



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **221 188 A1**4(51) **C 09 B 45/26**
C 09 B 45/48**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 255 562 0

(22) 11.10.83

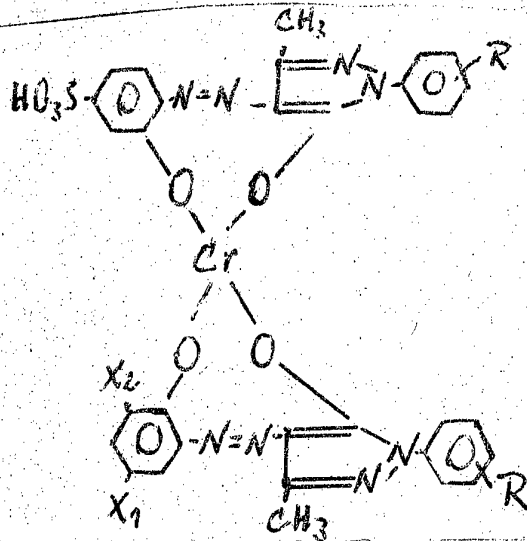
(44) 17.04.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Knöchel, Gerhard, Dipl.-Chem.; Jauer, Ernst-Adolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; DD

(54) **Verfahren zur Herstellung neuer, wasserlöslicher 2:1-Chromkomplexfarbstoffe**

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung neuer, wasserlöslicher 2:1-Chromkomplexfarbstoffe durch Umsetzung des 1:1-Chromkomplexfarbstoffes, der durch Kuppeln diazotierter 2-Aminophenol-5-sulfonsäure auf ggf. durch Cl substituiertes Phenylmethylpyrazolon erhalten wird, mit metallfreien Farbstoffen, die durch Kuppeln entsprechender diazotierter sulfonsäuregruppenfreier o-Aminophenole auf ggf. durch Cl substituiertes Phenylmethylpyrazolon erhalten werden, in alkalischem Medium unter an sich bekannten Bedingungen.

Erfindungsansprüche:**1. Verfahren zur Herstellung neuer, wasserlöslicher 2:1-Chromkomplexfarbstoffe der allgemeinen Formel**

wobei R = H oder Cl,
 X_1 = Cl, NO_2 und
 X_2 = H, Cl, NO_2

bedeuten können,

gekennzeichnet dadurch, daß die neuen 1:1-Chromkomplexfarbstoffe, die durch Kuppeln diazotierter 2-Aminophenol-5-sulfonsäure auf Phenylmethylpyrazolon oder dessen Chlorphenylderivate und Überführung in den 1:1-Chromkomplex nach üblichen Verfahren erhalten werden, durch Umsetzung mit metallfreien Farbstoffen, die durch Kuppeln entsprechender diazotierter o-Aminophenole auf entsprechende Phenylmethylpyrazolone erhalten werden, wobei die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, unter üblicherweise alkalischen Reaktionsbedingungen zu neuen 2:1-Chromkomplexen umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung der Ausgangsfarbstoffe gemeinsam unter zunächst sauren Reaktionsbedingungen zum 1:1-Chromkomplex und weiter unter alkalischen Reaktionsbedingungen zum 2:1-Chromkomplex durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung neuer wasserlöslicher 2:1-Chromkomplexfarbstoffe, die Wolle und Polyamid in gelbstichig bis blautichig roten Nuancen mit guten bis sehr guten Gebrauchsechtheiten färben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

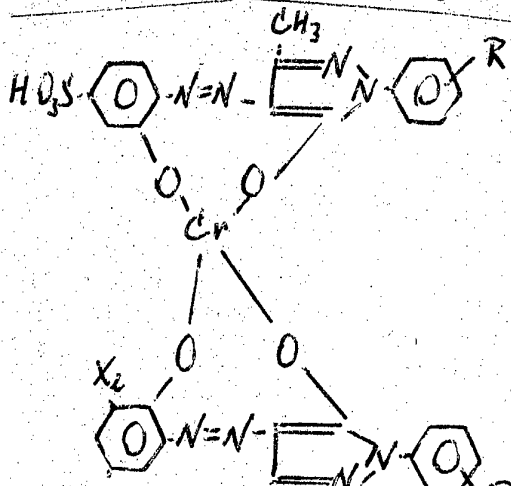
Rote 2:1-Chromkomplexfarbstoffe sind aus den DE-PS 953106, 956091, 959394, 959395, DE-AS 1098646, DE-OS 2444736 und 2443483 bekannt. Sie enthalten als Diazotierungs Komponente mindestens einmal das 2-Aminophenol-5-sulfonamid oder dessen N-Substitutionsprodukte. Als Kupplungskomponenten werden die verschiedensten Pyrazolonderivate eingesetzt, die frei von Sulfonsäuregruppen sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung neuer roter 2:1-Chromkomplexfarbstoffe, die vorzugsweise zum Färben von Wolle und Polyamid eingesetzt werden und gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten 2:1-Chromkomplexfarbstoffen eine wesentlich höhere Ergiebigkeit aufgrund ihrer höheren Farbstärke besitzen und sich vor allem durch eine höhere Löslichkeit und gute bis sehr gute Gebrauchsechtheiten auszeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Farbstoffe der Formel I in hervorragender Weise der Zielstellung entsprechen,



I

wobei $R = H$ oder Cl ,
 $X_1 = Cl, NO_2$ und
 $X_2 = H, Cl, NO_2$

bedeuten können.

Sie werden als 2:1-Chrommischkomplexfarbstoffe erhalten, wenn 1 Molekül eines 1:1-Chromkomplexfarbstoffes, der durch Kuppeln von diazotierter 2-Aminophenol-5-sulfonsäure auf ein ggf. durch Cl substituiertes Phenylmethylpyrazolon erhalten wird, mit einem zweiten Molekül eines metallfreien Monoazofarbstoffes, der durch Kuppeln eines diazotierten Derivats eines 2-Aminophenols auf ein ggf. durch Cl substituiertes Phenylmethylpyrazolon erhalten wird, umgesetzt.

Die Überführung des Farbstoffs mit der Sulfonsäuregruppe in den 1:1-Komplex erfolgt nach üblichen, an sich bekannten Verfahren, z. B. durch Erhitzen des metallfreien Farbstoffs in saurem Medium mit einem Salz des 3wertigen Chroms. Hierbei wirkt sich der Zusatz eines Hilfskomplexbildners, z. B. Salicylsäure, günstig aus.

Die Umsetzung des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffs mit dem metallfreien Farbstoff erfolgt nach an sich bekannter Weise im alkalischen Medium bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C.

Es empfiehlt sich, äquivalente Mengen beider Farbstoffe umzusetzen, jedoch werden bei Molverhältnissen zwischen 0,85:1 bis 1:0,85 noch brauchbare 2:1-Mischkomplexfarbstoffe erhalten. