



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 5/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

642 092

②① Gesuchsnummer: 2527/82

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑥② Teilgesuch von: 1699/78

②② Anmeldungsdatum: 16.02.1978

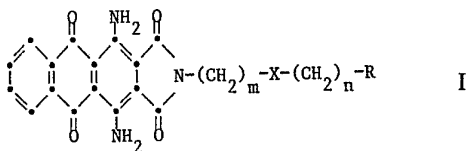
②④ Patent erteilt: 30.03.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.03.1984

⑦② Erfinder:
Dr. Urs Karlen, Magden

⑤④ Anthrachinonfarbstoffgemische.

⑤⑦ Disperse Anthrachinonfarbstoffmischungen enthaltend mindestens 2 Anthrachinonfarbstoffe der Formel I



worin

X O oder S,

m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

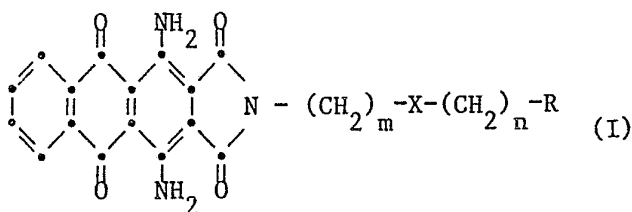
n eine ganze Zahl von 1 - 3 und

R eine gegebenenfalls nichtionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nichtionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist, bedeutet.

Die Farbstoffgemische sind geeignet zum Färben und Bedrucken von Textilmateriel aus voll- oder halbsynthetischen hydrophoben Stoffen.

PATENTANSPRUCH

Gemisch aus mindestens 2 Anthrachinonfarbstoffen der Formel I



worin

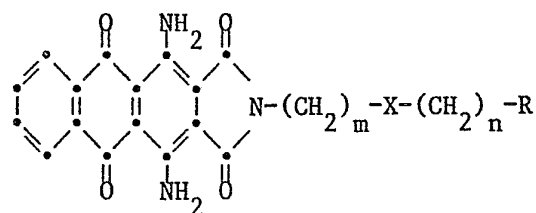
X O oder S,

m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

R eine gegebenenfalls nichtionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nichtionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über einen Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist, bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind neue disperse Anthrachinonfarbstoffgemische aus mindestens 2 Anthrachinonfarbstoffen der Formel I



worin

X O oder S,

m eine ganze Zahl von 3 bis 10,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

R eine gegebenenfalls nichtionogen substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe oder einen gegebenenfalls nichtionogen substituierten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden ist, bedeutet.

Die Zahl m hat vorzugsweise die Bedeutung 4 oder 5 und insbesondere 3, und die Zahl n vorzugsweise 1 oder 2. X bedeutet vorzugsweise ein Sauerstoffatom.

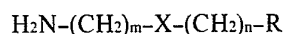
Geeignete Gruppen R sind die Phenyl-, Phenoxy-, Naphthyl- oder Naphtoxygruppe sowie heterocyclische Reste, wie z.B. der Furyl-, Thiophen-, Pyrrol-, oder Pyridinrest sowie die entsprechenden hydrierten heterocyclischen Reste, wobei diese heterocyclischen Reste gegebenenfalls über ein Sauerstoffatom an die $-(CH_2)_n$ -Gruppe gebunden sein können.

Alle diese Reste können nichtionogen substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor, Brom, Fluor, Niederalkyl, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder Niederalkoxy, wie z.B. Methoxy, Äthoxy oder Butoxy.

In bevorzugten Farbstoffen der Formel I stellt R eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Phenoxygruppe dar, wobei als Substituenten vor allem Chlor, Methyl oder Methoxy in Frage kommen.

Die Herstellung der neuen Anthrachinonfarbstoffgemische erfolgt, nach allgemein bekannten Methoden, indem

man z.B. 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid mit einer Mischung von primären Aminen der Formel II



II

5

umsetzt, wobei X, m, n und R die oben angegebene Bedeutung haben, oder indem man die Einzelfarbstoffe mischt.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Umsetzen der entsprechenden Alkohole oder Thioalkohole mit niederen Alkylennitrilen und anschließende Hydrierung des Kondensationsproduktes.

