



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 41/00
C 09 B 29/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **643 867**

⑫① Gesuchsnummer: 9825/79

⑫② Anmeldungsdatum: 01.11.1979

⑫③ Priorität(en): 02.11.1978 DE 2847532

⑫④ Patent erteilt: 29.06.1984

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.06.1984

⑫⑥ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑫⑦ Erfinder:
Klaus Böckmann, Köln 80 (DE)

⑫⑧ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫⑨ **Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.**

⑫⑩ Bei der Herstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung von Diazoverbindungen auf Amino-hydroxynaphthalinsulfonsäuren im sauren Medium verwendet man als Kupplungsbeschleuniger ein Reaktionsprodukt aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure bzw. dessen Salz.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung von Diazoverbindungen auf Aminohydroxynaphthalinsulfonsäuren oder Amino-naphthalinsulfonsäuren im sauren Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplung in Gegenwart eines Reaktionsproduktes aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure bzw. dessen Salz als Kupplungsbeschleuniger durchführt.

2. Verfahren gemäss dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplung in Gegenwart eines Reaktionsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, aus Ditolylethersulfonsäure und Formaldehyd, aus Diphenylethersulfonsäure und Formaldehyd, aus Diphenylsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Terphenylsulfonsäure und Formaldehyd, wobei die genannten sulfongruppenhaltigen Reaktionsprodukte auch als wasserlösliche Salze vorliegen können, durchführt.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Reaktionsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd verwendet, die durch Reaktion von 0,5–1,5 M einer aromatischen Verbindung mit 0,5–3 M Schwefelsäure und Kondensation mit 0,4–2 M Formaldehyd hergestellt worden sind.

4. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplung in Gegenwart von 0,1 g–30 g, vorzugsweise 0,5 g–2 g des Reaktionsproduktes aus Formaldehyd und der aromatischen Sulfonsäure pro 100 ml Kupplungsvolumen durchführt.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1–4 zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung von Diazoverbindungen auf Aminohydroxy-naphthalinsulfonsäuren im sauren Medium.

6. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1–4 zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung von Diazoverbindungen auf Amino-naphthalinsulfonsäuren im sauren Medium.

Die Umsetzung von diazotierten aromatischen Aminen mit kupplungsfähigen Komponenten zu Azoverbindungen erfolgt häufig in Gegenwart von Kupplungsbeschleunigern wie Pyridin und seine Homologen, Formamid, Dimethylformamid, Harnstoff und Thioharnstoff.

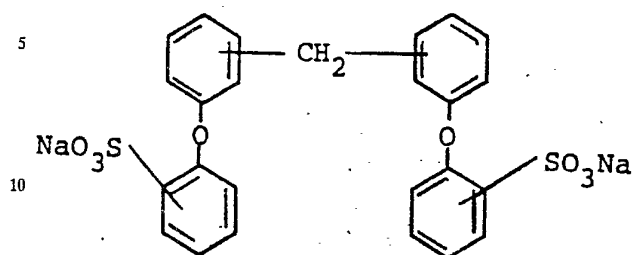
Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung von Diazoverbindungen auf Aminohydroxy-naphthalinsulfonsäuren oder Amino-naphthalinsulfonsäuren ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplung in Gegenwart eines Reaktionsproduktes aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure bzw. dessen Salz als Kupplungsbeschleuniger durchführt.

Erfindungsgemäss verwendbare Kupplungsbeschleuniger sind beispielsweise:

Reaktionsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, aus Ditolylethersulfonsäure und Formaldehyd, aus Diphenylethersulfonsäure und Formaldehyd, aus Diphenylsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Terphenylsulfonsäure und Formaldehyd, wobei die genannten sulfongruppenhaltigen Reaktionsprodukte auch als wasserlösliche Salze insbesondere Alkalisalze speziell Natriumsalze vorliegen können.

Vorzugsweise werden solche Reaktionsprodukte eingesetzt, die in bekannter Weise durch Reaktion von 0,5–1,5 M einer aromatischen Verbindung wie beispielsweise Naphthalin, Ditolylder, Diphenylether, Diphenyl oder Terphenyl mit 0,5–3 M Schwefelsäure und Kondensation mit 0,4–2 M Formaldehyd hergestellt worden sind.

Besonders bevorzugte Verwendung finden



sowie das Natriumsalz der 1,1'-Naphthylmethansulfonsäure.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren führt man die Kupplung bevorzugt in Gegenwart von 0,1 g bis 30 g bis 2 g des Reaktionsproduktes aus Formaldehyd und der aromatischen Sulfonsäure pro 100 ml Kupplungsvolumen durch.

Durch Mitverwendung weiterer Kupplungsbeschleuniger wie Pyridin, Formamid, Harnstoff oder Thioharnstoff lässt sich der erfindungsgemässe Kupplungsbeschleuniger teilweise ersetzen, wobei die eingesetzten Mengen an Kupplungsbeschleunigern im Vergleich zur alleinigen Verwendung der Einzelkomponenten bei vergleichbar guten Kupplungsergebnissen deutlich vermindert werden können.

Als Amino-hydroxynaphthalinsulfonsäuren seien beispielhaft genannt:

2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure,
2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure,
1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-4,6-disulfonsäure.

Als Amino-naphthalinsulfonsäuren seien beispielhaft genannt:

1-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure,
1-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure.

Die nach dem neuen Verfahren erzielbaren Farbstoffausbeuten sind vielfach höher als bei herkömmlichen Verfahren.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass nur geringe Mengen an Kupplungsbeschleunigern eingesetzt werden müssen und dadurch die Abwasserbelastung durch Kohlenstoffverbindungen gering gehalten werden kann. Gegenüber der Verwendung von N-haltigen Kupplungsbeschleunigern haben die gemäss dieser Erfindung einsetzbaren Beschleuniger den Vorteil, dass die erhaltenen Farbstoffe beim Trocknen nicht durch NH_3 -Abspaltung aus Resten der N-haltigen Verbindungen unter Umständen etwa durch Zersetzung von Reaktivgruppen geschädigt werden können oder durch die Reste nach dem Trocknen hygroscopisch sind und verklumpen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann so durchgeführt werden, dass die Reaktionsprodukte aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure vor, während oder nach der Diazotierung in wässriger Lösung oder aber auch dem Kupplungsgemisch zugesetzt werden.

Die Mitverwendung von lösungsvermittelnden Stoffen wie Glycole, Diglykole und deren Halbether sowie Polyglykole oder Naphthalinsulfonsäuren zur Stabilisierung der Diazoverbindungen ist möglich.

Beispiel 1

In einer Lösung von 48,7 g des Kondensationsproduktes, das durch Umsetzung von 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure (Natriumsalz) mit 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin in äquimolarem Verhältnis in wässrigem schwach alkalischen Medium erhalten wird, in 1000 ml Wasser werden bei einem pH-Wert von 7,5 10 g Natriumnitrit gelöst. Diese Lösung läuft unter Eiskühlung in 650 ml 3%ige Salzsäure. Nach ½stündigem Rühren werden der Nitritüberschuss zerstört, 10 g Kondensationsprodukt aus Naph-

thalinsulfonsäure und Formaldehyd (Natriumsalz), (erhalten durch Sulfieren von 1 M Naphthalin mit 1,43 M Schwefelsäure und Kondensieren mit 0,65 M Formaldehyd und anschließende Neutralisation mit Natronlauge) und 16 g Natriumacetat, wasserfrei zugesetzt.

Die so erhaltene Diazoniumssuspension läuft nun zu 300 ml einer wässrigen Lösung, die 35,7 g 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure als Natriumsalz und 12 g Natriumacetat, wasserfrei enthält (pH-Wert 6). Nach mehrstündigem Rühren bei pH-Wert 4,0–4,5 und Raumtemperatur ist die Kupplung beendet. Der in sehr guter Ausbeute entstandene Farbstoff wird abfiltriert, Neben- und Zersetzungsprodukte bleiben im wässrigen Ablauf.

Der Farbstoff, in üblicher Weise gefärbt, gibt rote Färbungen auf Wolle.

Beispiel 2

59,7 g des Kondensationsproduktes, das man durch Umsetzung von 1,3-Diamino-benzol-4-sulfonsäure und 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin in molarem Verhältnis in wässrigem Medium unter Zusatz säurebindender Mittel erhält, werden als Na-Salz in ca. 600 ml Wasser gelöst und wie in Beispiel 1 in die Diazonium-Verbindung überführt. Nach 1stündigem Rühren wird der Nitritüberschuss entfernt.

