



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 45/48  
C 09 B 67/36

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**626 113**

⑫① Gesuchsnummer: 10409/77

⑫② Anmeldungsdatum: 25.08.1977

⑫③ Priorität(en): 25.08.1976 DE 2638222

⑫④ Patent erteilt: 30.10.1981

⑫⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.10.1981

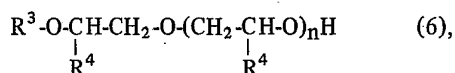
⑦③ Inhaber:  
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.  
(DE)

⑦② Erfinder:  
Dr. Otto Kaufmann, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

⑦④ Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

**⑤④ Verfahren zur Herstellung konzentrierter wasserlöslicher Stammlösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen 1:2-Chromkomplexen.**

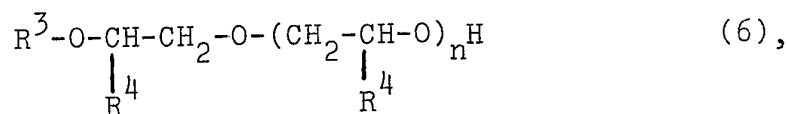
⑤⑦ Konzentrierte wasserlösliche Stammlösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen 1:2-Chromkomplexen werden durch Anlagerung von Azofarbstoffen an 1:1-Chromkomplexe hergestellt. Die Anlagerung erfolgt in einem Lösungsmittelgemisch aus 55 bis 90 % Wasser und 45 bis 10 % eines organischen Lösungsmittels der Formel 6. Die Stammlösungen enthalten 14 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, an 1:2-Chromkomplexen. Die Ausgangsverbindungen für die 1:2-Chromkomplexe sind im Patentanspruch 1 spezifiziert.



## PATENTANSPRÜCHE

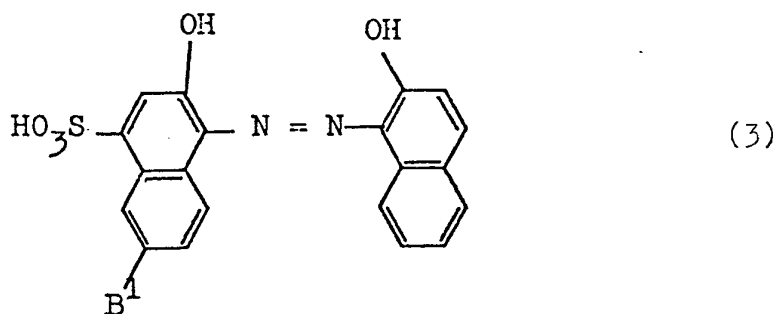
1. Verfahren zur Herstellung konzentrierter wasserlöslicher Stammlösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen 1:2-Chromkomplexen, enthaltend 14 bis 40%, bezogen auf das

Gewicht der Stammlösung, eines chromhaltigen Farbstoffes, 86 bis 60% eines Lösungsmittelgemisches aus, bezogen auf das Gewicht des Gemisches, 55 bis 90% Wasser, 45 bis 10% eines organischen Lösungsmittels der Formel 6

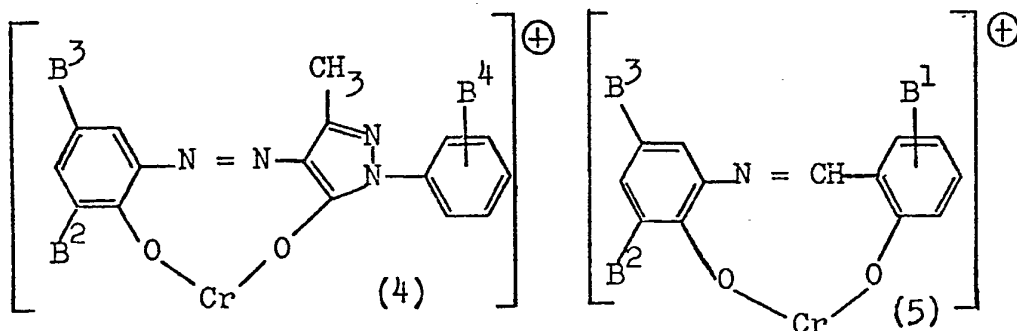


in der  $\text{R}^3$  für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe und  $\text{R}^4$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $n$  für eine

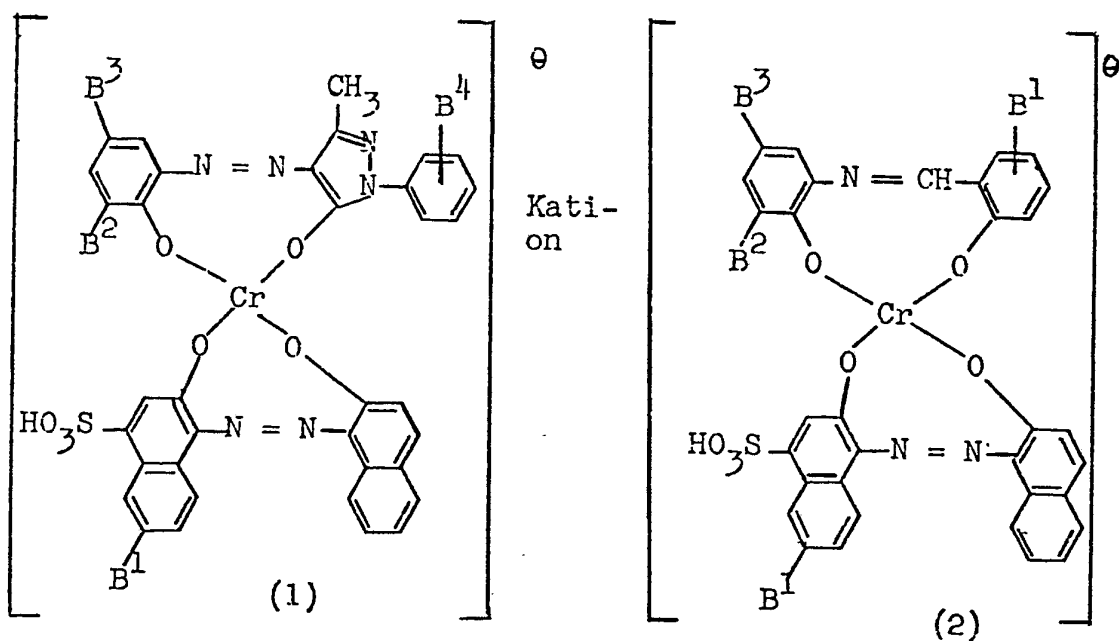
ganze Zahl von 0 bis 6 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Azofarbstoffe der Formel 3



an 1:1-Chromkomplexe der Formeln 4 oder 5



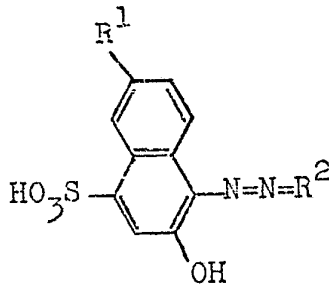
im obengenannten Lösungsmittelgemisch zu Farbstoffen der Formeln 1 oder 2



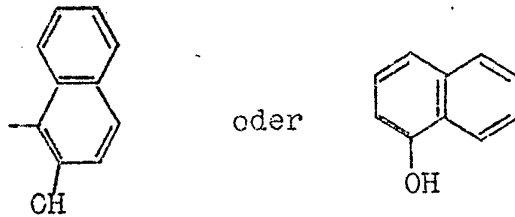
anlagert, wobei B<sup>1</sup> Wasserstoff oder Nitro, B<sup>2</sup> Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl, B<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor oder Nitro und B<sup>4</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

2. Anwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azofarbstoffe der Formel 3 im Lösungsmittelgemisch herstellt und ohne Isolierung an die 1:1-Chromkomplexe anlagert.

Das Schweizer Patent 519 622 betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Stammlösungen von sulfonsäuregruppen- und chromhaltigen Farbstoffen, denen o,o'-Dioxyazo-



als chromfreie Komponenten zugrundeliegen, wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe bedeutet und R<sup>2</sup> für Reste der Formeln



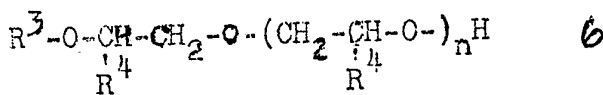
steht, mit der folgenden Zusammensetzung:

14 bis 40% - bezogen auf das Gewicht der Stammlösung - eines chromhaltigen Farbstoffes obiger Definition,

86 bis 60% eines Gemisches aus - bezogen auf das Gewicht des Gemisches -

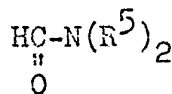
55 bis 90% Wasser,

45 bis 10% eines organischen Lösungsmittels der Formel (6)



in der R<sup>3</sup> für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe und R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und n für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht, und