Die Umsetzung wird bei 50 bis 250°C, vorzugsweise bei 80 bis 180°C, in inerten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Diäthylenglykolmonomethyläther, Toluol, Xylol, Tetralin usw. oder im Überschuss des betreffenden Amins selbst durchgeführt.

Als spezielle Beispiele für Amine der Formel II sollen erwähnt werden:

20

3-(2'-Phenoxy)-äthoxypropylamin

3-(Furyl-2)-methoxypropylamin

3-(Tetrahydrofuryl-2)-methoxypropylamin

3-(3'-Phenyl)-propyloxypropylamin

25

3-(Phenyl)-methoxypropylamin

3-(2'-Pyridyl-3-oxy)-äthoxypropylamin

3-(p-Chlorphenyl)-methoxypropylamin

3-(p-Methoxyphenyl)-methoxypropylamin

3-(2'-Pyridyl-2)-äthoxypropylamin

30

3-(Pyridyl-4)-methoxypropylamin

3-(Thienyl-2)-methoxypropylamin

3-(Tetrahydrothienyl-2)-methoxypropylamin

4-(2'-Phenoxy)-äthoxybutylamin

4-(3'-Phenyl)-propyloxybutylamin

I 35

4-(p-Chlorphenyl)-methoxybutylamin

4-(p-Methoxyphenyl)-methoxybutylamin

5-(Phenyl)-methoxypentylamin

3-(Phenyl)-methylthiopropylamin

4-(2'-Phenyl)-äthylthiobutylamin

40

Die Verarbeitung der neuen Anthrachinonfarbstoffgemische der Formel I zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z.B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum getrockneten Präparaten kann man nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

45

Die Farbstoffgemische ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial aus Cellulose 2 1/2-Acetat, Cellulosetriacetat, synthetischen Polyamiden und insbesondere aus aromatischen Polyestern, beispielsweise jenen aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Dimethylcyclohexan und Fasern aus Mischpolymerisaten aus Terephthalsäure und Isophthalsäure und Äthylenglykol.

50

Für das Färben aus wässrigen Flotten werden die Farbstoffgemische vorteilhafterweise in fein verteilter Form eingesetzt, wobei das Färben in Gegenwart von Dispergier- oder Netzmitteln oder in Gegenwart einer Kombination verschiedener Netzmittel und Dispergiermittel erfolgt.

55

Zur Erzielung von intensiven Färbungen auf Polyäthylenterephthalatfasern aus einer wässrigen Färbeflotte ist es angebracht, die Färbeflotte mit einem Carrier zu versetzen oder das Färbverfahren unter Druck bei einer Temperatur oberhalb 100°C durchzuführen. Geeignete Carrier sind z.B.

65

Benzoldicarboxylat, o-Phenylphenol, Chlorbenzol oder Alkyl-naphthalin.

Wird das Farbstoffgemisch durch Foulardieren oder Bedrucken aufgebracht, so wird das Polyestergewebe, vorteilhafterweise nach dem Trocknen, beispielsweise in Dampf oder warmer Luft, auf Temperaturen oberhalb 100°C, beispielsweise auf Temperaturen zwischen 180 und 210°C erhitzt.

Die erzielten Färbungen können einer Nachbehandlung unterzogen werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Detergens.

Cellulose 2 1/2-Acetatfasern werden vorzugsweise bei Temperaturen von 80–85°C gefärbt, während Cellulose-triacetatfasern vorteilhafterweise beim Siedepunkt der Farbflotte gefärbt werden. Die Verwendung von Carriern oder Quellmitteln ist überflüssig beim Färben von Cellulose 2 1/2 Acetat- oder Polyamidfasern.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich insbesondere durch ihre Brillanz aus und ergeben auf synthetischem Textilmaterial brillant blaue Färbungen mit sehr guten Allgemeinechtheiten. Hervorzuheben sind die Beständigkeit gegenüber Hitze härten, die Thermofixier-, Plissier-, Abgas-, Überfärbe-, Trockenreinigungs- und Chlorechtheit, wie auch die guten Nassechtheitseigenschaften, beispielsweise gegenüber Wasser, Meerwasser, Waschen und Schweißen, vor allem aber ihre gute Sublimier- und Lichtehtkeit und ihre sehr gute Farbausbeute. Ferner zeichnen sie sich durch ein gutes Zieh- und Aufbauvermögen auf dem genannten Material aus.

