



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 672 969 G A3

⑤① Int. Cl.⁵: D 06 P 3/24
C 09 B 45/16

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

// D 06 P 1/10

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

②① Gesuchsnummer: 5995/84

⑦① Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

②② Anmeldungsdatum: 17.12.1984

⑦② Erfinder:
Beffa, Fabio, Dr., Riehen
Schütz, Hans Ulrich, Basel

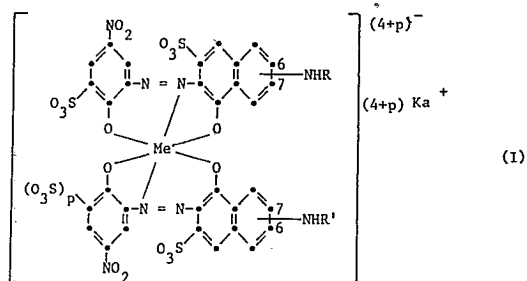
④② Gesuch
bekanntgemacht: 31.01.1990

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.01.1990

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ Verwendung von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen zum Färben von polyamidhaltigem Material.

⑤⑦ Die Farbstoffe der Formel



worin R, R', Me, Ka⁺ und p die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, eignen sich zum Färben von polyamidhaltigem Material, insbesondere von Leder.



Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

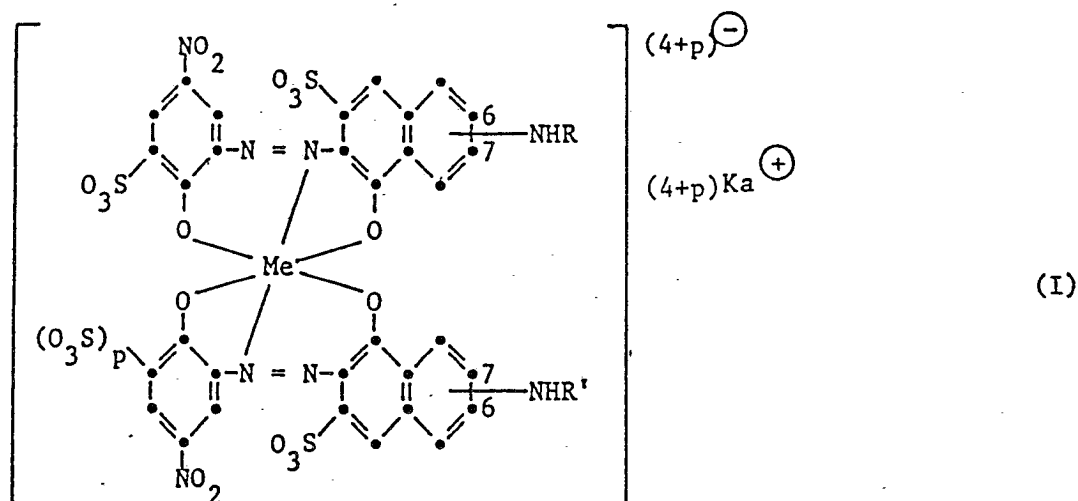
CH 5995/84

HO 14 989

Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 16, Oktober 1980, Seite 73, Zusammenfassung 151648p, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 80 60 562 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 07-05-1980 * Zusammenfassung * --- A CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 4, Januar 1983, Seite 73, Zusammenfassung 18105w, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 57 73 052 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 07-05-1982 * Zusammenfassung * --- A CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, Nr. 14, 4. April 1977, Seite 47, Zusammenfassung 90848k, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 76 129 495 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 11-11-1976 * Zusammenfassung * -----	1 1 1
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL ³)	C09B	16-09-1985

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Farbstoffen der Formel I



worin

Me Kobalt oder Chrom

Ka⁺ ein Kation,

p 0 oder 1 und

R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -CO-(O)_n-Y bedeuten, wobei

n 0 oder 1 und

Y C₁-C₅-Alkyl oder Phenyl oder durch Nitro, Halogen, C₁-C₅-Alkyl oder -Alkoxy substituiertes Phenyl ist, mit der Massgabe, dass R und R' nicht beide Wasserstoff sein dürfen, falls p = 1 und Me = Cr ist, zum Färben von polyamidhaltigem Material.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Farbstoffen der Formel I, worin Me Chrom darstellt.

3. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 von Farbstoffen der Formel I, worin R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Acetyl, Propionyl-, Methoxycar-

bonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoyl, Nitrobenzoyl, Chlorbenzoyl oder Phenoxy carbonyl bedeuten.

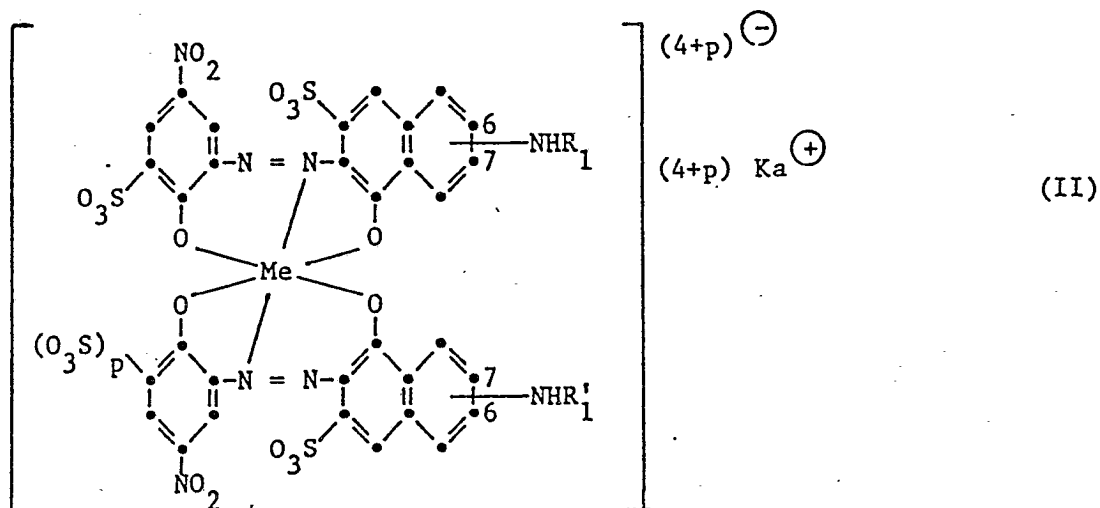
4. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 von 25 Farbstoffen der Formel I, worin R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Acetyl bedeuten.

5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 von Farbstoffen der Formel I, worin sich die Gruppen -NHR und -NHR' in 7-Stellung befinden.

6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 von 30 Farbstoffen der Formel I, worin die Gruppen -NHR und -NHR' sich in 7-Stellung befinden, R und R' identisch sind und p gleich 1 ist.

7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 von 35 Farbstoffen der Formel I zum Färben von Leder.

8. Farbstoffe, die zum Färben von polyamidhaltigem Material gemäss Anspruch 1 geeignet sind und der Formel II



entsprechen, worin

Me Kobalt oder Chrom,

Ka⁺ ein Kation,

p 0 oder 1 und

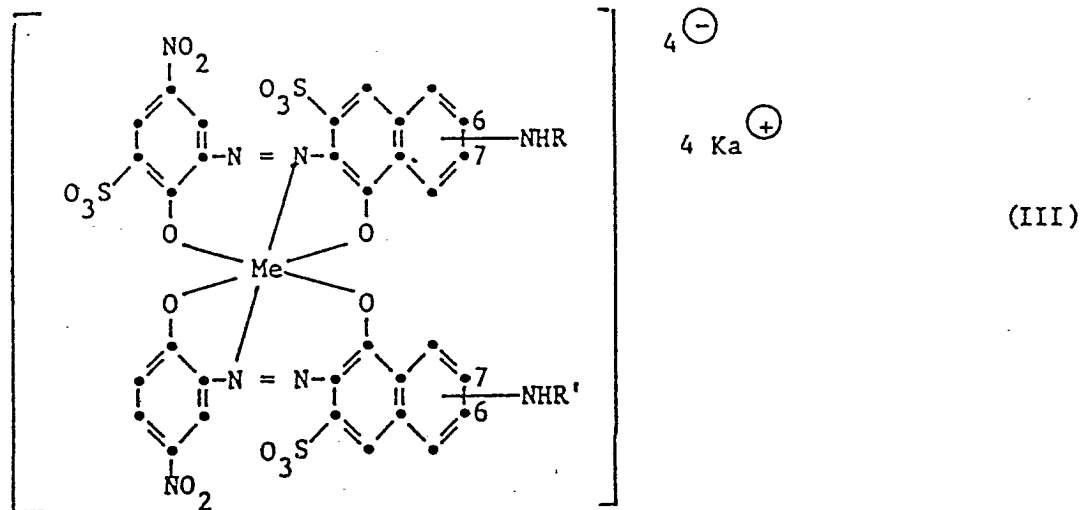
R₁ und R'₁ unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel -CO-(O)_n-Y₁ bedeuten, wobei

n 0 oder 1 und

Y₁ C₁-C₅-Alkyl oder Phenyl oder durch Nitro, Halogen, C₁-C₅-Alkyl oder -Alkoxy substituiertes Phenyl ist, wobei Y₁ nicht Methyl sein kann, wenn n null ist.

65

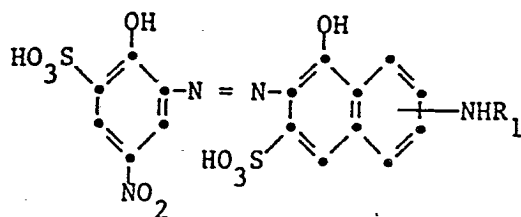
9. Farbstoffe, die zum Färben von polyamidhaltigem Material gemäss Anspruch 1 geeignet sind und der Formel III



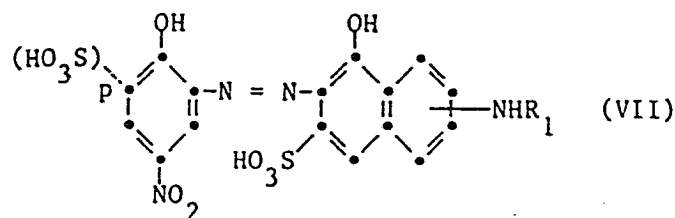
20

entsprechen, worin Me, Ka^+ , R und R' die unter der Formel I im Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

10. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel VI



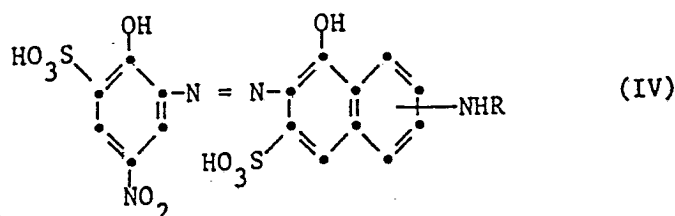
und einen Farbstoff der Formel VII



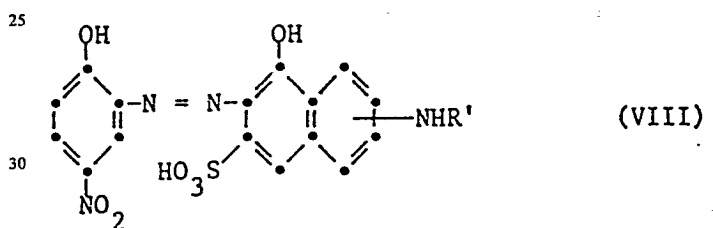
mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel zum 1:2-Metallkomplex umsetzt.

11. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäss Anspruch 8, worin Me Chrom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man den 1:1-Chromkomplex aus einem Farbstoff der Formel VI im Anspruch 10 oder einem Farbstoff der Formel VII im Anspruch 10 und einem chromabgebenden Mittel herstellt und diesen dann mit einem nicht metallisierten Farbstoff der Formel VII bzw. VI zum 1:2-Chromkomplex umsetzt.

12. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel IV



und einen Farbstoff der Formel VIII



35 mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel zum 1:2-Metallkomplex umsetzt.

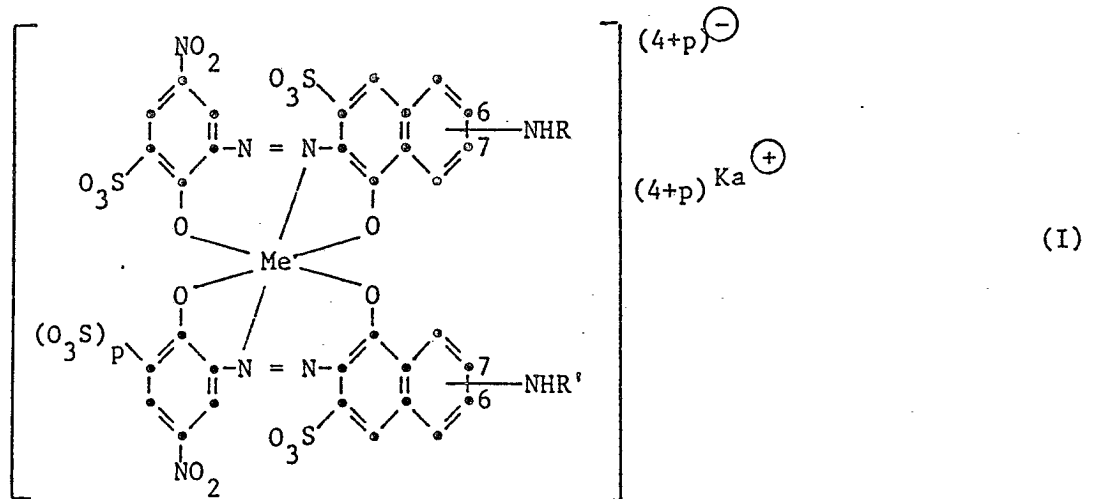
13. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäss Anspruch 9, worin Me Chrom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man den 1:1-Chromkomplex aus einem Farbstoff der Formel VIII im Anspruch 12 und einem chromabgebenden Mittel herstellt und diesen dann mit einem nicht metallisierten Farbstoff der Formel VIII bzw. IV zum 1:2-Chromkomplex umsetzt.

45

BESCHREIBUNG

Es ist bereits z.B. aus der deutschen Patentschrift 731 771 ein symmetrischer 1:2-Chromkomplex von einem Azofarbstoff enthaltend 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure als Diazokomponente und 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure als Kupplungskomponente sowie dessen Verwendung zum Färben von Leder bekannt. Es ist weiterhin z.B. aus der deutschen Offenlegungsschrift 27 22 855 ein asymmetrischer 1:2-Chromkomplex enthaltend den obengenannten Azofarbstoff und den Azofarbstoff, der durch Kupplung von diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure mit 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure erhalten wird, als Zwischenprodukt für die Herstellung von metallisierten Disazofarbstoffen bekannt.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Farbstoffen der Formel I



worin

Me Kobalt oder Chrom,

Ka^+ ein Kation,

p 0 oder 1 und

R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $-CO-(O)_n-Y$ bedeuten, wobei

n 0 oder 1 und

Y C_1-C_5 -Alkyl oder Phenyl ist, wobei die Phenylgruppe durch Nitro, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl oder -Alkoxy substituiert sein kann, mit der Massgabe, dass R und R' nicht beide Wasserstoff sein dürfen, falls p = 1 und Me = Cr ist, zum Färben von polyamidhaltigem Material.

Ka^+ stellt ein Kation, beispielsweise ein Alkalikation, wie Lithium, Kalium oder vorzugsweise Natrium, dar. Ferner kann Ka^+ ein Ammoniumkation oder das Ammoniumsalz eines organischen Amins sein.

Vorzugsweise stellt Me Chrom dar.

R und R' können voneinander verschieden sein, sind jedoch vorzugsweise gleich. Geeignete Gruppen R bzw. R' sind beispielsweise: Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Valeryl, Isovaleryl, Pivaloyl, Capronyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, n-Pentoxycarbonyl, Benzoyl oder Phenoxy carbonyl, wobei die Phenylgruppen in den beiden letztgenannten Verbindungen substituiert sein können, z.B. durch Nitro, Halogen, wie Brom oder vor allem Chlor, C_1-C_4 -Alkyl oder -Alkoxy. Vorzugs-

weise

bedeuten R und R' Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoyl, Nitrobenzoyl, Chlorbenzoyl oder Phenoxy carbonyl und insbesondere Wasserstoff oder Acetyl.

Die Gruppen $-NHR$ und $-NHR'$ befinden sich in 6- oder vorzugsweise in 7-Stellung.

In den 1:2-Kobalt- oder -Chromkomplexfarbstoffen der obigen Formel I können die beiden Azofarbstoffe verschieden sein. Vorzugsweise sind sie jedoch gleich, d.h. in der

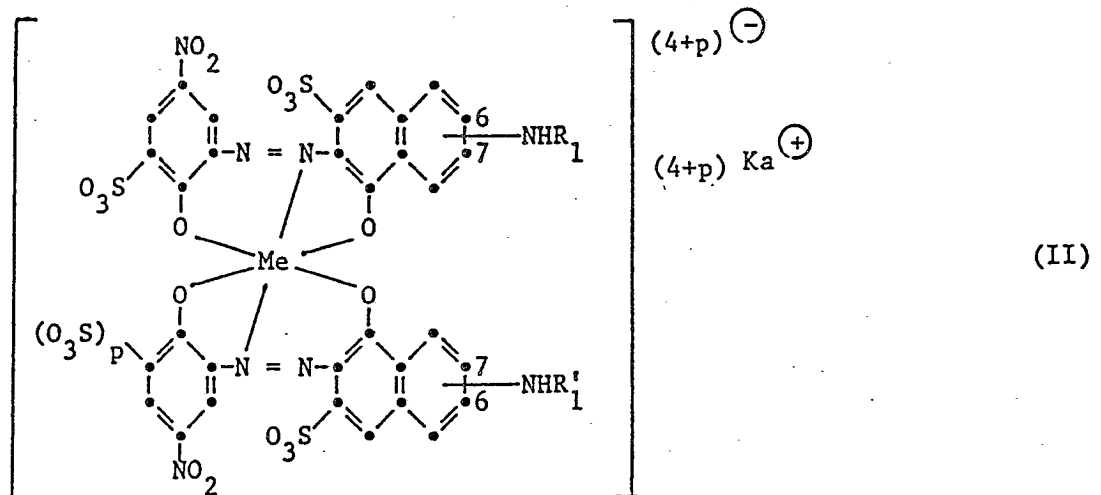
Formel I ist p gleich 1 und R und R' sind identisch.

Die Farbstoffe der Formel I finden Verwendung zum Färben von polyamidhaltigem Fasermaterial, wie z.B. Seide, synthetische Polyamide wie Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, Wolle und insbesondere Pelze oder Leder, wobei alle Leder-

sorten geeignet sind, z.B. Chromleder, nachgegerbtes Leder oder Velourleder von Ziege, Rind oder Schwein. Zum Färben von Wolle und synthetischen Polyamiden eignen sich vor allem die Farbstoffe der Formel I, bei denen $-NHR$ und/oder $-NHR'$ eine Aminogruppe ist. Die Farbstoffe der Formel I eignen sich vor allem zum Abtrüben von Lederfärbungen in buten oder braunen Nuancen. Dazu werden die Farbstoffe in Mengen von ca. 10 bis 50%, bezogen auf die gesamte Farbstoffmenge, eingesetzt.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung

bilden die Farbstoffe der Formel II



worin

Me Kobalt oder Chrom,

Ka^+ ein Kation,

p 0 oder 1 und

R₁ und R'₁ unabhängig voneinander eine Gruppe der

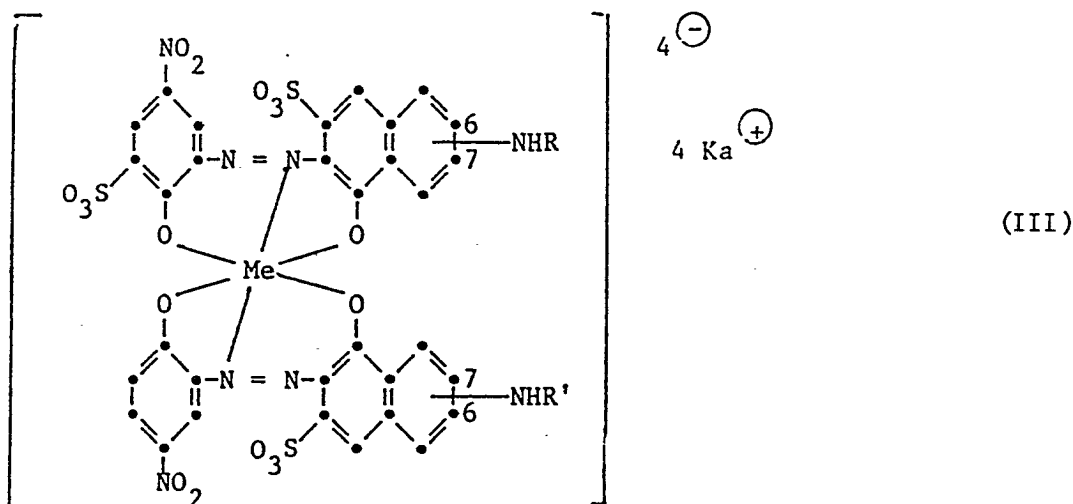
Formel $-CO-(O)_n-Y_1$ bedeuten, wobei

n 0 oder 1 und

Y₁ C_1-C_5 -Alkyl oder Phenyl ist, wobei Y₁ nicht Methyl sein kann, wenn n null ist, und wobei die Phenylgruppe

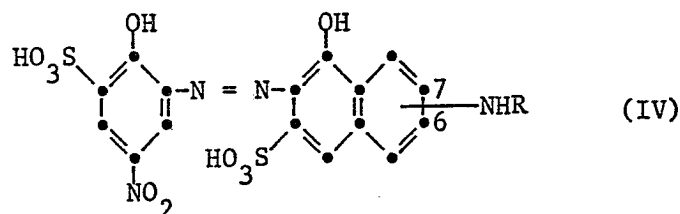
durch Nitro, Halogen, C₁–C₅-Alkyl oder -Alkoxy substituiert sein kann.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden die Farbstoffe der Formel III

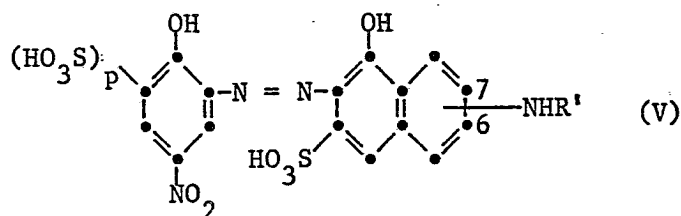


worin Me, Ka[⊕], R und R' die unter der Formel I angegebene Bedeutung aufweisen.

Die Farbstoffe der Formeln I, II und III werden auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt, beispielsweise indem man einen Farbstoff der Formel IV



und einen Farbstoff der Formel V



worin R, R' und p die unter der Formel I angegebene Bedeutung aufweisen, wobei die Farbstoffe IV und V identisch sein können, mit einem kobalt- oder chromabgebenden Mittel zum 1:2-Metallkomplex umgesetzt.

Falls bei den obigen Verfahren die Farbstoffe IV und V verschieden sind, so bilden sich Gemische von 1:2-Metallkomplexen, die neben symmetrischen Komplexen, enthaltend 2 Moleküle Farbstoff der Formel IV bzw. V, auch asymmetrische Komplexe, enthaltend je ein Molekül des Farbstoffes der Formel IV und V, aufweisen.

Die 1:2-Chromkomplexe kann man auch herstellen, indem man den 1:1-Chromkomplex eines Farbstoffes der Formel IV oder eines Farbstoffes der Formel V herstellt und diesen dann mit einem nicht metallisierten Farbstoff der Formel V bzw. IV zum 1:2-Chromkomplex umsetzt. Auf diese Weise sind auch einheitliche asymmetrische 1:2-Chromkomplexe zugänglich.

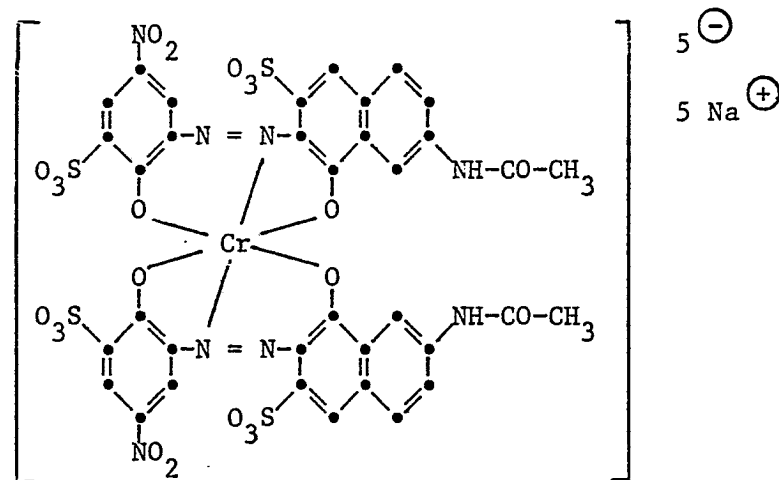
Die Kobaltisierung und die Chromierung werden nach den üblichen Methoden durchgeführt.

