



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 45/16

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**PATENT** A5

11

**626 112**



21 Gesuchsnummer: 1251/77

22 Anmeldungsdatum: 02.02.1977

30 Priorität(en): 07.02.1976 DE 2604799

24 Patent erteilt: 30.10.1981

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 30.10.1981

73 Inhaber:  
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80  
(DE)

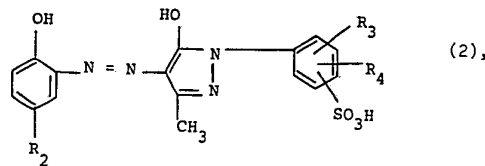
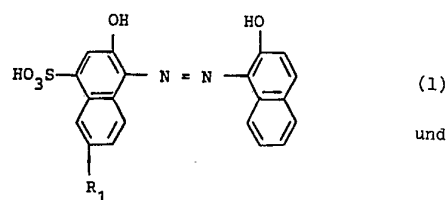
72 Erfinder:  
Dr. Hermann Fuchs, Kelkheim/Taunus (DE)  
Klaus Filzinger, Hofheim/Taunus (DE)

74 Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

**54 Verfahren zur Herstellung von neuen 1:2-Chrom-Mischkomplexfarbstoffen.**

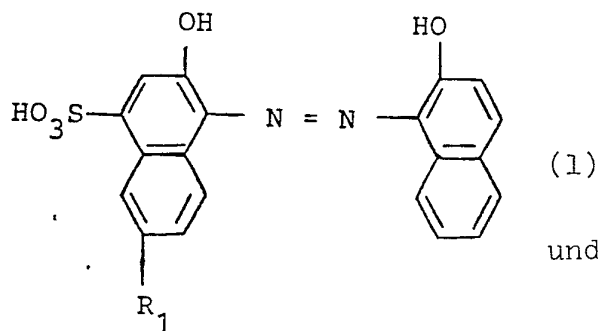
57 Neue braune 1:2-Chrom-Mischkomplexfarbstoffe werden von Farbstoffen der Formeln 1 und 2 hergestellt. Die Substituenten in den Formeln haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung. Die Gemische aus den metallfreien Ausgangsstoffen der Formeln 1 und 2 werden bei einer Temperatur von 95 bis 145°C und bei einem pH-Wert von 4 bis 7 mit Chromierungsmitteln behandelt.

Die erhaltenen Farbstoffe ergeben auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasern Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

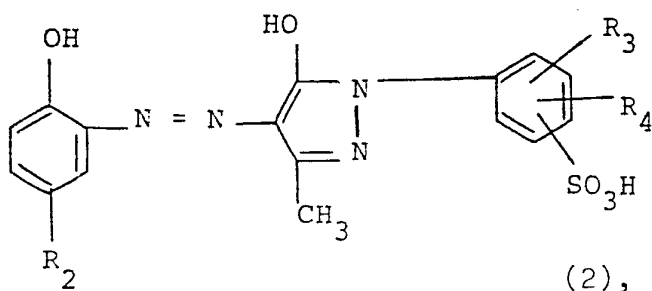


## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 1:2-Chrom-Mischkomplexfarbstoffen von Farbstoffen der Formeln 1 und 2



und



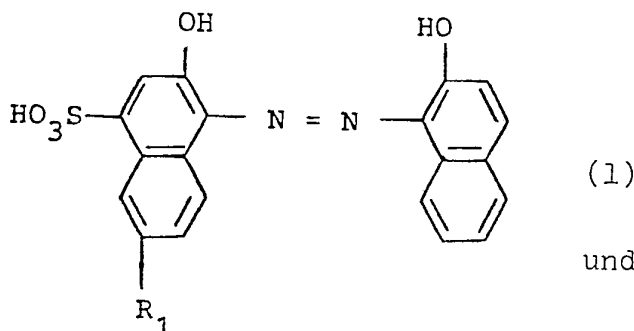
in welchem R<sub>1</sub> Wasserstoff oder die Nitrogruppe, R<sub>2</sub> eine niedere Alkylgruppe, Chlor, die Nitrogruppe oder eine niedere Alkoxygruppe, R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor, eine niedere Alkyl- oder eine niedere Alkoxygruppe und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Chlor bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische aus den metallfreien Ausgangsfarbstoffen der Formeln 1 und 2 mit Chromierungsmitteln bei einer Temperatur zwischen 95 und 145 °C und bei einem pH-Wert zwischen 4 und 7 behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsfarbstoffe der Formeln 1 und 2 im Molverhältnis von 1:0,8 bis 1:2,7 einsetzt.

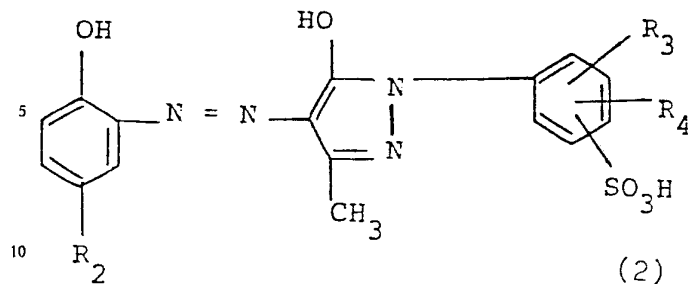
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsfarbstoffe der Formeln 1 und 2 im Molverhältnis von 1:1,9 bis 1:2,2 einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischkomplexe herstellt, in denen das molare Verhältnis von 1:2-Chromkomplexen der Farbstoffe 1/1, 1/2 und 2/2 zwischen 33:45:22 und 9:18:73 liegt.

Neue, wertvolle braune 1:2-Chrom-Mischkomplexfarbstoffe von Monoazofarbstoffen der Formeln 1 und 2



und



und deren Mischungen werden hergestellt.

In den Formeln 1 und 2 bedeuten R<sub>1</sub> Wasserstoff oder die Nitrogruppe, R<sub>2</sub> eine niedere Alkylgruppe, wie Methyl- oder Äthyl-, insbesondere Methylgruppe, Chlor oder die Nitrogruppe oder eine niedere Alkoxygruppe, wie Methoxy- oder Äthoxygruppe, R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor oder niedere Alkyl- oder niedere Alkoxygruppe, wie Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe, hiervon bevorzugt die Methylgruppe, und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Chlor.

Die neuen Farbstoffe liegen bevorzugt in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vor.

Die neuen 1:2-Chrom-Mischkomplexfarbstoffe werden in erfindungsgemäßer Weise dadurch hergestellt, dass man Gemische aus den bekannten metallfreien Ausgangsfarbstoffen der Formeln 1 und 2, im allgemeinen im Molverhältnis von 1:0,8 bis 1:2,7, bevorzugt 1:1,7 bis 1:2,5, insbesondere 1:1,9 bis 1:2,2, mit Chromierungsmitteln bei einer Temperatur zwischen 95 und 145 °C, bevorzugt zwischen 105 und 125 °C, und bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 7,0, vorzugsweise zwischen 4,5 und 6,5, behandelt.

In den erfindungsgemäß erhältlichen Chrom-Mischkomplexfarbstoffen liegen die einzelnen 1:2-Cr-Farbstoffe aus 1, aus 1 und 2 sowie aus 2 beispielsweise im Verhältnis von 33:45:22 bis 9:18:73, bevorzugt im Verhältnis von 16:30:54 bis 10:20:70, insbesondere von 13:26:61 bis 11:23:66 Molprozent vor.

Die Farbstoffe der Formeln 1 und 2 können in bekannter Weise durch Diazotierung und Kuppeln ihrer Diazo- und Kupplungskomponenten erhalten werden. Diese Farbstoffe können nach ihrer Synthese direkt ohne Zwischenisolierung zur Herstellung der Farbstoffe eingesetzt werden, so dass die neuen Mischkomplexfarbstoffe in bevorzugter Weise durch Chromierung gemäß den oben angegebenen Verfahrensbedingungen der nach der Synthese im entsprechenden Verhältnis miteinander vermischten Farbstoffsyntheselösungen oder -suspensionen der Formeln 1 und 2, d. h. ohne Zwischenabscheidung und Zwischenisolierung der Farbstoffe 1 und 2 aus dem Kupplungsansatz, erhalten werden.

Die Metallisierung erfolgt bevorzugt in wässrigem Medium und kann hier sowohl in einem offenen Gefäß als auch in einem geschlossenen Gefäß unter Druck vorgenommen werden. Als Chromierungsmittel kommen Chromsalze von anorganischen oder organischen Säuren in Betracht, wie beispielsweise Chrom(III)-carbonat, Kalium-chromsulfat, Chrom(III)-acetat und Chrom(III)-sulfat. Die Chromierung kann in Abwesenheit säurebindender Mittel, wie Salzen, Oxyden oder Hydroxyden von Alkalimetallen oder von alkalisch wirkenden Salzen dieser Alkalimetalle, wie Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxyd, erfolgen.

Die so hergestellten Chromkomplexfarbstoffe lassen sich aus ihren Herstellungslösungen durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung isolieren.

Die neuen Chrommischkomplexazofarbstoffe können zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasern verwendet werden, wie beispielsweise von Wolle, Seide und Poly-

amiden von  $\epsilon$ -Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure oder von  $\omega$ -Aminoundecylsäure. Besonders vorteilhaft lassen sie sich zum Färben der genannten Fasern in Mischung mit anderen hydrophoben Faserarten, wie beispielsweise von Wolle in Mischungen aus Wolle und Polyesterfasern, mit vorzüglicher Reservierung des hydrophoben Faseranteils verwenden.

Die Farbstoffe kommen bevorzugt in Form ihrer Alkalisalze, wie der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, zur Anwendung. Sie können aber auch in Mischung mit anderen 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexfarbstoffen, die eine oder zwei Sulfonsäuregruppen pro Farbstoffmolekül enthalten, zum Färben eingesetzt werden. Das Färben erfolgt in bekannter und in der für Metallkomplexfarbstoffe üblichen Weise. Bevorzugt färbt man aus saurem bis neutralem Bad, vorzugsweise im pH-Bereich von 4,0 bis 6,5 und bei einer Temperatur zwischen 90 und 105 °C; hierbei setzt man die üblichen Färbemittel, wie beispielsweise Fettamin- oder Fettalkohol-Oxäthylierungsprodukte, und übliche Puffersubstanzen, wie Natriumphosphat, Natriumacetat, Natriumformiat, gegebenenfalls in Mischung mit den entsprechenden Säuren, zur Stabilisierung des FärbepH-Wertes zu. Beispielsweise kann durch Zusatz einer Säure, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, oder auch einer Mineralsäure zum Färbebad, welches Alkalisalze der Ameisensäure, der Essigsäure oder anderer organischer Säuren enthält, ein pH-Wert des Färbebades eingestellt werden, der je nach eingesetzter Farbstoffkonzentration und erwünschter Farbtiefe auf der Faser die optimale Bedingung darstellt.

Zum lokalen Färben durch Bedrucken verwendet man Druckpasten, die die üblichen Verdickungsmittel und Druckereihilfsmittel sowie ein Salz einer schwachen Base und einer starken Mineralsäure oder einer organischen Säure, beispielsweise Ammoniumsulfat oder Ammoniumtartrat, enthalten. Die bedruckten Gewebe werden getrocknet und kurze Zeit mit Heissluft oder Dampf behandelt.

Man erhält auf diese Weise mit den erfindungsgemäss erhältlichen Farbstoffen auf natürlichen und synthetischen Polyamidfasern rotbraune bis dunkelbraune Farbtöne mit guten bis sehr guten Nassechtheitseigenschaften, wie beispielsweise Waschechtheiten bei Wäschern von 20 bis 60 °C, wie beispielsweise 40 und 60 °C nach DIN 54010 und 54014, alkalischer und saurer Walkechtheit, Wasserechtheit (schwer), alkalische und saure Schweissechtheit, Pottingechtheit, Chlorbadwasser-echtheit, Peroxydbleichechtheit, Heisswasser-, Dampf-, Formaldehyd- und Überfärbecchtheit, Echtheit gegen saures Chlorieren der Wolle, mit guter Lösungsmittel-, Karbonisierungs- und Dekaturechtheit sowie mit vorzüglichen Lichtecheitseigenschaften in der Xenotest- und Tagesbelichtung.

Die neuen Mischchromierungsfarbstoffe zeichnen sich weiterhin durch ein nicht vorhersehbar gutes und gleichmässiges Aufbauvermögen und Aufziehverhalten während des Färbeprozesses aus der Färbeflotte auf die Faser aus. Sie ermöglichen so aufgrund ihrer Ergiebigkeit wirtschaftliche Färbungen auf Wolle wie auf Polyamidfasern.

Erfindungsgemäss hergestellte 1:2-Chrommischkomplexfarbstoffe aus den Ausgangsfarbstoffpaaren der Formeln (1a)/(2d) und (1b)/(2a), insbesondere in den in den Beispielen 4 und 9 angegebenen Mischungsverhältnissen, sind bevorzugt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile stehen für Gewichtsteile, die Prozentangaben für Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

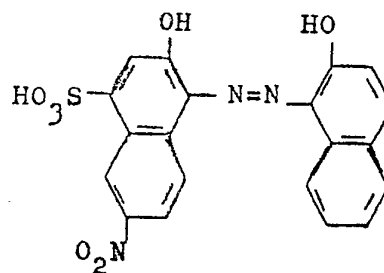
29,5 Teile 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure werden in 40 Gew.-Teilen Wasser angerührt und mit 9 Teilen 33%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4–5 gestellt. Man gibt 12 Teile kalzinierte Soda und 7,5 Teile Calciumhydroxid zu und

lässt anschliessend eine Lösung von 17,5 Teilen 2-Naphthol in 40 Teilen Wasser und 16,3 Teilen 33%iger Natronlauge zufließen. Die Kupplung ist nach 8 Stunden bei Raumtemperatur beendet.

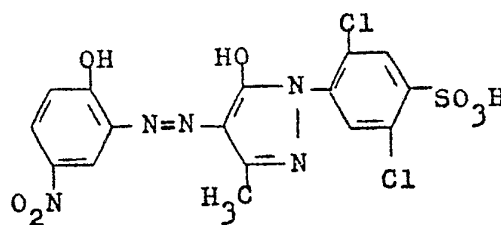
Der zweite Farbstoff wird wie folgt hergestellt: 15,4 Teile 4-Nitro-2-aminophenol werden mit 25 Teilen 31%iger Salzsäure in 150 Teilen Wasser gelöst und nach Zugabe von 50 Teilen Eis durch Zulauf von 17,3 Teilen 40%iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 30 Minuten versetzt man mit wenig Amidosulfonsäure, um überschüssige salpetrige Säure zu zerstören. 32,3 Teile 3-Methyl-1-(2',5'-dichlor-4'-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon werden zugegeben und der pH-Wert mit kalzinierter Soda auf 8,5–9,0 eingestellt. Bei Raumtemperatur ist die Kupplung nach 6 Stunden beendet.

Die vereinigten, so erhaltenen beiden Farbstoffsuspensionen werden mit 31%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Nach Zugabe von 15,4 Teilen Chrom-III-acetat und 27,2 Teilen kristallisiertem Natriumacetat wird 4 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt.

Der so hergestellte 1:2-Mischchromierungsfarbstoff wird durch Aussalzen mit Natriumchlorid abgetrennt oder durch Sprühtrocknung isoliert. Man erhält ein dunkelbraunes Farbstoffpulver, welches die Mischchromierungsprodukte der Farbstoffe der Formeln (1a) und (2a), angegeben als freie Sulfonsäuren, enthält, wobei das Molverhältnis der Farbstoffe (1a) und (2a) im Mischchromierungsprodukt etwa 1:1 beträgt.



(1 a)



(2 a)

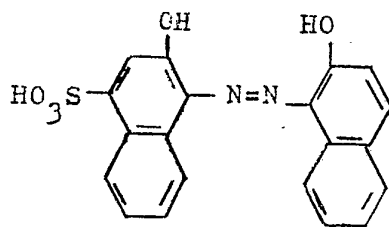
#### Färbebeispiel:

100 Teile Wollgewebe werden in ein 40 °C warmes Färbebad eingebracht, das 1,0 Teile des Mischkomplexfarbstoffes von Beispiel 1, 0,15 Teile des Anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylamin, 2 Teile Ammoniumacetat und 2 Teile 60%ige Essigsäure in 3000 Teilen Wasser enthält. Man erhöht die Temperatur des Färbebades innerhalb von 30 Minuten zur Kochtemperatur und färbt dann 60 Minuten bei 100 °C. Es wird dann wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine braune Färbung mit guter Egalität, guten bis sehr guten Nassechtheiten und sehr guter Lichtechtheit.

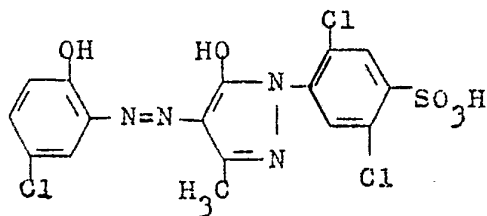
Ersetzt man das Wollgewebe durch 100 Teile eines Gewebes aus Polycaprolactam, so erhält man eine Färbung mit ebenfalls guten bis sehr guten Gebrauchs- und Fertigungsechtheiten und vorzüglicher Lichtechtheit.

## Beispiel 2

Ersetzt man zur Herstellung der metallfreien Azofarbstoffe in Beispiel 1 die 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure durch 25,0 Teile 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure und das 4-Nitro-2-aminophenol durch 14,4 Teile 4-Chlor-2-aminophenol und arbeitet in der dort beschriebenen Weise, so erhält man ein dunkelbraunes Farbstoffpulver, das die Mischchromierungsprodukte der Farbstoffe der Formel (1b) und (2b), angegeben als freie Sulfonsäuren, enthält, wobei das Molverhältnis der Farbstoffe (1b) und (2b) darin etwa 1:1 beträgt.



(1 b)



(2 b)

## Färbebeispiel:

100 Teile Polycaprolactamgewebe werden in ein 40 °C warmes Bad eingebracht, das 1,5 Teile des Mischkomplexfarbstoffes von Beispiel 2, 0,15 Gewichtsteile des Anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylamin, 2,0 Teile Ammoniumacetat und 2,0 Teile 60%ige Essigsäure in 3000 Teilen Wasser enthält. Man erhöht die Temperatur des Färbades innerhalb 15 Minuten auf 98 °C bis 100 °C und färbt dann 60 Minuten lang bei 100 °C. Es wird wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine braune Färbung mit guten bis sehr guten Nassechtheitseigenschaften und sehr guter Lichtechtheit.

Ersetzt man das Polycaprolactamgewebe durch 100 Teile Wollgewebe, so erhält man eine Färbung mit ebenfalls guten Gebrauchs- und Fertigungsechtheiten und sehr guter Lichtechtheit.

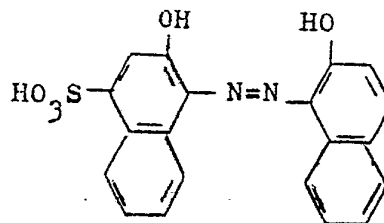
## Beispiel 3

25,0 Teile 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure werden in 40 Teilen Wasser angerührt und mit 9 Teilen 33%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt. Nun gibt man 12 Teile kalzinierte Soda und 7,5 Teile Calciumhydroxid zu und lässt anschliessend eine Lösung von 17,5 Teilen 2-Naphthol in 40 Teilen Wasser und 16,3 Teilen 33%iger Natronlauge zufließen. Die Kupplung ist nach 8 Stunden bei Raumtemperatur beendet.

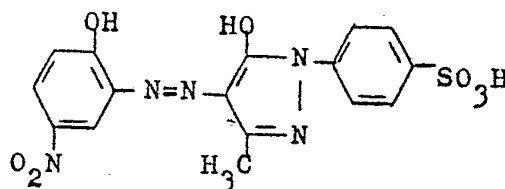
Der zweite Farbstoff wird wie folgt hergestellt: 30,8 Teile 4-Nitro-2-aminophenol werden mit 50 Teilen 31%iger Salzsäure in 300 Teilen Wasser gelöst und nach Zugabe von 100 Teilen Eis durch Zulauf von 34,6 Teilen einer 40 gew.-%igen Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 30 Minuten versetzt man mit wenig Amidosulfonsäure zur Zerstörung überschüssiger salpetriger Säure. Sodann werden 50,8 Teile 3-Methyl-1-(4'-sulfophenyl)-5-pyrazolon zugegeben, und der pH-Wert wird

mit kalzinierter Soda auf 8,5–9,0 eingestellt. Die Kupplung ist nach 2 Stunden bei Raumtemperatur beendet. Die so hergestellten Farbstoffsuspensionen werden vereinigt und zunächst mit 31%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 8,0, dann mit Essigsäure auf 6,0 gestellt. Nach Zugabe von 41,2 Teilen kristallisiertem Kaliumchromsulfat und 45 Teilen kristallisiertem Natriumacetat wird im verschlossenen Gefäß für 4 Stunden auf 130 bis 135 °C erhitzt. Der erhaltene Mischchromierungsfarbstoff wird durch Aussalzen mit Natriumchlorid abgetrennt oder durch Sprühtrocknung isoliert.

Man erhält ein dunkelbraunes Farbstoffpulver, welches die Mischchromierungsprodukte der Farbstoffe der Formeln (1b) und (2c), angegeben als freie Sulfonsäuren, enthält,



(1 b)



(2 c)

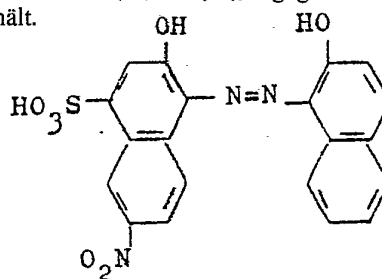
wobei das Molverhältnis der Farbstoffe (1b) und (2c) im Chromierungsgemisch etwa 1:2 beträgt.

## Färbebeispiel:

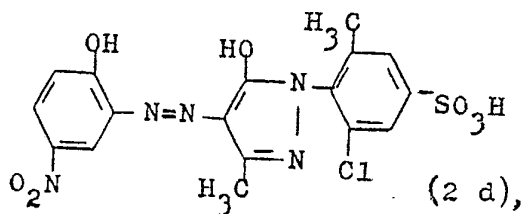
Polyamidteppichgarn wird mit einer Klotzflotte, die 10 Teile des Mischkomplexfarbstoffes von Beispiel 3, 5 Teile eines Johanniskernmehlpräparates, 1 Mol Isotridecylalkohol und 10 Teile 60%ige Essigsäure in 1000 Teilen Flotte enthält, bis zu einer Flottenaufnahme von 100% behandelt, anschliessend 6 Minuten bei 100–102 °C gedämpft, danach kalt gespült. Die erhaltene braune Teppichfärbung besitzt sehr gute Gebrauchsechtheiten und vorzügliche Tageslichtechtheiten.

## Beispiel 4

Ersetzt man zur Herstellung der metallfreien Monoazofarbstoffe in Beispiel 3 die 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure durch 29,5 Teile 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure und das 3-Methyl-1-(4'-sulfophenyl)-5-pyrazolon durch 60,6 Teile 3-Methyl-1-(6'-chlor-2'-methyl-4'-sulfophenyl)-5-pyrazolon, so erhält man bei sonst gleicher Versuchsführung ein dunkelbraunes Farbstoffpulver, das die Mischchromierungsprodukte der Farbstoffe der Formel (1a) und (2d), angegeben als freie Sulfonsäuren, enthält.



(1 a)



wobei das Molverhältnis der Farbstoffe (1a) und (2d) in diesem Mischchromierungsprodukt etwa 1:2 beträgt. Einen gleich guten Chrommischkomplexfarbstoff erhält man unter Verwendung von (1a) und (2d) im Molverhältnis 1:2,2.

**Färbebeispiel:**

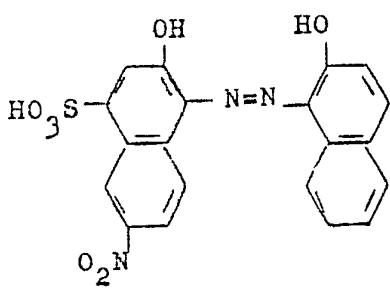
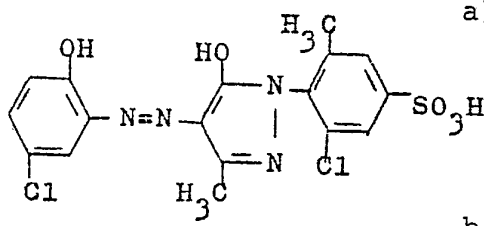
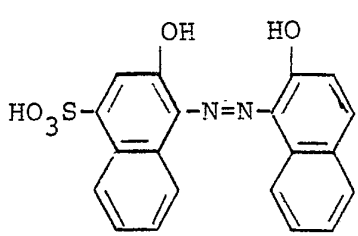
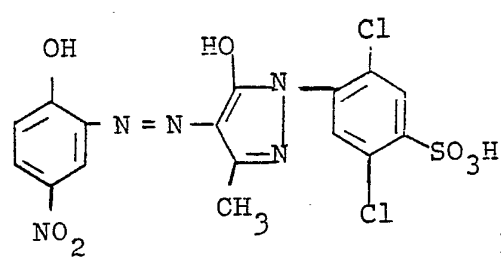
100 Teile Wollflocke werden in ein 40 °C warmes Färbebad eingebracht, welches 1,0 Teil des Mischkomplexfarbstoffes aus Beispiel 4, 0,15 Teile eines Anlagerungsproduktes von 12 Mol

Äthylenoxid an 1 Mol Stearylamin, 2 Teile Ammoniumacetat und 2 Teile 60%ige Essigsäure in 3000 Teilen Wasser enthält. Man erhöht die Temperatur des Färbeades innerhalb von 30 Minuten zur Kochtemperatur und färbt dann 60 Minuten lang bei 100 °C weiter. Nach üblichem Fertigstellen erhält man eine egale rotbraune Färbung mit guten bis sehr guten Nassechtheiten und sehr guter Lichtechtheit.

Ersetzt man die 100 Teile Wollflocke durch die gleiche Menge an Wollstranggarn, so erhält man ebenfalls eine egale Färbung mit guten bis sehr guten Nassechtheiten und sehr gute Lichtechtheit.

Setzt man die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffpaare in den angegebenen Molverhältnissen zur Mischchromierung gemäss dem Verfahren der Erfindung, beispielsweise nach einem der Beispiele 1 bis 4, ein, so erhält man Chrommischkomplexfarbstoffe, die Wolle oder Fasermaterial aus synthetischen Polyamiden in den der Tabelle angegebenen Nuancen mit hoher Egalität und konstantem Farbton anfärben:

| Bsp. | Farbstoff (1)        | Farbstoff (2)    | Farbton auf Wolle          |
|------|----------------------|------------------|----------------------------|
| 5    |                      |                  | braun                      |
|      | a) 1 Mol<br>b) 1 Mol | 2 Mol<br>2,2 Mol |                            |
| 6    |                      |                  | braun                      |
|      | a) 1 Mol<br>b) 1 Mol | 2 Mol<br>2,3 Mol |                            |
| 7    |                      |                  | a) dunkelbraun<br>b) braun |
|      | a) 1 Mol<br>b) 1 Mol | 1 Mol<br>2 Mol   |                            |

| Bsp. | Farbstoff (1)                                                                      | Farbstoff (2)                                                                       | Farbton<br>auf Wolle                |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 8    |   |   | a) dunkel-<br>braun<br><br>b) braun |
|      | a) 1 Mol<br>b) 1 Mol                                                               | 1 Mol<br>2 Mol                                                                      |                                     |
| 9    |  |  | braun                               |
|      | a) 1 Mol<br>b) 1 Mol                                                               | 2,2 Mol<br>2,5 Mol                                                                  |                                     |