



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 45/06
C 09 B 45/10



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

(11)

630 400

(21) Gesuchsnummer: 12851/77

(22) Anmeldungsdatum: 21.10.1977

(30) Priorität(en): 25.10.1976 LU 76061

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

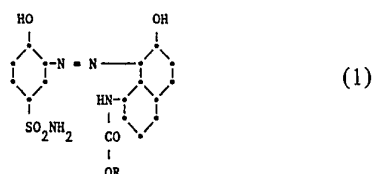
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

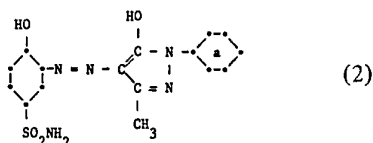
(72) Erfinder:
Dr. Fabio Beffa, Riehen
Dr. Gerhard Back, Lörrach (DE)
Hans Ulrich Schütz, Basel

(54) Ein neues Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexfarbstoffen.

(57) Es werden Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffe hergestellt, die pro Metallatom je ein Molekül der Azoverbindungen der Formel



und

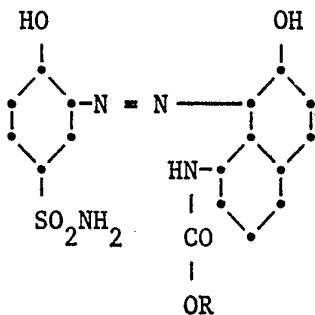


Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Metallkomplexe eignen sich vor allem zum Färben stickstoffhaltiger Materialien, wie Seide, Leder und insbesondere Wolle, sowie auch für synthetische Fasern aus Polyamiden oder Polyurethanen. Sie sind vor allem zum Färben aus schwach alkalischem, neutralem oder schwach saurem Bad geeignet, und die erhaltenen Färbungen sind gleichmässig und haben gute Echtheiten.

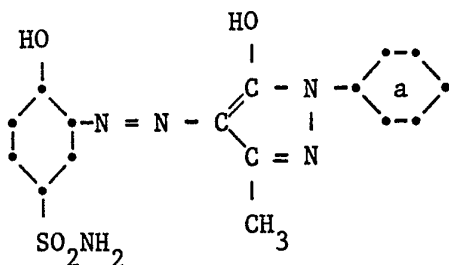
gebunden enthalten, worin R Methyl oder Äthyl ist und der Phenylring a unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Chloratomen substituiert ist und deren Mischungen mit den symmetrischen 1:2-Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffen der Azoverbindungen der Formeln (1) und (2), indem man Azoverbindungen der Formeln (1) und (2) mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel umsetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffen, die pro Metallatom je ein Molekül der Azoverbindungen der Formel



und



gebunden enthalten, worin R Methyl oder Äthyl ist und der Phenylring a unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Chloratomen substituiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch der Azoverbindungen der Formeln (1) und (2) mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel umsetzt.

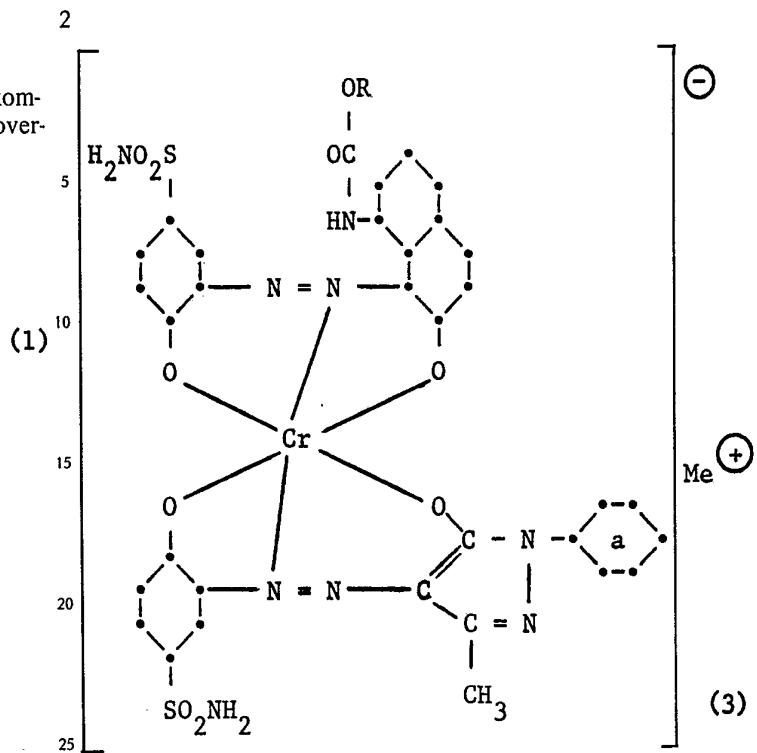
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein kobaltabgebendes Mittel verwendet

