



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 62/517

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

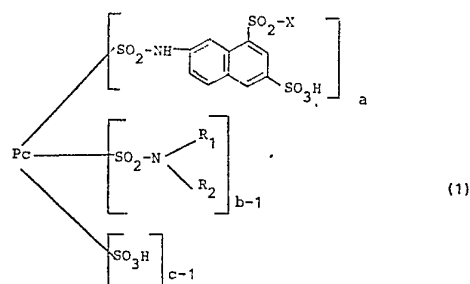
637 680

②① Gesuchsnummer: 10375/78 ②② Anmeldungsdatum: 05.10.1978 ③③ Priorität(en): 10.10.1977 DE 2745481 ②④ Patent erteilt: 15.08.1983 ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1983	⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE) ⑦② Erfinder: Dr. Fritz Meininger, Frankfurt a.M. (DE) Dr. Hartmut Springer, Königstein/Taunus (DE) ⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich
--	--

⑤④ Wasserlösliche Phthalocyanin-Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

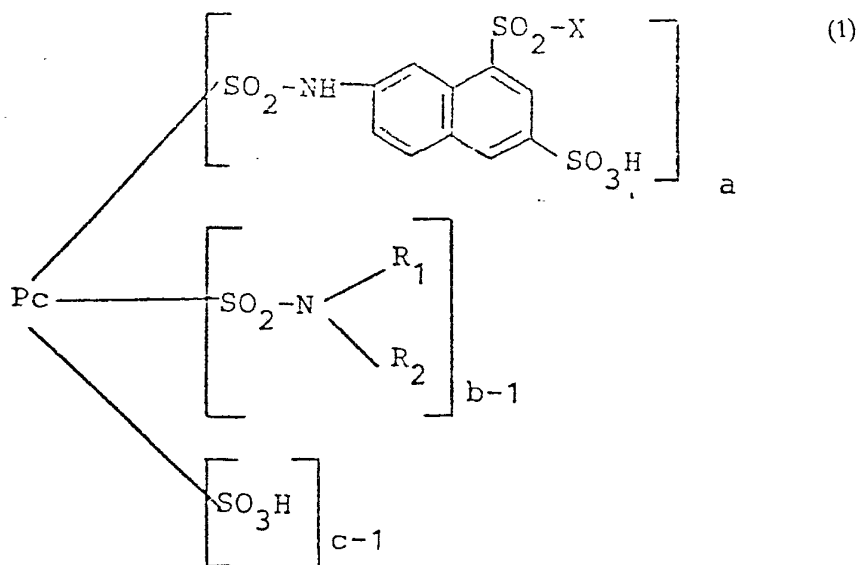
⑤⑦ Die neuen wasserlöslichen Phthalocyanin-Verbindungen der Formel 1 weisen faserreaktive Farbstoffeigenschaften auf und sind sehr gut zum Färben von Fasermaterialien, insbesondere aus Cellulosefasern und Polyamiden, sowie von Leder geeignet. Die Phthalocyanin-Verbindungen der Formel 1 werden durch Umsetzung von Phthalocyaninsulfonsäurechloriden mit entsprechenden Aminen hergestellt.

Die Substituenten in der Formel 1 haben die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Phthalocyanin-Verbindungen der Formel 1



sowie deren Salze, in welcher

Pc einen metallfreien oder metallhaltigen Phthalocyaninrest, der ausser den in der Formel 1 angegebenen Substituenten, die sich in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Reste des Phthalocyanin-Gerüsts befinden, keine anderen Substituenten enthält oder neben den in der Formel 1 angegebenen Substituenten in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Reste des Phthalocyanins noch durch andere Substituenten substituiert ist;

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest; oder

R₁ und R₂ gemeinsam mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem weiteren Heteroatom einen heterocyclischen, niedere Alkylreste enthaltenden Ring;

X den Vinyl- oder β-Sulfatoäthyl- oder β-Hydroxyäthyl-Rest;

a, b und c gleich oder verschieden, jedes eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4, wobei die Summe von a + b + c) gleich eine ganze oder gebrochene Zahl von höchstens 6 ist, bedeuten.

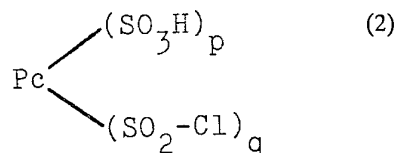
2. Phthalocyanin-Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel 1, in welcher Pc, a, b und c die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, X für die Vinyl- oder β-Sulfatoäthyl-Gruppe steht und R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, ein Phenylrest, ein Benzyl- oder Phenäthyl-Rest ist.

3. Phthalocyanin-Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, in welchen Pc einen Kupfer- oder Nickelphthalocyanin-Rest bedeutet, der ausser den in der Formel 1 angegebenen Substituenten keine anderen Substituenten enthält oder neben den in der Formel 1 angegebenen Substituenten in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Reste des Phthalocyanins noch durch Phenyl und/oder Chlor substituiert ist.

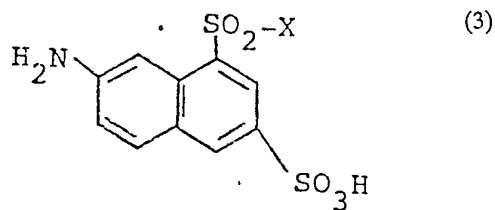
4. Phthalocyanin-Verbindungen nach Anspruch 1 oder 3 der Formel 1, in welcher Pc die in Anspruch 1 oder 3 genannte Bedeutung hat, a, b und c die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl- oder Benzylgruppe bedeutet und X für den Vinyl- oder β-Sulfatoäthyl-Rest steht.

