



Patent
aufrechterhalten
nach § 12 Abs. 3 ErstrG

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 09 B / 211 388 8	05. 03. 79	11. 06. 80	15. 07. 93

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Jauer, Ernst-Adolf, Dipl.-Chem. Dr., 06749 Bitterfeld, DE;
Modrow, Hans-Walter, Dipl.-Chem., 06766 Wolfen 3, DE
(73) Patentinhaber: Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, 06749 Bitterfeld, DE

(54) Verfahren zur Herstellung sulfonsäuregruppenhaltiger 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 104 003

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung sulfonsäuregruppenhaltiger 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe mit verringerter Abwasserbelastung, **gekennzeichnet dadurch**, daß man ein Gemisch von o,o'-Dihydroxymonoazofarbstoffen, von denen sich mindestens einer vom 2-Hydroxynaphthalin ableitet, in wäßrigem Medium mit der erforderlichen Menge eines anorganischen Chromsalzes und weniger als 0,8 Mol, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Mol, Salicylsäure, bezogen auf 1 Mol Chromsalz, bei einem Ausgangs-pH-Wert kleiner als 7 auf 80 bis 100°C erhitzt, bis ein pH-Wert von 2 bis 3 erreicht ist, sodann für 3 bis 6 Stunden in diesem pH-Bereich hält, anschließend einen pH-Wert zwischen 7 und 12 einstellt und danach den gebildeten 1:2-Chromkomplexazofarbstoff in an sich bekannter Weise isoliert.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sulfonsäuregruppenhaltiger 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe mit verringerter Abwasserbelastung.

Zur Herstellung sulfonsäuregruppenhaltiger 1:2-Chromkomplexfarbstoffe sind eine Reihe von Verfahren bekannt.

Beispielsweise ist es möglich, sulfonsäuregruppenhaltige, sich vom 2-Hydroxynaphthalin ableitende o,o'-Dihydroxymonoazofarbstoffe im sauren Medium bei Temperaturen über 100°C mit bestimmten Chromsalzen, wie Chromfluorid, Chromformiat oder Chrom-III-chlorid zu einem 1:1-Komplex umzusetzen und diesen 1:1-Komplex in neutralem bis alkalischem Medium mit einem weiteren Mol o,o'-Dihydroxymonoazofarbstoff zum 1:2-Komplex umzusetzen, wobei der zweite Farbstoff sowohl vom ersten verschieden als auch mit dem ersten Molekül identisch sein kann. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß zur technischen Realisierung ein hoher Aufwand an Apparaten, Zeit und Energie notwendig ist. In der Praxis werden deshalb zur Herstellung dieser sulfonsäuregruppenhaltigen 1:2-Chromkomplexfarbstoffe häufig Verfahren angewendet, wie sie auch für die Herstellung solcher 1:2-Chromkomplexfarbstoffe benutzt werden, die anstelle von Sulfonsäuregruppen Sulfonamidgruppen oder Alkylsulfongruppen enthalten. Als bekanntestes derartiges Verfahren ist hier das sogenannte Disalicylatochromatverfahren zu nennen, welches dadurch charakterisiert ist, daß die Chromierung der beiden o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe mit Hilfe des in alkalischer Lösung beständigen Natrium- oder Ammoniumdisalicylatochromats-(III) bei Temperaturen unter 100°C und einem pH-Wert von 7 bis 12 durchgeführt wird. Ein ähnliches Verfahren benutzt Oxalsäure statt Salicylsäure. Der Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß nach beendeter Reaktion die gesamte Salicylsäure bzw. Oxalsäure als Alkalisalz im Abwasser verbleibt, was eine schwere Umweltbelastung darstellt.

Eine Möglichkeit zur Verringerung dieses Nachteils ist durch die DD-PS 104 003 gegeben. Danach wird die Chromierung mit einem Chromierungsagensatz, das je Atom 0,2 bis 1,2 Mol Salicylsäure enthält, so durchgeführt, daß das heiße Chromierungsagensatz mit der alkalischen Farbstoffsuspension versetzt und unmittelbar nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 80 bis 95°C auf einen pH-Wert von 7 bis 12 eingestellt wird. Dieses Verfahren erlaubt in der Praxis die Verringerung der Salicylsäuremenge auf die Hälfte gegenüber dem Disalicylatoverfahren. Bei weiterer Verringerung des Molverhältnisses Chrom:Salicylsäure von 1:1 in Richtung auf ein Verhältnis von 1:0,2 muß die Reaktionszeit ganz erheblich verlängert werden, so daß solch ein Arbeiten mit geringeren Salicylsäuremengen als im bevorzugten Bereich der DD-PS 104 003 angegeben fertigungstechnisch nicht vertretbar ist.