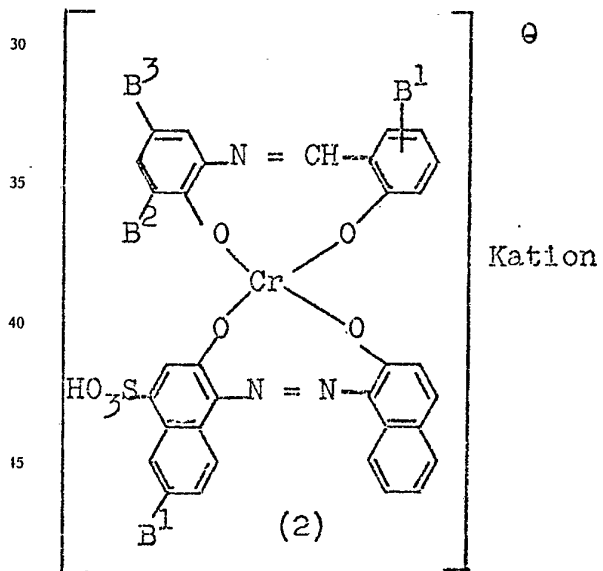
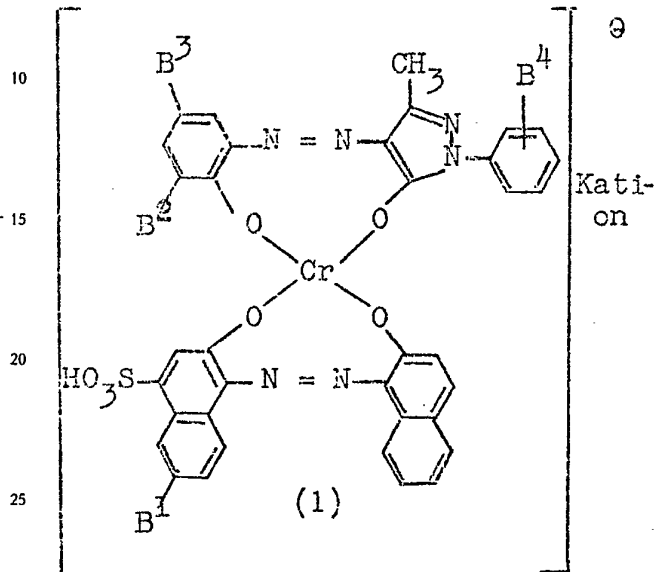
0 bis 12% eines Formamids der Formel



in der R<sup>5</sup> eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die obenge-

nannte o,o'-Dioxyazofarbstoffe der Formel in dem Lösungsmittelgemisch mit Chrom-III-Salzen bei erhöhter Temperatur behandelt.

Es wurde nun gefunden, dass es überraschenderweise auch gelingt, konzentrierte Lösungen von Farbstoffen der Formeln (1) oder (2),



in denen

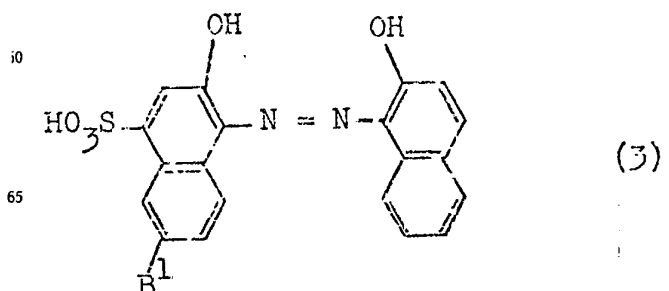
B<sup>1</sup> Wasserstoff oder Nitro,

B<sup>2</sup> Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl,

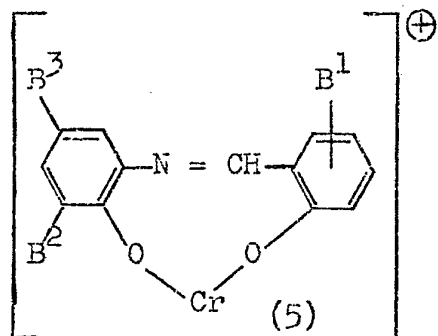
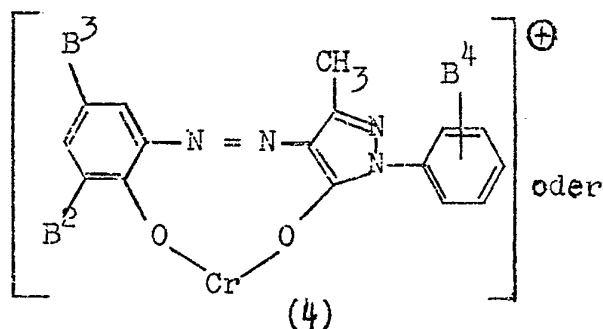
B<sup>3</sup> Wasserstoff, Chlor oder Nitro und

B<sup>4</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten,

herzustellen, wenn man Azofarbstoffe der Formel (3)



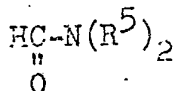
an 1:1-Chromkomplexe der Formeln (4) oder (5)



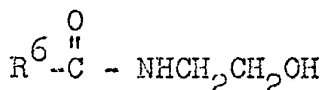
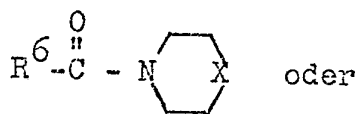
im Lösungsmittelgemisch gemäss dem Schweizer Patent 519 622 anlagert.

Eine besonders vorteilhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man auch die Azofarbstoffe der Formel (3) in dem Lösungsmittelgemisch gemäss dem Schweizer Patent 519 622 durch Umsetzung der entsprechenden Naphthochinondiazidverbindungen mit  $\beta$ -Naphthol vornimmt.

Anstelle der im Hauptpatent genannten Formamide der Formel



kann das Lösungsmittelgemisch auch N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid und/oder Verbindungen der Formel



enthalten, wobei  $\text{R}^6$  Wasserstoff oder Methyl und X eine direkte Bindung,  $-\text{CH}_2-$  oder Sauerstoff bedeuten.

Die Anlagerung der Verbindungen der Formel (3) wird vorzugsweise bei pH-Werten zwischen ungefähr 8 und 10 vorgenommen, weil man dann besonders günstige Ergebnisse erhält. Hinsichtlich weiterer Details der Zusammensetzung, der Herstellung und Verwendung der erfindungsgemässen Lösungen kann auf die Beispiele und das Hauptpatent verwiesen werden.

Ein Zusatz von Di- oder Oxycarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Glykolsäure oder  $\gamma$ -Hydroxybuttersäure bei der Herstellung der erfindungsgemässen Lösungen kann in vielen Fällen vorteilhaft sein.

Die zu den Beispielen gehörenden Formeln sind auf den Zeichenblättern zusammengestellt. Beispiel- und Formelnummern stimmen dabei überein.

#### Beispiel 1

210 Teile der wässrig-feuchten Paste, die 148 Teile 6-Nitro-2-naphthochinon-1-diazid-4-sulfonsäure, 76 Teile Wasser und 6 Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, werden in eine Mischung aus 250 Teilen Butyldiglykol und 420 Teilen Eis eingetragen. Anschliessend trägt man innerhalb 40 Minuten 40 Teile 50prozentige Natronlauge, 76 Teile  $\beta$ -Naphthol und 41 Teile 25prozentiges Ammoniakwasser ein. Nach 15stündigem Rühren ist die Kupplung beendet. In die erhaltene Farbstoffmischung werden 520 Teile der wässrigfeuchten Paste, die 234 Teile des Chrom-1:1-Komplexes des Azofarbstoffs aus diazotierter 1-Amino-2-oxy-5-nitro-benzol-3-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon enthält, 80 Teile 50prozentige Natronlauge und 8 Teile Oxalsäure krist. eingetragen. Nun wird der Ansatz 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat stellt die konzentrierte Stammlösung dar. Sie färbt Wolle in braunen Tönen.

In analoger Weise lassen sich die Lösungen von 1:2-Chromkomplexfarbstoffen herstellen, wenn man die Chrom-1:1-Komplexe der o,o'-Dioxyazofarbstoffe (Formeln siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 1 bis 3) einsetzt.

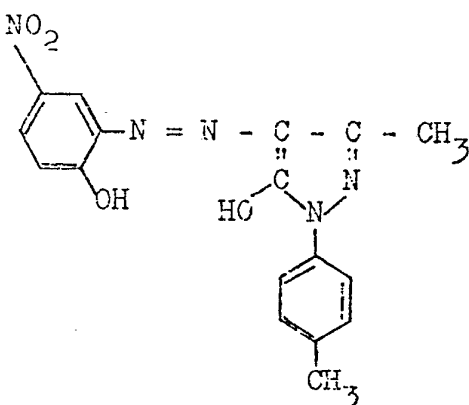
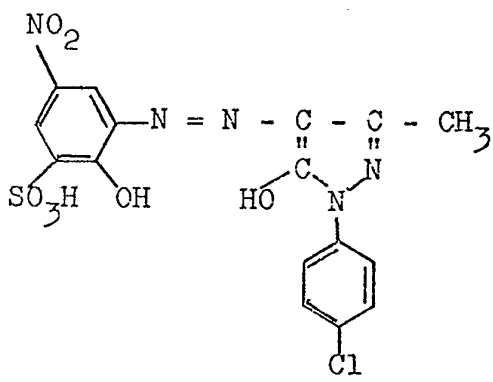
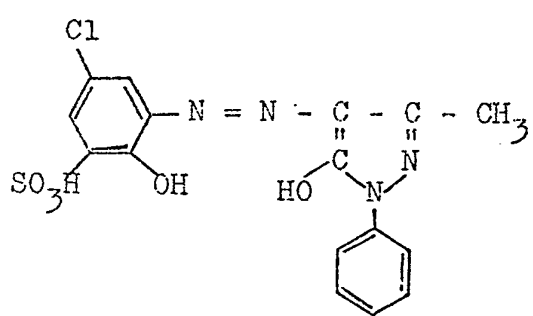
| Bei-<br>spiel | Farbton | Bei-<br>spiel | Farbton | Bei-<br>spiel | Farbton     |
|---------------|---------|---------------|---------|---------------|-------------|
| 2             | braun   | 3             | braun   | 4             | dunkelbraun |

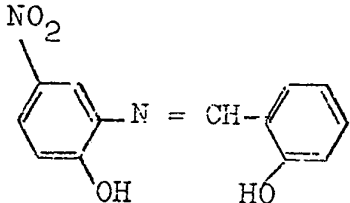
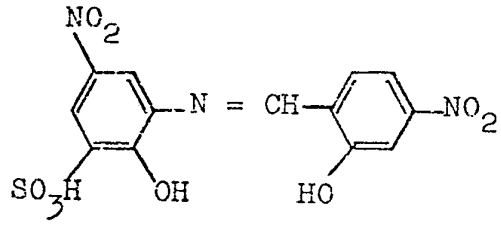
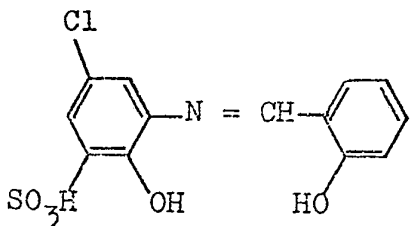
#### Beispiel 5

195 Teile der wässrig-feuchten Paste, die 125 Teile 2-Naphthochinon-1-diazid-4-sulfonsäure und 70 Teile Wasser enthält, werden in eine Mischung aus 300 Teilen Butyldiglykol und 600 Teilen Eis eingetragen. Anschliessend trägt man innerhalb von 40 Minuten 44 Teile 50prozentige Natronlauge, 78 Teile  $\beta$ -Naphthol und 30 Teile 25prozentiges Ammoniakwasser ein. Nach 15stündigem Rühren ist die Kupplung beendet. In die erhaltene Farbstoffmischung werden 194 Teile des Chrom-1:1-Komplexes des Azomethinfarbstoffs aus 1-Amino-2-oxy-5-nitro-benzol-3-sulfonsäure und Salicylaldehyd und 60 Teile 50prozentige Natronlauge eingetragen. Nun wird der Ansatz 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird von geringen Mengen Verunreinigung abfiltriert. Das Filtrat stellt die konzentrierte Stammlösung dar. Sie färbt Wolle in oliven Tönen.

In analoger Weise lassen sich Lösungen von 1:2-Chromkomplexfarbstoffen herstellen, wenn man die Chrom-1:1-Komplexe der Azomethine (Formeln siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiele 6 bis 8) einsetzt.

| Bei-<br>spiel | Farbton | Bei-<br>spiel | Farbton             | Bei-<br>spiel | Farbton            |
|---------------|---------|---------------|---------------------|---------------|--------------------|
| 6             | oliv    | 7             | gelbstichig<br>oliv | 8             | blautichig<br>oliv |

| Beispiel<br>Nr. | Azofarbstoff                                                                         | Farbton     |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2               |     | braun       |
| 3               |  | braun       |
| 4               |  | dunkelbraun |

| Beispiel<br>Nr. | Azofarbstoff                                                                        | Farbton                  |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 6               |    | oliv                     |
| 7               |  | gelbsti-<br>chig<br>oliv |
| 8               |  | blau-<br>stichig<br>oliv |