5. Phthalocyanin-Verbindungen nach Anspruch 4, in welcher R₁ und R₂ jedes ein Wasserstoffatom bedeutet.

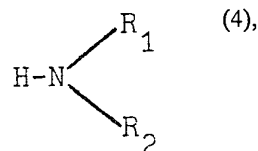
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalocyanin-sulfonsäurechlorid der Formel 2



oder dessen Salz, in welcher Pc die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, p eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 3 und q eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4 bedeuten, wobei die Summe (p + q) gleich eine ganze oder gebrochene Zahl von höchstens 4 ist, mit einem Amin der Formel 3

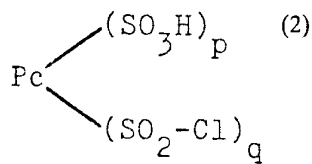


oder dessen Salz, in welcher X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, und mit einem Amin der Formel 4

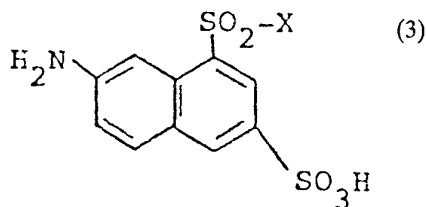


in welcher R₁ und R₂ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge oder mit dem Amin der Formel 3 allein in Wasser oder in einem wässrig-organischen Lösungsmittel bei einem pH-Wert von 4 bis 8 und bei einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umgesetzt, und die allenfalls nicht umgesetzten Sulfochloridgruppen anschliessend hydrolysiert.

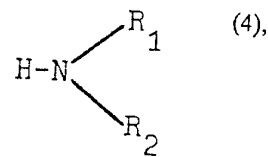
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalocyanin-sulfonsäurechlorid der Formel 2



oder dessen Salz, in welcher Pc die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, p eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 3 und q eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4 bedeuten, wobei die Summe (p + q) gleich eine ganze oder gebrochene Zahl von höchstens 4 ist, mit einem Amin der Formel 3

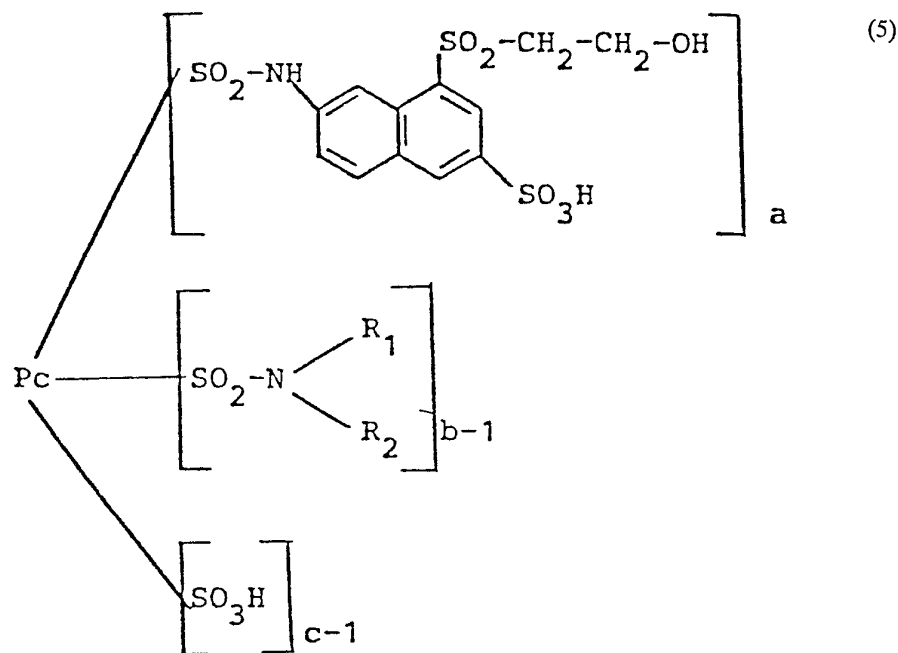


oder dessen Salz, in welcher X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, und mit einem Amin der Formel 4



in welcher R₁ und R₂ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge oder mit dem Amin der Formel 3 allein in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umgesetzt, und die allenfalls nicht umgesetzten Sulfochloridgruppen anschliessend hydrolysiert.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, worin X den Sulfatoäthylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Phthalocyanin-Verbindung der Formel 5

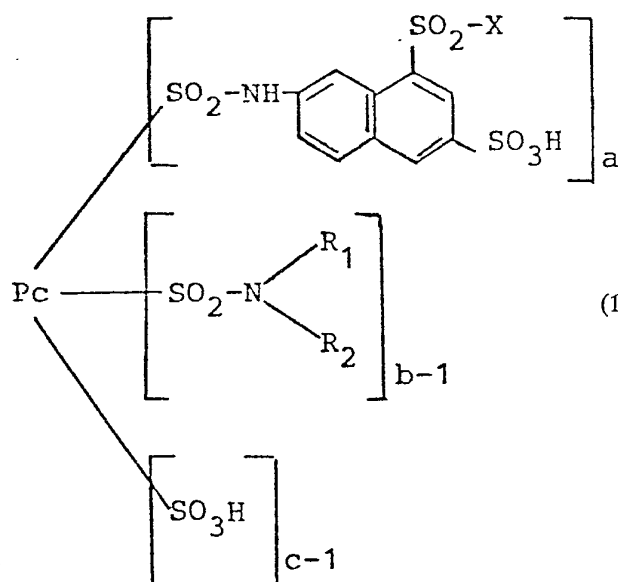


oder dessen Salz, in welcher R₁, R₂, a, b und c die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung haben, mit einem Sulfatisierungsmittel in die entsprechende Schwefelsäuremonoester-Verbindung der Formel 1 oder dessen Salz überführt.

waschbarkeit des auf dem hydroxygruppenhaltigen Fasermaterial nicht fixierten Farbstoffanteils aufweisen und gegenüber Hydroxygruppen enthaltenden Materialien, wie Regeneratcellulose und vor allem Baumwolle, eine zu geringe Reaktionsfähigkeit bei bestimmten Applikationsverfahren zeigen. Ausserdem ist die Löslichkeit dieser Farbstoffe in Färbeflotten und Druckpasten nicht immer ausreichend.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nun neue vorteilhaftere wasserlösliche Phthalocyanin-Verbindungen der Formel 1

Aus den deutschen Patentschriften 1 179 317 und 1 238 136 und aus der belgischen Patentschrift 674 683 sind Phthalocyaninfarbstoffe bekannt, die eine unzureichende Aus-



sowie deren Salze, insbesondere deren Alkali- und Erdalkalisalze, wie Natrium-, Kalium- und Calciumsalze, gefunden.