In diese Suspension läuft bei Raumtemperatur eine Lösung von 46,2 g 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure als Dinatriumsalz und 30 g Kondensationsprodukt Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd (Natriumsalz) (erhalten durch Sulfieren von 1 M Naphthalin mit 1,43 M Schwefelsäure und Kondensieren mit 0,65 M Formaldehyd und anschließende Neutralisation mit Natronlauge) in ca. 200 ml Wasser. Durch Zulauf von 300 ml 20%iger wässriger Natriumacetatlösung während 2 Stunden wird ein pH-Wert von 4 eingestellt. Zu diesem Umsetzungsprodukt wird bei 20–23°C eine wässrige Suspension der Diazoniumverbindung hinzugefügt, die durch Umsetzung von 40,3 g 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure mit 11 g Natriumnitrit in salzsaurem Medium in einem Gesamtvolumen von 500 ml bei 0°C erhalten wird. Mit 90–100 ml 20%iger wässriger Sodalösung wird ein pH-Wert von 4,5 eingestellt. Nach 1stündigem Rühren kann der entstandene Disazofarbstoff durch Zugabe von 20–25% des Endvolumens Natriumchlorid in guter Ausbeute abgeschieden werden.

Eine wässrige Lösung dieses Farbstoffs unter Zusatz von säurebindenden Mitteln kann auf Baumwollprobe appliziert werden. Nach dem Thermofixieren in bekannter Weise werden waschechte blau-schwarze Färbungen erhalten.

Ein ähnlich gutes Ergebnis bei der Farbstoffherstellung wird erhalten, wenn man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Kondensationsprodukt Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd und 65 g Harnstoff oder Formamid dem Kupplungsansatz hinzufügt.

Beispiel 3

59,3 g 1-Amino-4-nitrobenzol-2-carbonsäure werden als Natriumsalz in ca. 600 ml Wasser bei 85°C gelöst. Dieser Lösung werden 10 g des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Natriumsalz (erhalten durch Sulfieren von 1 M Naphthalin mit 1,43 M Schwefelsäure und Kondensieren mit 0,65 M Formaldehyd und anschließende Neutralisation mit Natronlauge), 5 g Naphthalindisulfonsäure-1,5 (Armstrong-Säure) und 94 ml 36%iger Salzsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Rühren wird die Anschlammung durch Zugabe von 76,6 ml einer 30%igen wässrigen Natriumnitritlösung bei 30–35°C diazotiert.

Zu dieser auf 0°C abgekühlten und von überschüssiger salpetriger Säure befreiten Suspension läuft eine ca. 40°C warme Lösung von 69,3 g 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure als Natriumsalz in 600 ml Wasser, der 10 g des o.g. Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsproduktes hinzugefügt wurden. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der in ca. 80%ige Ausbeute entstandene Monoazofarbstoff abfiltriert.

Der erhaltene Monoazofarbstoff kann u. a. zur Herstellung des nachstehend beschriebenen metallisierbaren Trisazofarbstoffs verwendet werden.

26,5 g 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl werden in wässrig salzsaurem Medium mit Natriumnitrit in bekannter Weise in die Bisdiazoniumverbindung überführt. Es werden 600 ml einer hellgelben, klaren Lösung erhalten.

47,6 g des o. a. Monoazofarbstoffs werden mit 60 g Natriumcarbonat in 300 ml Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht. Diese Lösung läuft zu der kalten Bisdiazoniumlösung. Es bildet sich ein dunkler Niederschlag. Dann werden 400 ml einer wässrigen Lösung hinzugefügt, die 26 g 2-Hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure als Natriumsalz enthält. Mit Natronlauge wird ein pH-Wert von 11–12 eingestellt.

Nach mehrstündigem Rühren ist die Kupplung beendet. Aus der erhaltenen Lösung kann der entstandene Trisazofarbstoff durch Zugabe von ca. 6% des Volumens Natriumchlorid abgeschieden und abfiltriert werden.

Der Farbstoff liefert auf Cellulosematerial blaue Färbungen, deren Licht und Waschechtheiten durch Nachbehandlung mit Kupfersalzlösungen erhöht werden kann.