Die Farbstoffgemische zeigen gute Faseraffinität bzw. gutes Ausziehvermögen. Die Färbungen sind Schmelzmittel-, Ozon-, Rauchgas-, Reib- und Lösungsmittellecht und die Reserve von Wolle und Baumwolle und die Hochtemperaturbeständigkeit sind gut. Die Ätzbarkeit und die pH-Beständigkeit sind gut.

Da beim Färben Veränderungen im pH-Wert nicht zu vermeiden sind, sind die neuen Farbstoffgemische besser anwendbar und von den Färbebedingungen unabhängiger als die bekannten Farbstoffe.

Es ist weiterhin möglich, die neuen Farbstoffgemische zum Spinnfärben (Färben in der Masse) von Polyamiden, Polyester und Polyolefinen zu verwenden. Die zur Färbung vorgesehenen Polymerisate werden zweckmässigerweise in Form von Pulvern, Körnern oder Flocken, wie sie aus der Spinnlösung kommen, gefärbt oder in geschmolzenem Zustand mit dem Farbstoffgemisch gemischt, der in trockenem Zustand oder in Form einer Dispersion oder einer Lösung in einem Lösungsmittel, das flüchtig sein kann, eingeführt wird. Nachdem das Farbstoffgemisch einheitlich in der Lösung oder Schmelze des Polymerisats verteilt ist, kann das Gemisch in bekannter Weise durch Giessen, Verformen oder Extrudieren zu Fasern, Garnen, Einzelfäden, Filmen und dergleichen verarbeitet werden.

In der Deutschen Patentschrift Nr. 945.112 sind Farbstoffe beschrieben, welche sich von den erfindungsgemässen Farb-

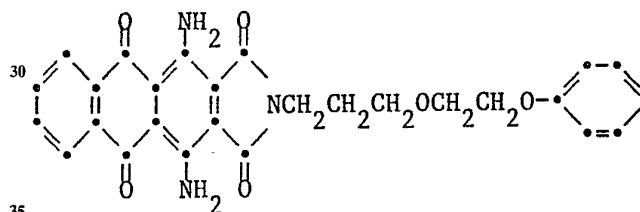
stoffmischungen nur dadurch unterscheiden, dass sie am Imidstickstoff einen Rest der Formel $-(CH_2)_p-O-R_1$ tragen, worin R_1 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen und p eine ganze Zahl von 1–4 bedeutet.

Überraschenderweise zeichnen sich die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen gegenüber diesen bekannten Farbstoffen durch eine verbesserte Sublimierechtheit bei gleich gutem oder z.T. besserem Zieh- und Aufbauvermögen aus. Die Farbausbeute, bezogen auf das Molekulargewicht der verwendeten Farbstoffe, ist bei den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zudem unerwarteterweise verbessert.

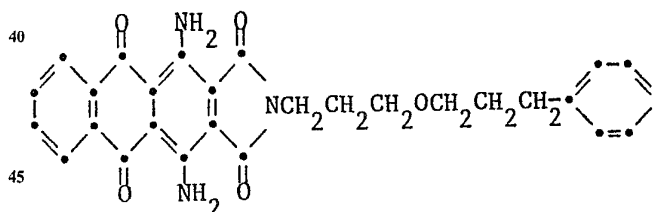
Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Die Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, es sei denn, dass dies anders angegeben ist.

Beispiel

In 120 Teilen Nitrobenzol werden 59 Teile feuchtes 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid und 39 Teile einer Mischung aus 3-(2'-Phenoxy)-äthoxypropylamin und 3-(3'-Phenyl)-propoxypropylamin eingetragen. Man heizt auf 100°C auf und destilliert 27 Teile Wasser ab. Nachdem die Temperatur 120°C erreicht hat, rührt man noch eine Stunde lang nach und lässt anschliessend gegen Raumtemperatur abkühlen. Dabei fällt das Farbstoffgemisch der Formel



und



in schönen Kristallen aus. Man filtriert ab und wäscht mit 60 Teilen Nitrobenzol und 150 Teilen Methanol nach.

Das Farbstoffgemisch aus gleichen Teilen der einzelnen Farbstoffe färbt aus wässriger Dispersion Polyestergewebe in brillant blauen Tönen mit guten Echtheiten und weist ein besseres Ziehvermögen auf, als jeder der beiden Einzelfarbstoffe.