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von Verbindungen der Formel (1) ausgeht, worin R Methyl ist.

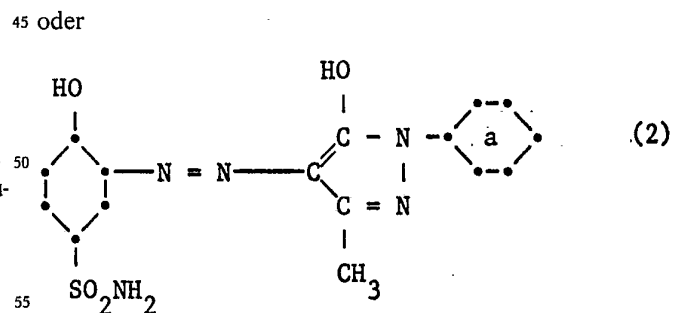
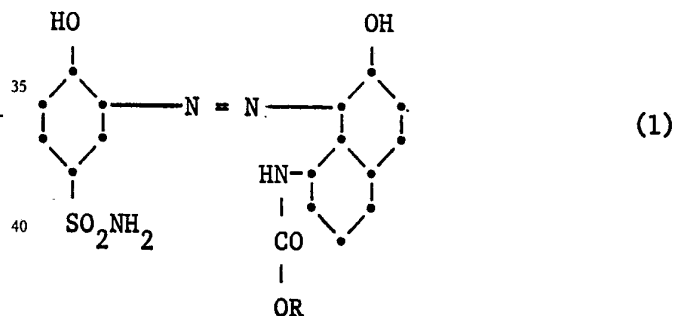
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Verbindung der Formel (2) ausgeht, worin der Ring a einen Chlorphenylrest bedeutet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von Verbindungen der Formel (2) ausgeht, worin der Ring a den m-Chlorphenylrest bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung von 1:2-Chromkomplexfarbstoffen der Formel



(2) worin R Methyl oder Äthyl ist und der Phenylring a unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Chloratomen substituiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst den 1:1-Chromkomplex des Farbstoffes der Formel



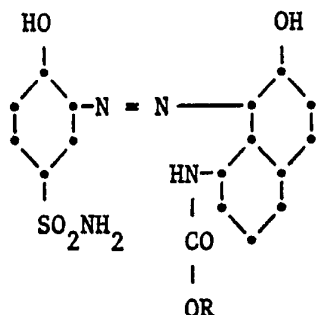
herstellt und diesen anschliessend mit dem Farbstoff der Formel (2) oder (1) zum 1:2-Chromkomplex der Formel (3) umsetzt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Verbindung der Formel (1) ausgeht, worin R Methyl ist.

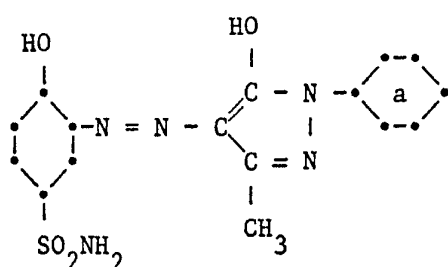
8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Verbindung der Formel (2) ausgeht, worin der Ring a einen Chlorphenylrest bedeutet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man von Verbindungen der Formel (2) ausgeht, worin der Ring a den m-Chlorphenylrest bedeutet.