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung sulfonsäuregruppenhaltiger 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe, das auch bei Anwendung von Salicylsäuremengen, die unterhalb des in der DD-PS 104 003 bevorzugt angegebenen Bereiches liegen, eine technisch vertretbare und günstige Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß wird das Gemisch der o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe nach Zugabe von weniger als 0,8 Mol, bevorzugt 0,15 bis 0,25 Mol, Salicylsäure je Mol anzuwendendes Chrom auf einen pH-Wert < 7 eingestellt und nach Zugabe des Chromsalzes auf 80 bis 100°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wird unter diesen Bedingungen zunehmend saurer. Ist der pH-Wert auf etwa 2 bis 3 abgefallen, wird ein weiteres Absinken durch Zugabe von Alkali, vorzugsweise Soda, verhindert. Nach 3 bis 6 Stunden wird die Bildung des 1:2-Komplexes durch Erhöhung des pH-Wertes auf 7 bis 12 bewirkt, wozu man vorteilhaft ebenfalls Soda verwendet. Die Bildung des 1:2-Chromkomplexes nach diesem Verfahren ist dann nach etwa 1 bis 2 Stunden abgeschlossen, so daß für die Gesamtdauer der Chromierung sich der technisch günstige Zeitaufwand von 5 bis 8 Stunden ergibt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also eine entscheidende Senkung der für die Chromierung erforderlichen Salicylsäuremenge und damit eine wesentliche Verringerung der Abwasserbelastung. Darüber hinaus wurde überraschenderweise gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren im Gegensatz zu den bisher großtechnisch praktizierten Arbeitsweisen eine Reduzierung der erforderlichen Chrommenge auf den stöchiometrischen Wert erlaubt, wodurch eine weitere Senkung der Abwassertoxizität erreicht wird. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß die nach dem neuen Verfahren hergestellten Farbstoffe eine verbesserte Löslichkeit gegenüber den nach bekannten Verfahren hergestellten Farbstoffen aufweisen.

Das nachfolgende Beispiel dient der näheren Erläuterung der Erfindung, ohne diese hierauf beschränken zu wollen.

Ausführungsbeispiel

15,4 Ma.-Teile 5-Nitro-2-aminophenol werden in 200 Vol.-Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 14 Vol.-Teilen Salzsäure 20°Bé bei 10°C mit 6,9 Ma.-Teilen Natriumnitrit diazotiert. Anschließend wird mit Sodalösung schwach kongosauer eingestellt. Die so erhaltene Diazoniumlösung läuft bei 0°C in eine Lösung von 28,8 Ma.-Teilen 2-Naphthol und 20 Vol.-Teilen Natronlauge 35°Bé in 500 Vol.-Teilen Wasser. Nach Zugabe von 20 Ma.-Teilen Soda wird auf 20°C angewärmt. Anschließend werden 29,5 Ma.-Teile Nitrodiazoamidolsäure eingetragen und bis zur Beendigung der Reaktion gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 Ma.-Teilen Salicylsäure versetzt und mit 35 Vol.-Teilen Salzsäure 20°Bé auf pH 6 eingestellt. Nach Zugabe von 35 Ma.-Teilen eines basischen Chromsulfats mit einem Cr₂O₃-Gehalt von 25 % wird auf 95°C angeheizt. Nach etwa 30 Minuten sinkt der pH-Wert auf 2 und wird durch Sodazugabe 5 Stunden zwischen 2 und 3 gehalten. Anschließend wird mit 10,5 Ma.-Teilen Soda auf pH 8 bis 9 gestellt und 90 Minuten bei 95°C gerührt. Durch Zugabe von Kochsalz und Essigsäure wird der 1:2-Chromkomplexfarbstoff nunmehr in bekannter Weise isoliert.