalzen.

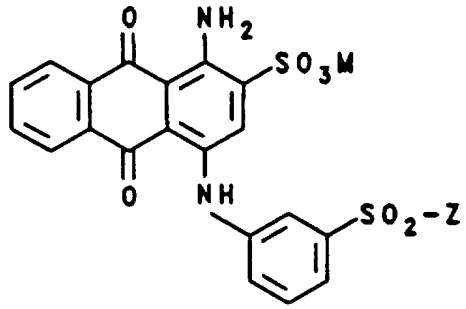
Ausbeute (bezogen auf Bromaminsäure):	~ 70%
Reingehalt (HPLC):	60,71% Sulfatesterfarbstoff
[Filtrat]	19,44% Vinylfarbstoff

Bei Wiedereinsatz des Filterrückstandes ist die benötigte Puffermenge und gegebenenfalls Bromaminsäuremenge in nachfolgenden Ansätzen geringer.

Bei geeigneter Konzentration des Reaktionsansatzes können zwischendurch die löslichen Komponenten (Esterfarbstoff, Vinylfarbstoff) abfiltriert werden. Der Rückstand enthält Bromaminsäure und Kupfer sowie Phosphate. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Bromaminsäure nicht in die Oxaminsäure überführt wurde, die keine weitere Umsetzung ermöglicht. Durch Zugabe von weiterem Kupferpulver und 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin kann der Rückstand weiter umgesetzt werden.

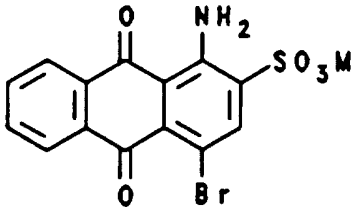
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Reaktivfarbstoffes der Formel (I)



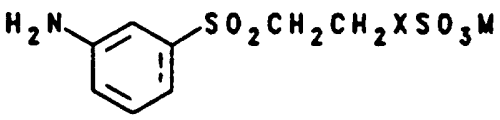
(I)

worin
Z eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-OSO_3M$, $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2-SSO_3M$ und
M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, dass man Bromaminsäure der Formel (II)



(II)

mit 3-(Sulfatoethylsulfon)-anilin der Formel (III)



(III)

worin X die Bedeutung 0 oder S hat,
in Gegenwart von elementarem Kupfer und in Gegenwart eines Phosphatpuffers umsetzt und das entstandene Produkt isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z die Formel $-CH_2CH_2-OSO_3M$ hat, wobei M Wasserstoff, Natrium oder Kalium ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums zu Beginn der Umsetzung kleiner oder gleich 7, vorzugsweise pH 6,0 bis 6,8, ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das elementare Kupfer in pulverisierter Form, als Kupferkugeln oder als Kupferspäne zugesetzt oder vor der besagten Umsetzung durch Reduktion und Fällung frisch hergestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das elementare Kupfer in einer Menge von 4 bis 16, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupfer auf einem Trägermaterial oder als Kupferdrahtnetz eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphatpuffer ein Gemisch aus NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphatpuffer durch Zugabe von Phosphorsäure und Natronlauge hergestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphatpuffer in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Bromaminsäure, eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 60 bis 95°C, vorzugsweise 70 bis 90°C, beträgt.