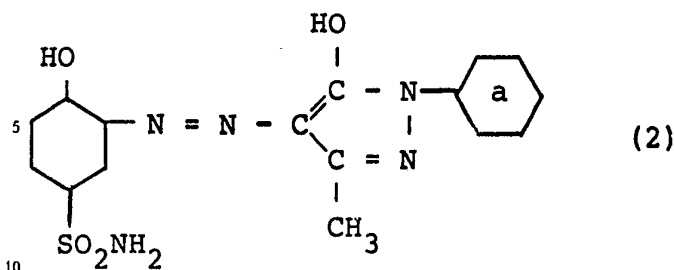
10. Verfahren zur Herstellung von Mischungen von unsymmetrischen und symmetrischen Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffe, worin das Metallatom der unsymmetrischen Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffe je ein Molekül der Azoverbindungen der Formeln



und



gebunden enthält, worin R Methyl oder Äthyl ist und der Phenylring a unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Chloratomen substituiert ist, und worin das Metallatom der symmetrischen 1:2-Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffe je zwei Moleküle der Azoverbindung der Formel (1) oder (2) gebunden enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azoverbindungen der Formeln (1) und (2) in geeignetem Mengenverhältnis mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel umsetzt.

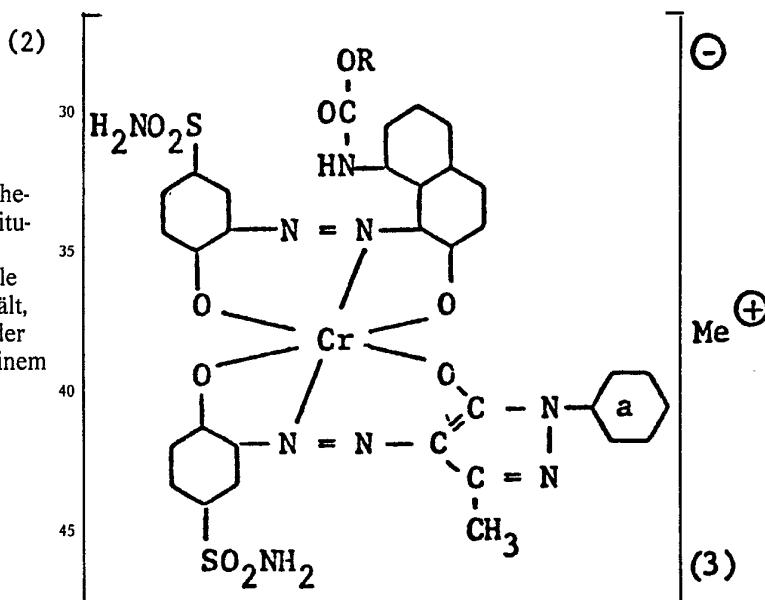


gebunden enthalten, worin R Methyl oder Äthyl ist und der Phenylring a unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Chloratomen substituiert ist und deren Mischungen mit den symmetrischen 1:2-Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffen der Azoverbindungen der Formeln (1) und (2).

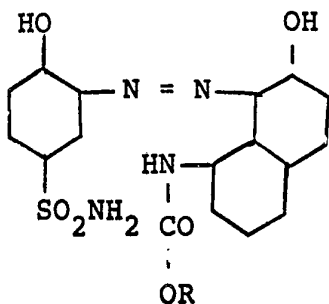
Das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch der Azoverbindungen der Formel (1) und (2) mit einem chrom- oder vorzugsweise kobaltabgebenden Mittel umsetzt.

Durch geeignete Wahl des Mengenverhältnisses der zur Metallisierung eingesetzten Farbstoffe der Formeln (1) und (2) lässt sich die Zusammensetzung der Mischung variieren. Vorzugsweise werden äquimolare Mengen eingesetzt.