In der Formel 1 bedeuten:

Pc ein metallfreier oder metallhaltiger, vorzugsweise metallhaltiger Phthalocyaninrest, insbesondere bevorzugt ein Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyanin-Rest, der ausser den in der Formel 1 angegebenen Substituenten, die sich in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Reste des Phthalocyanin-Gerüsts befinden, keine anderen Substituenten enthält oder neben den in der Formel 1 angegebenen Substituenten in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Reste des Phthalocyanins noch durch andere Substituenten, bevorzugt Phenylreste oder Halogenatome, wie beispielsweise Chloratome, substituiert ist;

R_1 und R_2 , gleich oder verschieden, jedes ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte, vorzugsweise niedere, Alkylgruppe oder ein unsubstituierter oder substituierter Arylrest, oder

R_1 und R_2 bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem weiteren Heteroatom, wie beispielsweise einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom, einen heterocyclischen, niedere Alkylreste enthaltenden Ring, wie beispielsweise einen Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring;

X der β -Hydroxyäthyl-, bevorzugt den Vinyl- oder β -Sulfatoäthyl-Rest;

a, b u. c, gleich oder verschieden, jedes eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4, wobei die Summe von $(a + b + c)$ gleich eine ganze oder gebrochene Zahl von höchstens 6 ist.

Die neuen Verbindungen liegen bevorzugt in Form ihrer Salze, insbesondere Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, oder Erdalkalimetallsalze, wie Calciumsalze, vor und finden bevorzugt in Form dieser Salze ihre Verwendung.

Die in der obigen Definition verwendete Angabe «niedere» bedeutet hier wie im folgenden, dass der in der Gruppe enthaltene Alkyl- oder Alkylrest aus 1–4 C-Atomen besteht.

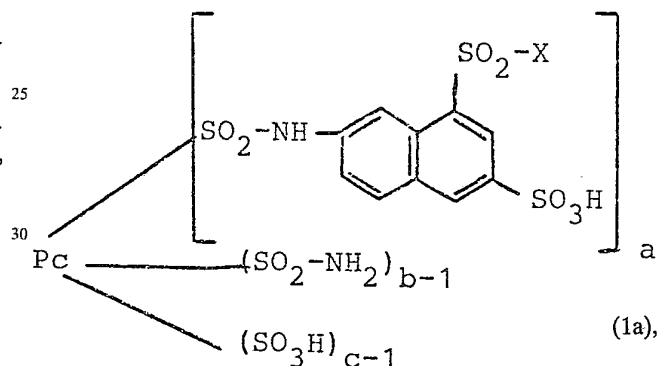
Sofern die beiden Formelreste R_1 und R_2 oder einer von beiden Alkyl- oder Arylreste bedeuten, so sind die Alkylreste bevorzugt niedere Alkylgruppen, insbesondere Methyl- oder Äthylgruppen, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Sulfo, Carboxy und Phenyl substituiert sein können, und die Arylreste Phenylreste, die durch, bevorzugt 1 oder 2, Substituenten aus der Gruppe Methyl, Chlor, Carboxy und Sulfo substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel 1 können in Form von Gemischen vorliegen, in denen als Komponenten Verbindungen der Formel 1 mit unterschiedlichem Substitutionsgrad durch die mit

den Indices a, b und c bezeichneten Reste enthalten sind. Gemische liegen in den Fällen vor, in denen einer der Indices a, b und c eine gebrochene Zahl darstellt. Solche Gemische entstehen bei der Herstellung der Verbindungen der Formel 1 infolge des unterschiedlichen Kondensationsgrades gemäss nachstehend beschriebenen Verfahren bzw. unterschiedlichen Sulfonierungsgrades und Hydrolysegrades der Sulfochloridgruppen bei den Ausgangsverbindungen.

Als bevorzugte Verbindungen können Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Verbindungen der oben genannten Formel 1 genannt werden, in welcher Pc ein Kupfer- oder Nickelphthalocyanin-Rest der oben genannten Bedeutung ist, X für die Vinyl- oder β -Sulfatoäthyl-Gruppe steht, R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Äthylgruppe, oder eine Benzylgruppe bedeutet, a, b und c gleich oder verschieden sind und jedes eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4 ist, wobei die Summe von $(a + b + c)$ gleich eine ganze oder gebrochene Zahl von höchstens 6 ist.

Des weiteren sind bevorzugt Verbindungen der Formel 1a



in welcher Pc, a, b und c die anfangs genannten Bedeutungen haben und X für den Vinylrest, bevorzugt für den β -Sulfatoäthyl-Rest steht, des weiteren besonders bevorzugt Verbindungen der Formel 1a, in welcher Pc den Kupfer- oder Nickelphthalocyanin-Rest der obengenannten Bedeutung darstellt, X die eben genannte Bedeutung für Formel 1a hat, a eine Zahl von 1 bis 2,5, b eine Zahl von 2,5 bis 3,5 und c eine Zahl von 1,5 bis 2,5 darstellen, wobei die Summe von $(a + b + c)$ höchstens eine Zahl von 6 ist. Des weiteren sind insbesondere bevorzugt die Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Verbindungen der Formel 1, in welcher Pc für den Kupfer- oder Nickelphthalocyanin-Rest der obengenannten Bedeutung steht, X die Vinylgruppe, bevorzugt die β -Sulfatoäthyl-Gruppe bedeutet, a eine Zahl von 1 bis 2,5, bevorzugt von 1 bis 2, b die Zahl 1 und c eine Zahl von 1,5 bis 4,5, bevorzugt eine Zahl von 3 bis 4 ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der obengenannten Verbindungen der Formel 1 und deren Salze. Sie lassen sich erfindungsgemäss nach den in den Patentansprüchen 6 und 7 angegebenen Verfahren herstellen. Man setzt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0 °C und etwa 40 °C um.

Die Verbindungen der Formel 1 können weiter nach dem im Patentanspruch 8 angegebenen Verfahren hergestellt werden.

Die Phthalocyanin-Verbindungen der im Patentanspruch 8 genannten Formel 5 können nach der in den Patentansprüchen 6 und 7 angegebenen Verfahrensvariante oder nach anderen Verfahren, die in der Literatur als analoge Verfahrensweisen beschrieben sind oder dem Fachmann geläufig, offensichtlich oder leicht aus bekannten Verfahrensweisen ableitbar sind, hergestellt werden.

