

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 292 667 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 B 45/16
C 09 B 67/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 09 B / 329 388 0

(22) 08 06. 89

(44) 08.08.91

(71) siehe (73)

(72) Jauer, Ernst-Adolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mourow, Hans Walter, Dipl.-Chem.; Raschke, Dieter, Dipl.-Ing.-
Ök.; Specht, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Puhlmann, Günter; Weiso, Eveline, DE

(73) Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE

(74) siehe (73)

(54) **Verfahren zur Herstellung von neuen braunen, wasserlöslichen 2:1-Chromkomplexfarbstoffmischungen**

(55) Zwischenprodukte; 2-Naphthol; Nitroaminophenole; 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin;
1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-pyrazolon; o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe; 2:1-Chromkomplexfarbstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen braunen 2:1-Chromkomplexfarbstoffmischungen,
deren Farbton weitestgehend unabhängig vom pH-Wert des Färbekades ist. Das wird erreicht, indem für 1,0 „Mol“
der neuen Farbstoffmischung 1,0 bis 1,6 Mole des Farbstoffs aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol und

1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methylpyrazolon, 0,1 bis 0,75 Mol des Farbstoffs aus diazotierter

1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfosäure und 2-Naphthol und 0,1 bis 0,5 Mol des Farbstoffs bzw. der
Farbstoffmischung aus diazotiertem 4- und/oder 5-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 2-Naphthol gemeinsam
chromiert wird, wobei bis 50 Mol-% des Farbstoffs auf Pyrazolonbasis durch die entsprechenden Farbstoffe aus
diazotiertem 4-Chlor- oder 5-Nitro-aminophenol ersetzt werden kann.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:**Verfahren zur Herstellung von neuen braunen, wasserlöslichen**

2:1-Chromkomplexfarbstoffmischungen, deren Farbton weitestgehend unabhängig ist vom pH-Wert des Färbekbades durch gemeinsame Chromierung von o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen in Mischung unter Normaldruck und ohne Isolierung eines 1:1-Chromkomplexes, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Herstellung von einem „Mol“ der Farbstoffmischung, d. h. der Menge, die 3 Val Chrom-(III) komplex gebunden enthält, 1,0 bis 1,6 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 1-(4'-Sulfamidphenyl)-3-methylpyrazolon, wobei bis zu 50% der Diazokomponente durch 4-Chlor- oder 5-Nitro-2-aminophenol ersetzt sein kann, 0,2 bis 0,75 Mol des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfosäure gekuppelt auf 2-Naphthol und 0,1 bis 0,5 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 4- oder 5-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 2-Naphthol oder einer Mischung beider Farbstoffe gemeinsam chromiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen braunen, wasserlöslichen

2:1-Chromkomplexfarbstoffmischungen zum Färben von Wolle und Polyamid aber auch Leder, deren Farbton bei unterschiedlichem pH-Wert des Färbekbades eine gute Konstanz zeigt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß das Ziehvermögen von 2:1-Metallkomplexfarbstoffen abhängig ist von der Zahl und von der Art löslich machender Gruppen im Molekül. Dabei ergeben Sulfonamidgruppen ein besseres Ziehvermögen aus neutralen und schwach sauren Bädern als entsprechende Farbstoffe mit Sulfogruppen, die erst bei wesentlich niedrigeren pH-Werten ein ausreichendes Ziehvermögen zeigen. Es ist bekannt, daß das Ziehvermögen im neutralen bis schwach sauren Bereich mit wachsender Zahl der löslich machenden Gruppen abnimmt und, daß diese Abhängigkeit bei Farbstoffen mit Sulfogruppen bereits bei mehr als einer Sulfogruppe im Molekül zu starken Einschränkungen der Anwendbarkeit führt.

Schließlich ist noch bekannt, daß bei der gemeinsamen Chromierung von mehreren o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen zu 2:1-Chromkomplexen die theoretisch möglichen Kombinationen etwa einer statistischen Verteilung entsprechen. Das bedeutet für die gemeinsame Chromierung von zwei verschiedenen o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen, daß drei verschiedene 2:1-Metallkomplexe etwa im Molverhältnis von 1:2:1 entstehen.

Diese Tatsache führt bei solchen 2:1-Metallkomplexfarbstoffen kaum zu anwendungstechnischen Problemen, bei denen die Bestandteile der Mischung entweder eine sehr ähnliche Nuance zeigen (vergl. z. B. DD-PS 15417 und DD-PS 21355) oder ein sehr ähnliches Ziehvermögen, das z. B. durch die gleiche Anzahl Sulfonamidgruppen in jedem Bestandteil der Mischung bedingt ist (vergl. z. B. DD-PS 15405, DD-PS 21158).

Besitzen die Bestandteile der Mischung neben einer unterschiedlichen Nuance, was z. B. bei braunen oder grünen Farbstoffen meist der Fall ist, durch eine unterschiedliche Zahl und/oder Art löslich machender Gruppen im Molekül auch ein unterschiedliches Ziehvermögen, so ist die Nuance einer solchen Mischung abhängig vom pH-Wert des Färbekbades. Farbstoffe bzw. Farbstoffmischungen, die diesen Mangel zeigen, sind z. B. in DD-PS 34048, DE-AS 1 644 356 und CH-PS 376 600 beschrieben. Coloristisch hochwertige Farbstoffe erhält man deshalb in solchen Fällen durch gemeinsame Chromierung zweier unterschiedlicher Farbstoffe nur, wenn beide Ausgangsfarbstoffe je eine Sulfonamidgruppe enthalten (vergl. z. B. DD-PS 21158). Ist diese konstitutionelle Voraussetzung nicht erfüllt, so liefert nur der komplizierte Weg über den 1:1-Chromkomplex einheitliche unsymmetrische Farbstoffe, die besonders wertvoll sind, wenn sie nur eine Sulfogruppe enthalten (vergl. z. B. DD-PS 108318). Da aber die Herstellung von Zwischenprodukten für o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe mit Sulfonamidgruppen ein technisch und ökonomisch aufwendiger Vielstufenprozeß ist, sind solche anwendungstechnisch hochwertigen Farbstoffe mit zwei Sulfonamidgruppen, ebenso wie die unsymmetrischen Farbstoffe mit einer Sulfogruppe, teure, wertintensive Produkte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer brauner, wasserlöslicher 2:1-Chromkomplexfarbstoffmischungen, deren Farbton bei unterschiedlichem pH-Wert des Färbekbades eine gute Konstanz zeigt, aus einfachen Zwischenprodukten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen, die nur zum Teil Sulfonamidgruppen besitzen und deshalb aus gut zugänglichen Zwischenprodukten herstellbar sind, neue wasserlösliche, braune 2:1-Metallkomplexazofarbstoffmischungen zu gewinnen, die dadurch ausgezeichnet sein sollen, daß ihr Farbton eine weitestgehende Konstanz bei unterschiedlichem pH-Wert des Färbekbades zeigt. Diese technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Monoazofarbstoffe aus diazotierter 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfosäure und diazotiertem 4-Nitro- oder 5-Nitro-2-aminophenol oder Mischungen aus diesen diazotierten Aminophenolen gekuppelt auf 2-Naphthol, gemeinsam mit dem Farbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-

methylpyrazolon oder gemeinsam mit Mischungen dieses Farbstoffs mit den Farbstoffen aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol oder 4-Chlor-2-aminophenol gekuppelt auf 1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methylpyrazolon chromiert werden. Dabei ist es wesentlich, daß zur Erreichung brauner Farbtöne und sowohl guter Löslichkeit als auch gutem Ziehvermögen und einer guten Konstanz der Nuance beim Färben unter unterschiedlichen pH-Bedingungen bestimmte Mengenverhältnisse einzuhalten sind. Das Molverhältnis der Farbstoffe auf Basis 2-Naphthol zu den Farbstoffen auf Basis 1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methylpyrazolon muß zwischen 1:1 und 1:4 liegen. Bei den Farbstoffen auf Basis 2-Naphthol soll das Molverhältnis des Farbstoffs aus diazotierter 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalinsulfonsäure zu den Farbstoffen aus den diazotierten Nitroaminophenolen 1:1 bis 3:1 betragen, wobei die diazotierten Nitroaminophenole entweder aus 4-Nitro- oder 5-Nitro-2-aminophenol oder aus beliebigen Mischungen dieser beiden Verbindungen hergestellt werden können. Bei dem Farbstoff auf Basis 1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methylpyrazolon können bis zu 50 Mol-% des diazotierten 4-Nitro-2-aminophenols durch diazotiertes 5-Nitro-2-aminophenol oder auch 4-Chlor-2-aminophenol ersetzt werden, was die Intensität der erfindungsgemäß hergestellten Farbstoffmischung erhöht. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zweckmäßig, alle für den Prozeß erforderlichen Farbstoffe, die die gleiche Kupplungskomponente besitzen, bereits gemeinsam als Mischung zu kuppeln. Weiter ist es sinnvoll, die zur Kupplung mit einer Kupplungskomponente vorgesehenen substituierten Aminophenole ebenfalls gemeinsam zu diazotieren.

Da die diazotierte 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfosäure, die als Chinondiazid handelsüblich ist, eine geringe Kupplungsenergie besitzt, kann sie vorteilhaft als erste Diazoniumverbindung zur Gesamtmenge 2-Naphthol gegeben werden. Nach der Synthese der o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe ist es zweckmäßig, einen der Farbstoffe bzw. eine der Farbstoffmischungen zu isolieren und die Paste zur Suspension der zweiten Mischung bzw. des zweiten Farbstoffs hinzuzufügen. Welcher Farbstoff isoliert wird, hängt von der Zusammensetzung der Mischungen und ihrem Volumen ab und muß von Fall zu Fall entschieden werden. Auf jeden Fall kann dadurch eine wesentliche Reduzierung der Volumina erreicht werden. Die Chromierung der Farbstoffmischungen kann dann nach allen Verfahren, die drucklos arbeiten, erfolgen z. B. bei Temperaturen zwischen 90 und 100°C mittels Chrom-III-salzen in Gegenwart von Salzsäure.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Suspensionen von 0,025 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 2-Naphthol (I), 0,025 Mol des Farbstoffes aus 6-Nitro-4-sulfonaphthochinondiazid gekuppelt auf 2-Naphthol (II) und 0,05 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 4'-Sulfamidophenylmethylpyrazolon (III) werden vereinigt und mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt.

Nach Zugabe von 9 g Salzsäure und 15,2 g eines basischen Chromsulfates mit 25% Cr₂O₃-Gehalt wird auf 95 bis 100°C angewärmt und die Temperatur etwa 3 Stunden gehalten. Während dieser Zeit wird langsam Natronlauge zugegeben, bis zum Schluß ein pH-Wert von etwa 8 erreicht wird.

Durch Zugabe von 240 g Kochsalz wird die Metallkomplexfarbstoffmischung ausgefällt und nach Zugabe von Salzsäure bis pH 6 durch Filtration isoliert.

Sie färbt Wolle und synthetische Polyamidfasern in einem blautichig dunkelbraunen Farbton mit sehr guten Echtheiten aus saurem und neutralem Bade.

Beispiel 2

Werden gemäß Beispiel 1 0,005 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 2-Naphthal (IV) mit 0,015 Mol des Farbstoffes II und 0,08 Mol des Farbstoffes III gemeinsam chromiert, wird ein gelbstichiges Braun erhalten.

Beispiel 3

Werden gemäß Beispiel 1 0,01 Mol des Farbstoffes I, 0,01 Mol des Farbstoffes IV, 0,02 Mol des Farbstoffes II, 0,03 Mol des Farbstoffes III und 0,03 Mol des Farbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol gekuppelt auf 4'-Sulfamidophenylmethylpyrazolon (V) gemeinsam chromiert, wird ein rotstichiges Dunkelbraun erhalten.

Beispiel 4 bis 7

Entsprechend Beispiel 1 lassen sich durch Kombination der Farbstoffe I bis V (Angabe in Molmengen) folgende tabellierten Braunstoffe herstellen:

Beispiel	I	II	III	IV	V	Nuance sauer u. neutral
4	—	0,020	0,060	0,010	0,010	rotstichig braun "
5	—	0,013	0,080	0,007	—	gelbbraun "
6	0,006	0,014	0,080	—	—	gelbbraun "
7	0,010	0,030	0,040	0,010	0,010	schwarzbraun "

Beispiel 8 bis 10

Wird in den Beispielen 3, 4 und 7 der Monoazofarbstoff V durch die gleiche Menge des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol gekuppelt auf 4'-Sulfamidophenylmethylpyrazolon (VI) ersetzt, werden Farbstoffmischungen mit ähnlicher Nuance und vergleichbaren Echtheiten erhalten.