Rein asymmetrische Chromkomplexe, welche der Formel



Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Chromkomplexfarbstoffen, die pro Metallatom je ein Molekül der Azoverbindungen der Formel



und

entsprechen, worin R und a dasselbe wie in Formeln (1) und (2) bedeuten und Me⁺ ein Kation ist, werden erhalten, indem man zuerst den 1:1-Chromkomplex des Farbstoffes der Formel (1) oder (2) herstellt und diesen mit dem Farbstoff der Formel (2) oder (1) zum 1:2-Chromkomplex umsetzt. Diese stellen eine bevorzugte Gruppe der nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Farbstoffe dar.

Vorzugsweise verwendet man Azoverbindungen der Formel (1), worin R Methyl ist und solche der Formel (2), worin der Ring a ein Chlorphenylrest, insbesondere der m-Chlorphenylrest ist.

Die Metallisierung wird nach den üblichen Verfahren durchgeführt, z. B. mit Kobaltsulfat oder -acetat oder mit Natriumchromsalicylat in schwach alkalischer Lösung. Im Falle der Farbstoffe der Formel (3) wird vorzugsweise zuerst in saurer Lösung der 1:1-Chromkomplex der Azoverbindung der Formel (1) hergestellt, und dieser anschliessend in neutralem bis schwach alkalischem Medium mit der Azoverbindung der Formel (2) umgesetzt. Vorzugsweise arbeitet man hierbei nach

dem in der DOS 2 363 635 angegebenen Verfahren in organischen Lösungsmitteln wie z. B. n-Butanol.

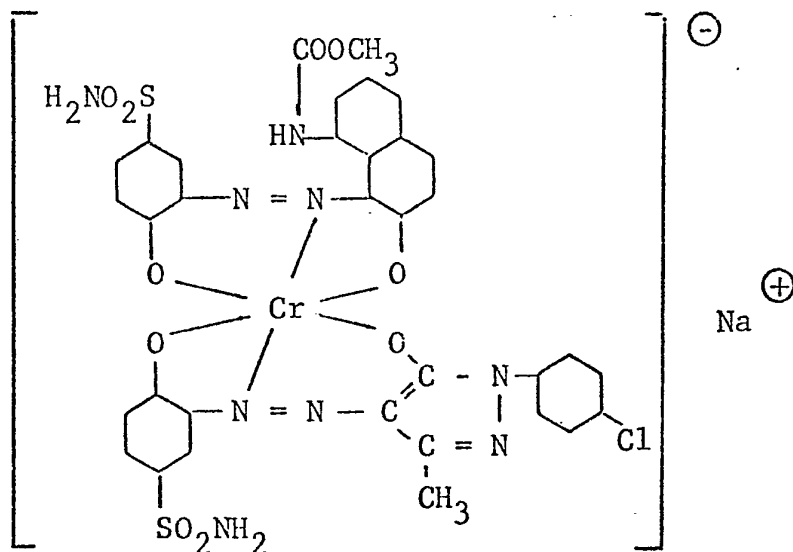
Die nach dem obigen Verfahren erhältlichen neuen Metallkomplexe werden vorteilhaft in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali-, vor allem Natrium- oder Lithiumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze von organischen Aminen mit positiv geladenem Stickstoffatom isoliert und eignen sich zum Färben und Bedrucken verschiedener Stoffe, vor allem aber zum Färben stickstoffhaltiger Materialien, wie Seide, Leder und insbesondere Wolle, sowie auch für synthetische Fasern aus Polyamiden oder Polyurethanen. Sie sind vor allem zum Färben aus schwach alkalischem, neutralem oder schwach saurem, z. B. essigsaurem Bade geeignet. Die so erhaltenen Färbungen sind gleichmässig und haben eine gute Licht-, Wasch-, Wasser-,

Heisswasser-, Walk-, Dekatur- und Carbonisierbarkeit.

Ähnliche Farbstoffe wie die erfindungsgemässen Farbstoffe werden in den Schweizer Patentschriften 294 247, 294 250 und 294 252 beschrieben und betreffen asymmetrische 1:2-Chromkomplexfarbstoffe, die sich von den erfindungsgemässen Farbstoffen in charakteristischer Weise dadurch unterscheiden, dass entweder eine der beiden 2-Hydroxyanilin-Diazokomponenten in 5-Position durch Methylsulfonyl substituiert ist, oder die Naphthol-(7)-Kupplungskomponente in 1-Position durch Acetylamino substituiert ist.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

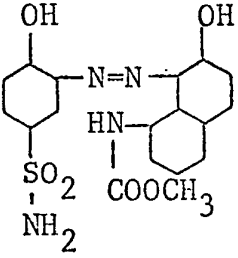
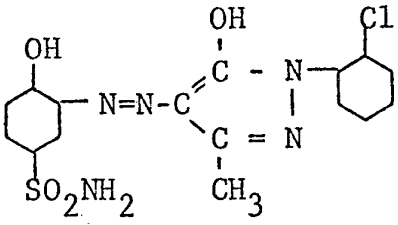
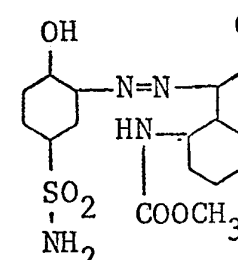
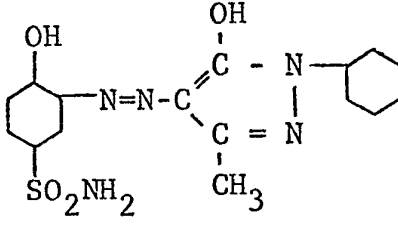
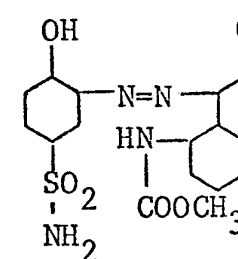
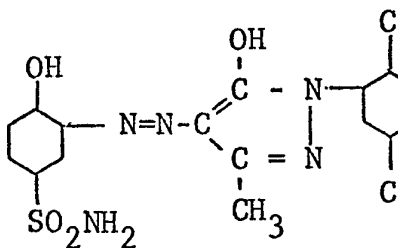
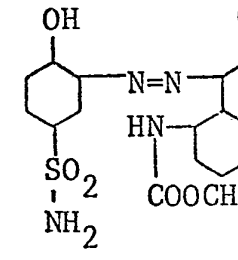
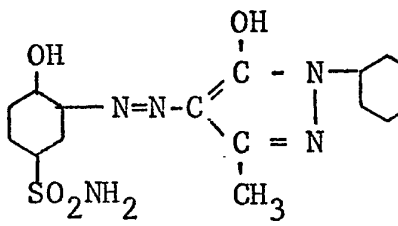
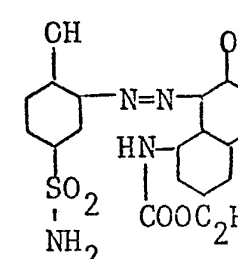
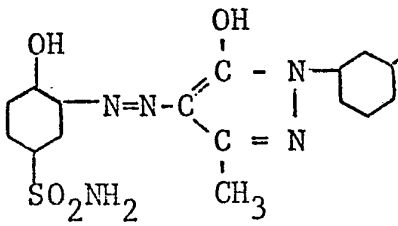