Die Salze der Verbindungen der Formel 1 lassen sich in der für den Fachmann üblichen und geläufigen Weise mittels Säure, insbesondere einer starken anorganischen Säure, in die saure

Form überführen, dementsprechend die Verbindungen der Formel 1 aus ihrer sauren Form durch Zugabe einer entsprechenden Base oder basischen Verbindung, vorzugsweise einer Verbindung, die ein Alkali- oder Erdalkalimetall als Kation enthält, in die entsprechenden Salze, wie das Alkali- oder Erdalkalisalz, überführen.

Die in den Patentansprüchen 6 und 7 angegebene erfindungsgemässe Verfahrensweise, die Kondensationsreaktion einer Phthalocyaninverbindung der Formel 2 mit einem Amin der Formel 3 oder den Aminen der Formeln 3 und 4, wird je nach den Löslichkeitseigenschaften der Reaktionskomponenten in dem verwendeten Lösungsmittel in Lösung oder in Suspension durchgeführt. Diese Verfahrensvariante kann so modifiziert werden, dass ein Teil der Sulfonsäurechloridgruppen der Ausgangsverbindung der Formel 2 durch wässrige Hydrolyse in Sulfonsäuregruppen überführt wird; die Kondensation wird dabei so durchgeführt, dass gleichzeitig mit der Umsetzung desamins der Formel 3 oder der Amine der Formeln 3 und 4 ein Teil der Sulfonsäurechloridgruppen hydrolytisch verseift wird, oder dass zunächst mit einer zur vollständigen Umsetzung aller Sulfonsäurechloridgruppen nicht ausreichenden Menge an Amin der Formeln 3 und 4 umgesetzt wird und anschliessend die restlichen Sulfonsäurechloridgruppen durch einen gesonderten Reaktionsschritt in saurem bis schwach alkalischem Milieu, gegebenenfalls in der Wärme, hydrolysiert werden.

Bei dieser erfindungsgemässen Verfahrensvariante a ist der Einsatz von Aminen der Formel 3, in welcher X für den β -Hydroxyäthyl-Rest steht, im Falle, dass die Kondensation bei einem pH von grösser als 7 erfolgt, bevorzugt.

In den Phthalocyaninsulfonsäurechloriden der Formel 2 stehen die Sulfonsäurechloridgruppen und gegebenenfalls vorhandene Sulfonsäuregruppen in den 3- oder 4-Stellungen der carbocyclischen aromatischen Kerne des Phthalocyaningerüsts. Als Ausgangsverbindungen der Formel 2 finden beispielsweise Sulfonsäurechloride oder sulfogruppenhaltige Sulfonsäurechloride des metallfreien Phthalocyanins Verwendung, vorzugsweise jedoch Sulfonsäurechloride von metallhaltigen Phthalocyaninen, wie beispielsweise Di-, Tri- oder Tetrasulfonsäurechloride in 3- oder 4-Stellung des Kupferphthalocyanins, des Kobaltphthalocyanins oder Nickelphthalocyanins, so beispielsweise Kupferphthalocyanin-(3)-disulfonsäurechlorid, Kupferphthalocyanin-(3)-trisulfonsäurechlorid, Nickelphthalocyanin-(3)-tetrasulfonsäurechlorid, Kobaltphthalocyanin-(3)-trisulfonsäurechlorid, Kupferphthalocyanin-(4)-disulfonsäurechlorid oder Kupferphthalocyanin-(4)-tetrasulfonsäurechlorid, Kupferphthalocyanin-(3)-disulfonsäurechlorid-disulfonsäure, Kupferphthalocyanin-(3)-trisulfonsäurechloridmonosulfonsäure, weiterhin analoge Sulfonsäurechloride, die am Phthalocyaninkern zusätzlich andere Substituenten, wie Phenylreste und Halogenatome, enthalten können, so beispielsweise Sulfonsäurechloride von Tetraphenylkupferphthalocyanin oder von Tetrachlornickelphthalocyanin. Die Sulfonsäurechloride der Formel 2 können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 891 121.

Die Ausgangsamine der Formel 3 lassen sich z.B. herstellen, indem man die 2-Acetamino-naphthalin-8-sulfonsäure mit Äthylenoxid oder β -Chloräthanol in das β -Hydroxyäthyl-[(7-acetamino)-naphthyl-(1)]-sulfon überführt und dieses dann sulfiert und entacetyliert (vgl. DE-OS-1 943 904). Das erhaltene β -Hydroxyäthyl-[(7-Amino)-3-sulfonaphthyl-(1)]-sulfon kann dann nach an sich bekannten Verfahren mit einem Sulfatisierungsmittel und gegebenenfalls alkalischer Abspaltung der Sulfatogruppe in diejenigen Naphthylamine der Formel 3 übergeführt werden, in denen X für die β -Sulfatoäthyl- oder für die Vinylgruppe steht.

Bei der Kondensationsreaktion der in den Patentansprüchen 6 und 7 angegebenen erfindungsgemässen Verfahrensvariante verwendet man als organisches Lösungsmittel, gegebenenfalls in Mischung mit Wasser, vorzugsweise Amide aliphatischer oder cycloaliphatischer Carbonsäuren, wie Dimethylformamid, Methylacetamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als geeignete Amine der genannten Formel 4 seien beispielsweise folgende genannt:

Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, n-Butylamin, Benzylamin, Anilin, Äthanolamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Diisopropylamin, N-Methylbenzylamin, N-Methylanilin, Piperidin, Morpholin, Diäthanolamin, 2-Aminoäthan-1-sulfonsäure, 2-Aminoäthan-1-carbonsäure, 4-Aminobenzolcarbonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure.

Bei Durchführung der im Patentanspruch 6 angegebenen Verfahrensvariante in wässrigem oder wässrig-organischem Medium verwendet man als säurebindende Mittel zweckmässig Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate, sekundäre oder tertiäre Phosphate, Borate oder Acetate der Metalle der ersten bis dritten Gruppe des Periodensystems, vorzugsweise die Natrium- oder Kaliumverbindungen, und/oder tertiäre organische Basen, wie beispielsweise Pyridin. Bei der im Patentanspruch 7 angegebenen Umsetzung im organischen Medium verwendet man als säurebindende Mittel vorzugsweise tertiäre organische Basen, wie beispielsweise Dimethylanilin, Pyridin oder Picoline.

Geeignete, zur Veresterung der β -Hydroxyäthylsulfonyle zur Anwendung gelangende Sulfatisierungsmittel sind beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure, Oleum, Schwefeltrioxyd oder Amidosulfonsäure.

Die Umsetzung der im Patentanspruch 8 genannten Phthalocyaninverbindungen der Formel 5 mit Schwefelsäure oder Oleum als Sulfatisierungsmittel erfolgt zweckmässig bei niedriger Temperatur, vorzugsweise zwischen 10 ° und etwa 50 °C, und ferner zweckmässig mit einem Überschuss an den genannten Sulfatisierungsmitteln.

Die Umsetzung der Phthalocyaninverbindungen der Formel 5 mit Amidosulfonsäure als Sulfatisierungsmittel erfolgt zweckmässig unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 75 °C bis 105 °C und zweckmässig in Gegenwart eines tertiärenamins, wie beispielsweise Pyridin, Lutidin oder Dimethylanilin, und/oder eines (weiteren) Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Benzol oder Chlorbenzol.

Die Isolierung der nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen neuen Phthalocyaninfarbstoffe erfolgt in der Regel durch Aussalzen, beispielsweise mit Natrium- oder Kaliumchlorid und/oder durch Ansäuern mit einer Mineralsäure oder durch Eindampfen der neutralen oder schwach sauren, wässrigen Farbstofflösungen, vorzugsweise bei mässig erhöhter Temperatur und vermindertem Druck.

Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen, neuen Phthalocyaninfarbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus Wolle, Seide, linearen Polyamiden, insbesondere jedoch aus hydroxylgruppenhaltigen Materialien, wie Cellulose, beispielsweise Leinen, Regeneratcellulose und vor allem Baumwolle und ferner von Leder.

Die Herstellung der Färbungen erfolgt beispielsweise durch Direktfärben aus einer Färbeflotte, die alkalisch wirkende Mittel und gegebenenfalls anorganische Salze, wie beispielsweise Alkalichloride oder Alkalisulfate enthält, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, beispielsweise zwischen etwa 40 ° und etwa 100 °C.

Besitzen die Farbstoffe jedoch keine oder nur eine geringe Affinität zur Faser, arbeitet man vorteilhaft so, dass man das Fasermaterial mit den wässrigen Lösungen der Farbstoffe, die gegebenenfalls alkalisch wirkende Mittel und anorganische Salze enthalten, kalt oder bei mässiger Temperatur imprägniert, abquetscht und die aufgetragenen Farbstoffe gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung fixiert.

Wenn die verwendete Klotzflotte ein alkalisch wirkendes Mittel enthält, erfolgt die anschliessende Fixierung beispielsweise

se durch Dämpfen, durch Thermofixieren oder auch durch kurzzeitiges Liegenlassen der imprägnierten Ware. Massgebend für die Auswahl des Fixierverfahrens sind dabei Art und Menge des eingesetzten Alkalis.

Bei Verwendung von Imprägnierbädern, die kein alkalisch wirkendes Mittel enthalten, bringt man die imprägnierte Ware anschliessend zunächst beispielsweise in ein salzhaltiges Alkalibad ein und unterwirft sie dann einem der oben beschriebenen Fixierprozesse.

Als alkalisch wirkende Mittel werden vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, -carbonate, -bicarbonate, -phosphate, -borate oder -silikate oder Alkalimetallsalze der Trichloressigsäure oder Mischungen der genannten Verbindungen verwendet.

Für die Verwendung im Textildruck werden die neuen Farbstoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie beispielsweise Harnstoff oder Dispergiermitteln, in Wasser gelöst und mit Verdickungsmitteln, wie beispielsweise Methylcellulose oder Alginat-Verdickungen, zusammengerührt. Zu den so erhaltenen Pasten gibt man die vorstehend beschriebenen alkalisch wirkenden Mittel und bedruckt die Ware in üblicher Weise. Die Fixierung erfolgt dann durch Dämpfen oder Thermofixieren in bekannter Weise.

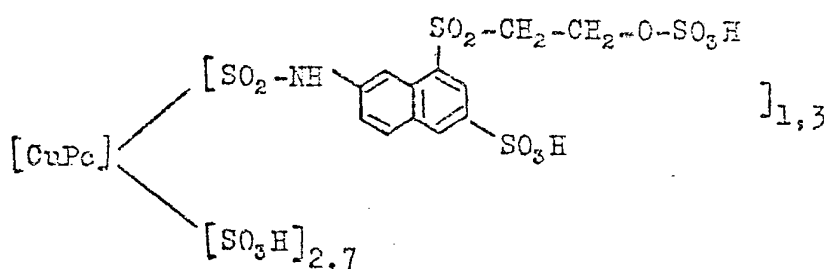
Man kann das Fasermaterial aber auch mit neutralen oder schwach sauer eingestellten Druckpasten, die kein alkalisch wirkendes Mittel enthalten, bedrucken. In diesem Fall wird dann das Fasergut entweder vor oder nach dem Bedrucken mit alkalisch wirkenden Mitteln behandelt, beispielsweise mittels einer kurzen Passage durch eine salzhaltige, alkalische Lösung, und anschliessend einem der oben erwähnten Fixierverfahren unterworfen. In sehr einfacher Weise kann die Fixierung aber auch so erfolgen, dass man die bedruckte Ware eine heisse, salzhaltige, alkalische Lösung passieren lässt.

Die neuen Farbstoffe ergeben auf den vorstehend genannten Fasermaterialien sehr wertvolle, kräftige Färbungen und Drucke, die sich durch sehr gute Nassechtheiten und sehr gute Lichtechtheit auszeichnen.

Gegenüber den aus den deutschen Patentschriften 1 179 317 und 1 238 136 und aus der belgischen Patentschrift 674 683 bekannten, strukturell nächst vergleichbaren Farbstoffen zeichnen sich die neuen Phthalocyaninfarbstoffe durch eine bessere Löslichkeit, durch eine bessere Auswaschbarkeit des während des Färbe- oder Druckvorganges nichtfixierten Farbstoffanteiles und überraschenderweise durch eine grössere Reaktionsfähigkeit gegenüber hydroxylgruppenhaltigen Materialien, wie Regeneratcellulose und vor allem Baumwolle aus.

Beispiel 1

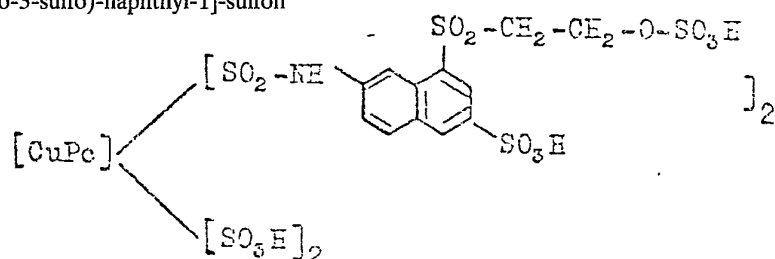
75,6 Gewichtsanteile des Schwefelsäure-monoesters von β -Hydroxyäthyl[(7-amino-3-sulfo)-naphthal-1]-sulfon werden in 500 Gewichtsteilen Wasser unter Zugabe von Natriumcarbonat bei dem pH-Wert 6,5–7,0 gelöst. In die so erhaltene Lösung werden bei 15 °C unter gutem Rühren 97 Gewichtsteile Kupferphthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens eingetragen. Dann werden 4 Gewichtsteile Pyridin hinzugefügt, und bei der nun einsetzenden Reaktion wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Einstreuen von etwa 45 Gewichtsteilen Natriumbicarbonat bei 6,0 bis 6,5 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die Farbstofflösung bei 50 °C filtriert, und der Farbstoff durch Aussalzen mit Kaliumchlorid abgeschieden. Das Produkt wird durch Filtration isoliert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 233 Gewichtsteile eines salzhaltigen, türkisblauen Farbstoffes, dessen Konstitution nach der Analyse etwa der Formel



entspricht. Der Farbstoff ergibt auf Baumwollgewebe in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel leuchtend türkisblaue Färbungen von guten Wasch-, Reib- und Lichtechtheiten.

Werden 110 Gewichtsteile des Schwefelsäuremonoesters von β -Hydroxyäthyl-[(7-amino-3-sulfo)-naphthyl-1]-sulfon

anstelle von 75,6 Gewichtsteilen dieser Verbindung für das obige Beispiel verwendet, so erhält man einen türkisblauen Farbstoff mit ähnlich guten Eigenschaften, dessen Konstitution nach der Analyse etwa der Formel



entspricht.

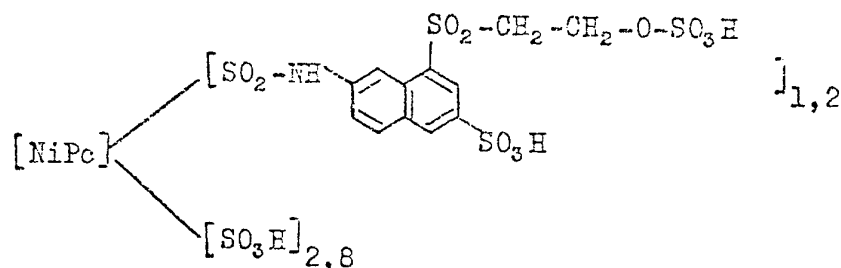
Beispiel 2

75,6 Gewichtsteile des Schwefelsäure-monoesters von β -Hydroxyäthyl-[(7-amino-3-sulfo)-naphthyl-1]-sulfon werden in 1500 Gewichtsteilen Wasser unter Zugabe von Natriumbicarbonat neutral gelöst. In die erhaltene Lösung werden bei

20 °C unter gutem Rühren 98 Gewichtsteile Nickel-phthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens eingetragen. Dann werden 4 Gewichtsteile Pyridin hinzugefügt und bei der nun ablaufenden Reaktion wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Einstreuen von etwa 45 Gewichtstei-

len Natriumbicarbonat bei 5,5 bis 6,0 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die erhaltene Farbstofflösung in einem Sprühtrockner zur Trockene eingedampft. Man erhält 263 Ge-

wichtsteile eines salzhaltigen Farbstoffes, dessen Konstitution etwa der Formel



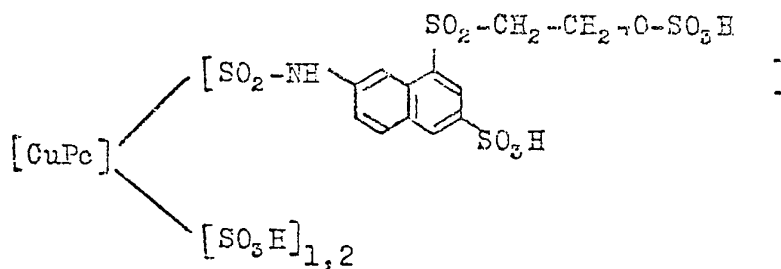
entspricht. Der Farbstoff ergibt auf Baumwollgewebe in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel grünblaue Färbungen mit guten Wasch-, Reib- und Lichtechtheiten.

Verwendet man im vorstehenden Beispiel anstelle des Nickelphthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorides die äquivalente Menge Kupferphthalocyanin-(4)-tetrasulfochlorid oder Kobaltphthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorid, so erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften.

Beispiel 3

75,6 Gewichtsteile des Schwefelsäure-monoesters von β -Hydroxyäthyl-[(7-amino-3-sulfo)-naphthyl-1]-sulfon werden in 1500 Gewichtsteilen Wasser durch vorsichtige Zugabe

¹⁵ von 2n Natronlauge bei dem pH-Wert 6,5 bis 7,0 gelöst. In die so erhaltene Lösung werden bei 15 °C unter gutem Rühren 80 Gewichtsteile eines Kupferphthalocyanin-(3)-sulfonsäurechlorides, das im Mittel 2,2 Sulfonsäurechloridgruppen enthält, als feuchter Filterkuchen eingetragen. Nach Zusatz von 3 Gewichtsteilen Pyridin wird bei der nun einsetzenden Reaktion der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Einstreuen von Natriumbicarbonat bei 6,0 bis 6,5 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die erhaltene Farbstofflösung mit Natriumchlorid versetzt, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert, mit Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Man erhält 228 Gewichtsteile eines salzhaltigen, türkisblauen Farbstoffes, dessen Konstitution etwa der Formel



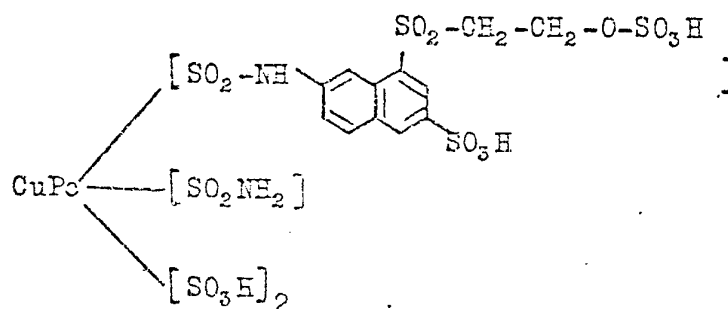
entspricht. Der Farbstoff eignet sich zum Färben und Bedrucken von Geweben aus nativer oder regenerierter Cellulose in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel und liefert Färbungen und Drucke, die gegenüber Waschbehandlungen und Lichteinwirkung sehr beständig sind.

Beispiel 4

75,6 Gewichtsteile des Schwefelsäuremonoesters von β -Hydroxyäthyl-[(7-amino-3-sulfo)-naphthyl-1]-sulfon werden in 1500 Gewichtsteilen Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat bei dem pH-Wert 6,5–7,0 gelöst. In die erhaltene Lösung werden bei 15 °C unter gutem Rühren 97 Gewichtsteile

40

Kupferphthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens eingetragen. Dann werden 4 Gewichtsteile Pyridin hinzugefügt, und bei der nun einsetzenden Reaktion wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Eintropfen von 2n wässrigen Ammoniaks bei 5,5 bis 6,0 gehalten. Nach beendeter Reaktion wird die Farbstofflösung mit Salzsäure auf den pH-Wert 3 eingestellt und der Farbstoff durch Aussalzen mit Kaliumchlorid isoliert. Zur Reinigung kann man den erhaltenen Farbstoff wieder in Wasser lösen und abermals aussalzen. Nach dem Trocknen werden 215 Gewichtsteile eines salzhaltigen, türkisblauen Farbstoffes gewonnen, dessen Konstitution etwa der Formel



entspricht. Der Farbstoff ergibt auf Baumwollgewebe in Gegenwart alkalisch wirkender Mittel, brillante, türkisblaue Färbungen, die gegenüber Lichteinwirkung und Waschbehandlungen sehr beständig sind.

Farbstoffe mit ähnlich guten Eigenschaften werden erhalten, wenn man im vorstehenden Beispiel anstelle des wässrigen Ammoniaks wässrige Lösungen von äquivalenten Mengen der folgenden Amine verwendet:

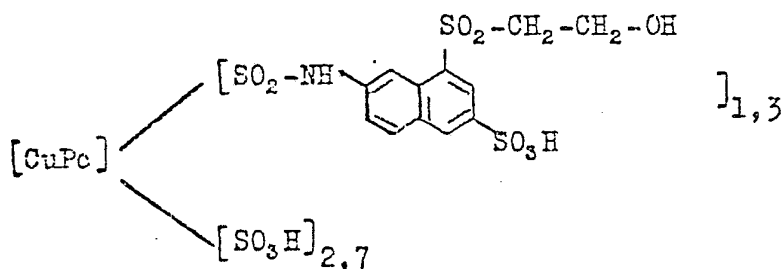
Methylamin, Äthylamin, n-Butylamin, Benzylamin, Anilin, Äthanolamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-isopropylamin, N-Methylbenzylamin, N-Methylanilin, Piperidin, Morpholin, 2-Aminoäthan-1-carbonsäure, 2-Aminoäthan-1-sulfonsäure,

4-Aminobenzolcarbonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure. Die Kondensationsreaktion erfolgt dabei bei pH-Werten zwischen 5 und 8,5, in Abhängigkeit von der Basizität der verwendeten Base.

5 Setzt man im vorstehenden Beispiel anstelle von Kupferphthalocyanin-(3)-tetrasulfonsäurechlorid die äquivalenten Mengen Tetraphenyl-kupferphthalocyanin-tetrasulfonsäurechlorid ein, so erhält man blautichig grüne Farbstoffe mit ähnlichen färberischen Eigenschaften.

Beispiel 5

20 Gewichtsteile des Phthalocyaninfarbstoffes der Formel



werden unter gutem Rühren in 135 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure eingetragen. Das erhaltene Gemisch wird 3 Stunden bei 20 °C gerührt. Dann trägt man das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Natriumchloridlösung und Eis ein, wobei die Temperatur 10 °C nicht übersteigen soll. Der ausgefallene Esterfarbstoff wird abfiltriert und mit Natriumchloridlösung gewaschen. Den feuchten Filterkuchen löst man in 800 Gewichtsteilen Wasser, stellt den pH-Wert der Lösung mit 2n Natriumcarbonatlösung auf 6 und scheidet den Esterfarbstoff durch Aussalzen mit Natriumchlorid ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man 53 Gewichtsteile eines salzhaltigen Farbstoffes, dessen Konstitution und färberische Eigenschaften dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff entsprechen.

Beispiel 6

In 410 Volumenteile Pyridin werden 91 Gewichtsteile des trockenen Kondensationsproduktes aus Kupferphthalocyanin-(3)-tetrasulfonsäurechlorid und β -Hydroxyäthyl-[(7-amino-3-sulfo)-naphthyl-1]-sulfon eingetragen und das Gemisch unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Man fügt nun 60 Gewichtsteile Amidosulfonsäure hinzu, und lässt die Reaktion bei 95 ° bis 100 °C in einer Stunde ablaufen. Dann werden etwa 330 Volumenteile Pyridin unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Wasser auf 1700 Volumenteile aufgefüllt. Die Farbstofflösung wird mit verdünnter Salzsäure auf den pH-Wert 4 gestellt und mit 20% Kaliumchlorid (bezogen auf das Volumen der Farbstofflösung) versetzt. Das Produkt wird abfiltriert, dann mit 20%iger Kaliumchloridlösung und danach mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 205 Gewichtsteile eines salzhaltigen, türkisblauen Farbstoffes, dessen Konstitution und färberische Eigenschaften dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff sehr ähnlich sind.

Anstelle von Pyridin können als Lösungsmittel auch Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Picolin oder Lutidin oder Gemische aus diesen Lösungsmitteln verwendet werden.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile des Kupferphthalocyanin-Farbstoffes, der wie im Beispiel 1 beschreiben hergestellt wurde, werden mit 50 Gewichtsteilen Harnstoff in 200 Gewichtsteilen heissem Wasser gelöst. Der intensiv türkisblau gefärbten Lösung werden unter Rühren 400 Gewichtsteile einer aus 40 Gewichtsteilen Natriumalginat und 960 Gewichtsteilen Wasser bestehenden Verdickung und 30 Gewichtsteile Natriumbicarbonat zugegeben.

25 Dann wird die Paste mit Wasser und Verdickung auf 1000 Gewichtsteile eingestellt.

Mit der so erhaltenen Druckpaste wird ein Baumwollgewebe bedruckt, nach dem Trocknen 5 Minuten bei 101 bis 103 °C gedämpft, kalt und heiss mit Wasser gespült, kochend geseift, 30 wieder gespült und getrocknet. Man erhält ein kräftiges türkisblaues Druckmuster, welches eine gute Lichtechtheit besitzt und gegenüber Waschbehandlungen sehr gut beständig ist.

Proben des wie oben bedruckten Baumwollgewebes werden jeweils 10 Sekunden und 30 Sekunden bei 101 bis 103 °C gedämpft. Nach dem Waschen der Stoffproben erhält man kräftige 35 türkisblaue Drucke, die bezüglich Farbtiefe mit dem obigen Druckmuster vergleichbar sind.

Das Beispiel zeigt, dass der erfindungsgemässe Farbstoff für das Kurzdämpf-Druckverfahren geeignet ist.

Beispiel 8

20 Gewichtsteile des Kupferphthalocyanin-Farbstoffes, hergestellt nach den Angaben des DBP 1 179 317 (Beispiel 1), werden mit 50 Gewichtsteilen Harnstoff in 200 Gewichtsteilen 45 heissem Wasser gelöst. Der intensiv türkisblau gefärbten Lösung werden unter Rühren 400 Gewichtsteile einer aus 40 Gewichtsteilen Natriumalginat und 960 Gewichtsteilen Wasser bestehenden Verdickung und 30 Gewichtsteile Natriumbicarbonat zugegeben. Dann wird die Paste mit Wasser und Verdickung auf 50 1000 Gewichtsteile eingestellt.

Mit der so erhaltenen Druckpaste wird ein Baumwollgewebe bedruckt und getrocknet. Proben des bedruckten Baumwollgewebes werden jeweils 10 Sekunden und 30 Sekunden bei 101 bis 103 °C gedämpft. Nach dem Waschen erhält man nur blasse 55 Druckmuster.

Das Beispiel zeigt, dass der bekannte Farbstoff für das Kurzdämpf-Druckverfahren nicht geeignet ist.

Beispiel 9

20 Gewichtsteile des Kupferphthalocyanin-Farbstoffes aus Beispiel 1 werden mit 50 Gewichtsteilen Harnstoff in 200 Gewichtsteilen heissem Wasser gelöst. Der erhaltenen Lösung werden unter Rühren 500 Gewichtsteile einer aus 40 Gewichtsteilen Alginat, 10 Gewichtsteilen eines Polyphosphates, 50 Gewichtsteilen eines Emulgators und 900 Gewichtsteilen Wasser 65 bestehenden Verdickung zugegeben. Dann wird die Paste mit Wasser und Verdickung auf 1000 Gewichtsteile eingestellt. Mit der so erhaltenen Druckpaste wird ein Baumwollgewebe be-

druckt, getrocknet und sodann mit einer Flotte geklotzt, die in 1000 ml 180 g Natriumsulfat, 50 g Kaliumcarbonat, 150 g Natriumcarbonat und 100 ml 33%ige Natronlauge enthält. Nach einem Luftgang von 20 bis 40 Sekunden wird die Ware abgelegt oder aufgedockt. Nach einer Verweilzeit von 20 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 20 °C wird kalt und heiss mit Wasser gespült, geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält ein kräftiges türkisblaues Druckmuster von guter Licht- und Waschechtheit.

Das Beispiel zeigt, dass der erfindungsgemässe Farbstoff für das Zweiphasen-Kaltverweil-Verfahren geeignet ist.

Beispiel 10

Aus 20 Gewichtsteile des Kupferphthalocyanin-Farbstoffes, der nach den im Beispiel 1 des DBP 1 179 317 gemachten An-

gaben hergestellt wurde, wird eine Druckpaste bereitet, wie in dem vorstehenden Beispiel 9 beschreiben. Mit dieser Druckpaste wird ein Baumwollgewebe bedruckt, getrocknet und mit einer wässrigen Flotte geklotzt, die in 1000 ml 180 g Natriumsulfat, 50 g Kaliumcarbonat, 150 g Natriumcarbonat und 100 ml 33%ige Natronlauge enthält. Nach einem Luftgang von 20 bis 40 Sekunden wird die Ware abgelegt oder aufgedockt. Nach einer Verweilzeit von 20 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 20 °C wird kalt und heiss mit Wasser gespült, geseift, wieder gespült und getrocknet. Man erhält ein blasses, sehr farbschwaches Druckmuster.

Das Beispiel zeigt, dass der bekannte Farbstoff für das Zweiphasen-Kaltverweil-Verfahren bei der angegebenen Verweilzeit ungeeignet ist.