Die Einführung der Gruppe –CO–(O)_n–Y kann vor oder nach der Metallisierung erfolgen.

Die nach den obigen Verfahren erhältlichen Metallkomplexfarbstoffe werden vorteilhaft in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali-, wie Lithium-, Kalium, vor allem aber Natriumsalze, oder auch Ammoniumsalze, isoliert.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten 45 Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

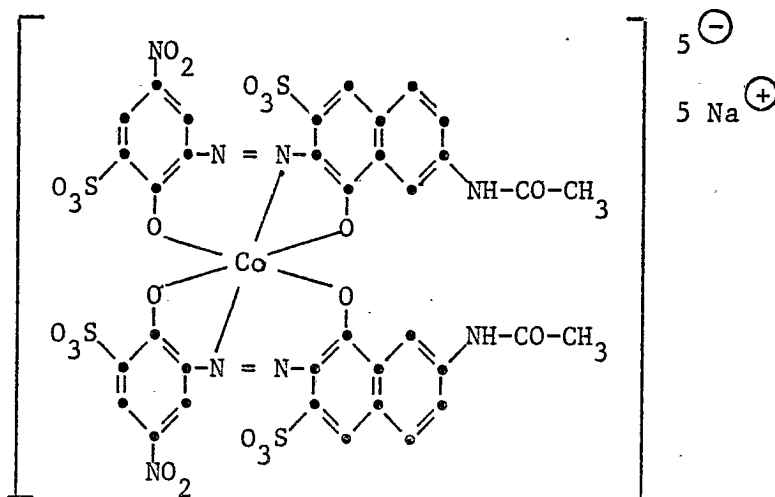
Beispiel 1



amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure werden in 400 Volumenteilen Wasser verrührt und nach Zugabe von 150 Volumenteilen einer Lösung von chromsalicylsäurem Natrium (entsprechend 3,12 Teilen Chrom) so lange am Rückfluss gekocht, bis der Ausgangsfarbstoff verschwunden ist. Nach Beendigung der Chromierung wird der chromhaltige Farb-

stoff durch Zugabe von Kaliumchlorid ausgefällt und filtriert. Nach dem Trocknen stellt er ein schwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser mit grauer Farbe löst und Leder in sehr echten grauen Tönen färbt.

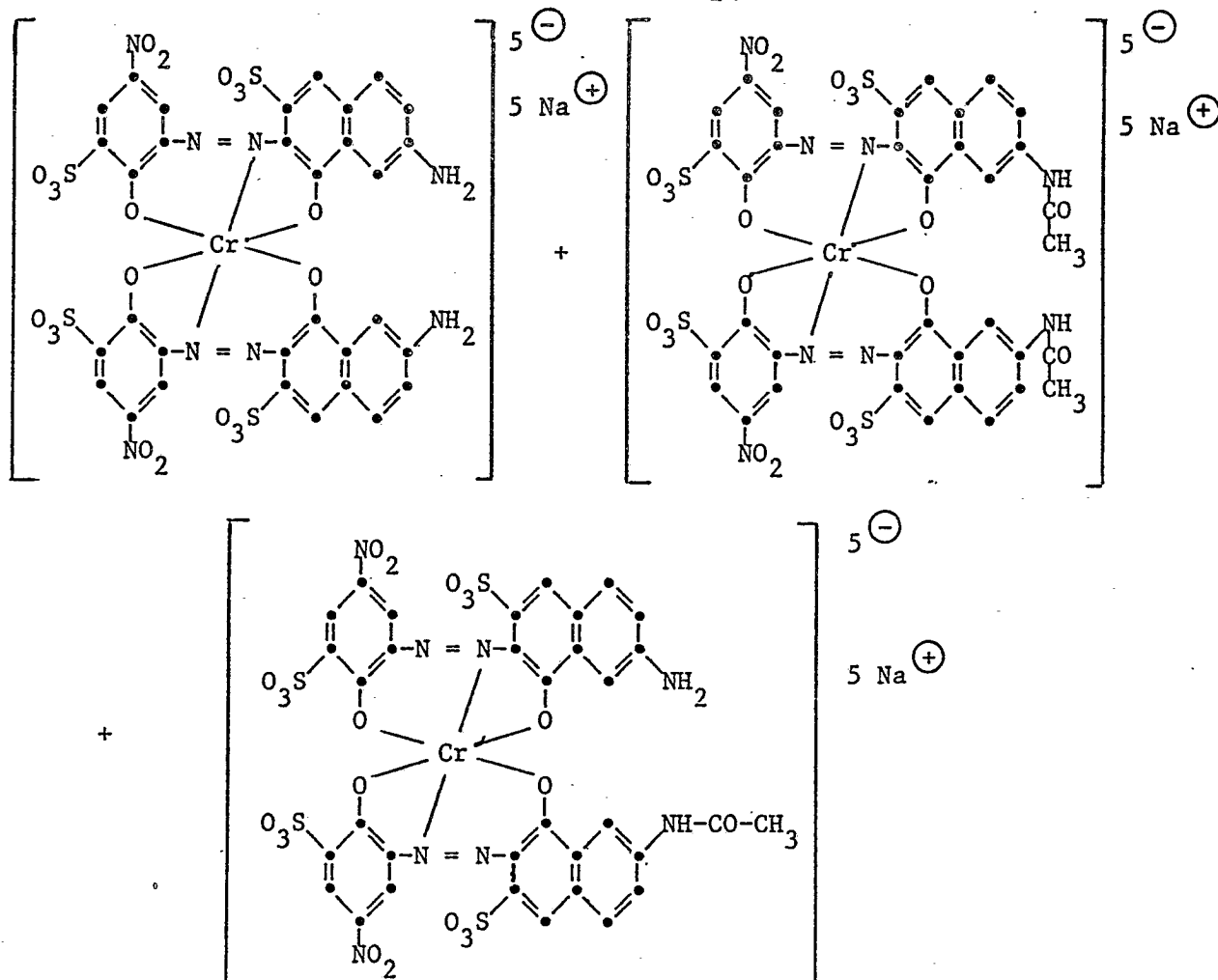
Beispiel 2



52,6 Teile de Farbstoffes aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure werden in 400 Volumen-

teilen Wasser mit einer in Gegenwart von 14,1 Teilen Seignettesalz mittels Natriumhydroxid schwach alkalisch gestellten Kobaltsulfatlösung, entsprechend 3,54 Teile Kobalt, so lange bei 80 bis 90° gerührt, bis der Ausgangsfarbstoff ver-

Beispiel 3



26,3 Teile des Monoazofarbstoffs aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure sowie 24,2 Teile des Monoazofarbstoffs aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 2-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure werden in 400 Volumenteilen Wasser verrührt und nach Zugabe von 150 Volumenteilen einer Lösung von chromsalicylsäurem Natrium (entsprechend 3,12 Teilen Chrom) so lange am Rückfluss gekocht, bis die Ausgangsfarbstoffe verschwunden sind. Nach beendeter Chromierung wird das erhaltene Gemisch chromhaltiger Farb-

stoffe durch Zugabe von Kaliumchlorid ausgefällt und filtriert. Nach dem Trocknen erhält man ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit grauer Farbe löst und Leder in echten grauen Tönen färbt.

Beispiele 4 bis 17

Arbeitet man wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, verwendet jedoch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Monoazofarbstoffe, so erhält man 1:2-Chromkomplexfarbstoffe, welche Leder in graublauen bis grauen Nuancen färben.

Tabelle

N°	I	II
4		
5	do	
6	do	
7		
8		
9	do	

Tabelle (Fortsetzung)

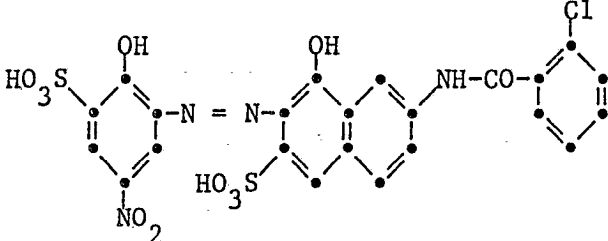
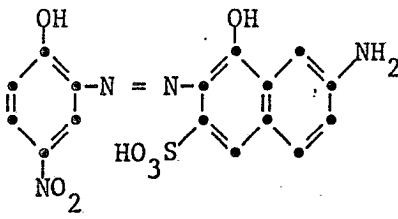
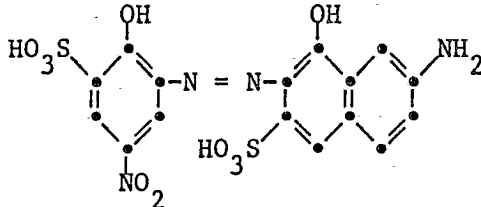
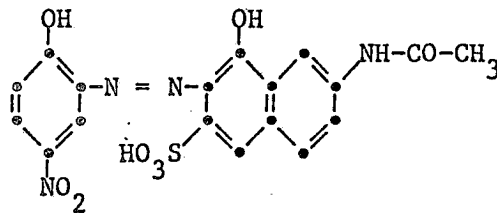
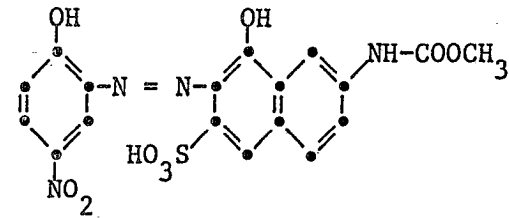
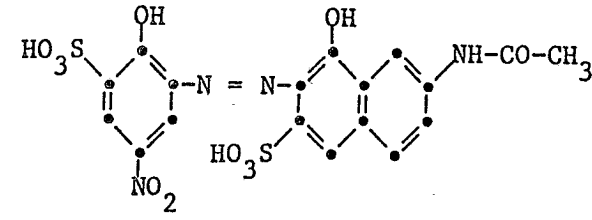
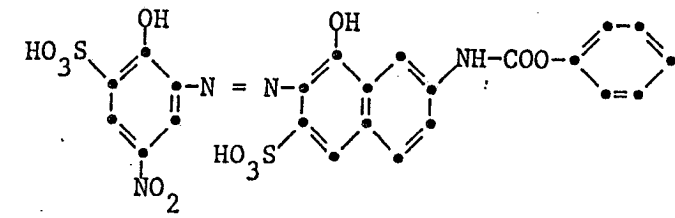
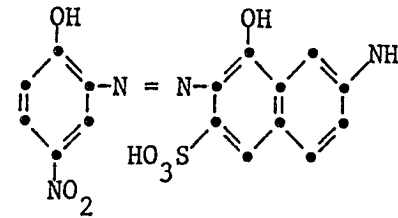
N°	I	II
10	do	 <chem>NS(=O)(=O)c1cc(N)cc(S(=O)(=O)O)c1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc2O</chem>
11	do	 <chem>NS(=O)(=O)c1cc(N)cc(S(=O)(=O)O)c1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc2O</chem>
12	 <chem>NS(=O)(=O)c1cc(N)cc(S(=O)(=O)O)c1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc2O</chem>	 <chem>CC(=O)Nc1cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c(O)cc2O</chem>
13	do	 <chem>COC(=O)Nc1cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c(O)cc2O</chem>
14	do	 <chem>CC(=O)Nc1cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c(O)cc2O</chem>
15	do	 <chem>O=C(Nc1cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c(O)cc2O)c3ccccc3</chem>
16	do	 <chem>NS(=O)(=O)c1cc(N)cc(S(=O)(=O)O)c1=Nc2cc(S(=O)(=O)O)c([N+](=O)[O-])cc2O</chem>

Tabelle (Fortsetzung)

N°	I	II
17		
	Beispiel 18	
	Färbevorschrift für Leder	
	100 Teile neutralisiertes chromgegerbtes Rindsleder werden mit 0,5 Teilen Farbstoff des Beispiels 4 in 500 Teilen Wasser bei 50° gefärbt. Nach 30 Minuten werden der Farbstoffflotte 3 Teile eines synthetischen Fettungsmittels (Gemisch aus Alkylbenzolen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkansulfonsäuren und Tensiden) und nach weiteren 30 Minuten 0,5 Teile Ameisensäure 85%ig, verdünnt mit 5 Teilen Wasser zugesetzt. Nach 20 Minuten wird mit Wasser gespült und die Färbung in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine graue Färbung mit guten Echtheiten.	15 len Ammoniak 24%ig und einem Teil Netzmittel auf Basis von oxylkylierten acyclischen Alkoholen während einer Stunde bei 50° und 24 Umdrehungen pro Minute einge- weicht. Nach dieser Vorbehandlung wird die Flotte abgelas- sen und durch eine neue aus 600 Teilen Wasser von 50° und 20 einem Teil Ammoniak 24%ig ersetzt. Nach 5 Minuten fügt man noch 5 Teile eines synthetischen Gerbstoffes vom Typ eines Kondensationsproduktes aus einem Harnstoffderivat und phenolischen Sulfosäuren hinzu und setzt die Behand- lung bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit 20 Minuten 25 fort. Nun wird eine wässrige Lösung, enthaltend 1,3 Teile des Farbstoffes Nr. 1 aus der Tabelle in Beispiel 2 der DE- OS 25 40 588 und 0,25 Teile des grauen Farbstoffes gemäss Beispiel 4 der vorliegenden Beschreibung, zugesetzt, gefolgt von 0,5 Teilen Egalisierungsmittel aus Alkylaminopolyglykol- äthersulfat. Nach einer Färbezeit von 90 Minuten bei 50° 30 wird mit 2 Teilen Ameisensäure 85%ig angesäuert und hier- auf noch 30 Minuten weitergefärbt. Anschliessend setzt man der Färbeflotte ein Fettungsmittelgemisch aus 1,5 Teilen Fettsäure-Polyamid-Kondensationsprodukt und 1,5 Teilen 35 sulfitiertem Seetieröl zu und fettet 30 Minuten lang bei unveränderter Temperatur. Dann wird das derart gefärbte und gefettete Leder 10 Minuten in Wasser von 25° gespült und wie üblich fertiggestellt.
	Beispiel 19	
	Färbevorschrift für Wolle	
	100 Teile Wollstoff werden bei 50° in ein Färbebad einge- führt, das auf 4000 Teile Wasser 1 Teil des Farbstoffes des Beispiels 4, 3 Teile Ammoniumsulfat und 2 Teile eines Egali- sierungsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während weiterer 45 Mi- nuten bei Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbe- gut herausgenommen, mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält eine braunstichig grau gefärbte Wolle mit guten Echtheitseigenschaften.	Die resultierende Färbung hat einen olivestichigen 40 Branton, wogegen eine analoge Färbung aber ohne den grauen Farbstoff gemäss Beispiel 3 eine stark gelbstichige Braunnuance besitzt.
	Beispiel 20	
	100 Teile nachgegerbtes und zwischengetrocknetes Mö- belleder werden in einer Flotte aus 800 Teilen Wasser, 2 Tei-	