41,6 Teile des Monazofarbstoffs aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Carbomethoxyamino-7-hydroxynaphthalin werden in Form einer feuchten Paste in 400 Volumenteilen n-Butanol und 28 Teilen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 bis 3 Stunden bei 105 bis 117° gerührt, wobei das entstehende Wasser azeotropisch abgetrennt wird. Dann lässt man auf 50° abkühlen. Nach Zugabe von 40,75 Teilen des Monazofarbstoffs aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und 12,5 bis 13 Volumenteilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung (tropfenweise) wird das Reaktionsgemisch nochmals 1 bis 2 Stunden bei 110 bis 117° unter azeotroper Abschei-

dung des Reaktionswassers gerührt. Nach beendeter Umsetzung zum Mischkomplex wird von anorganischen Salzen klärfiltriert und eingedampft. Der salzarme leicht wasserlösliche Komplex färbt Wolle oder Polyamidfasern aus neutralem bis schwachsaurem Bade in braunen Tönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Verwendet man anstelle der im Beispiel 1 verwendeten Farbstoffe äquimolekulare Mengen der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe, so erhält man weitere braune Mischkomplexfarbstoffe, die auf Wolle und Polyamid Färbungen mit ähnlich guten Echtheiten ergeben.

Tabelle

No.	Monoazofarbstoff 1	Monoazofarbstoff 2
1		
2		
3		
4		
5		

No.	Monoazofarbstoff 1	Monoazofarbstoff 2
6		
7		

30

Beispiel 2

41,6 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Carbomethoxyamino-7-hydroxynaphthalin sowie 40,75 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-(3'-chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon werden in 1500 Volumenteilen Wasser mit einer in Gegenwart von 28,2 Teilen Seignetessalz mittels Natriumhydroxyd schwach alkalisch gestellten Kobaltsulfatlösung, entsprechend 7,67 Teile Kobalt, so lange bei 80 bis 90° gerührt, bis die Ausgangsfarbstoffe verschwunden sind.

Nach beendeter Komplexbildung wird der kobalthaltige Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt und filtriert. Nach dem Trocknen stellt das Reaktionsprodukt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Wolle sowie Polyamidfasern aus neutralem bis schwach saurem Bade in sehr echten braunen Tönen färbt.

Verwendet man anstelle der im Beispiel 2 verwendeten Farbstoffe 43,1 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Carboäthoxyamino-7-hydroxynaphthalin und 37,3 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, so erhält man ein Produkt, das ähnliche Eigenschaften wie der oben beschriebene Kobaltkomplex besitzt.

Beispiel 3

43,1 Teile des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Carboäthoxyamino-7-hydroxynaphthalin sowie 37,3 Teile des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden in 1500 Volumenteilen Wasser verrührt und nach Zugabe von 325 Volumenteilen einer Lösung von chromsalicylsaurem Natrium (entsprechend 6,75 Teilen Chrom) so lange am Rückfluss

gekocht, bis die Ausgangsfarbstoffe verschwunden sind. Nach beendeter Chromierung wird der chromhaltige Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt und filtriert. Nach dem Trocknen stellt er eine braunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Wolle sowie Polyamidfasern aus neutralem bis schwach saurem Bade in sehr echten braunen Tönen färbt.

Verwendet man anstelle der im Beispiel 3 verwendeten Farbstoffe 41,6 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-Carbomethoxyamino-7-hydroxynaphthalin und 40,75 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid und 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, so erhält man ein Produkt, das ähnliche Eigenschaften wie der oben beschriebene Chromkomplex besitzt.

Färbevorschrift für Wolle

100 Teile Wollstrickgarn werden bei 50° in ein Färbebad eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 2 Teile Farbstoff des Tabellenbeispiels 2 und 4 Teile Ammoniumsulfat enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während weiteren 45 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Darauf wird das braun gefärbte Garn herausgenommen, mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet.

Färbevorschrift für Polyamid

100 Teile Gewebe aus texturiertem Polyamid (Nylon-6,6) werden bei 40 bis 50° in ein Färbebad eingebracht, das auf 4000 Teile Wasser 2 Teile des in Beispiel 1 genannten Farbstoffes und 3 Teile Ammoniumsulfat enthält. Das Färbebad wird innert 45 Minuten zum Sieden erhitzt und weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Darauf wird das braun gefärbte Material herausgenommen und mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet.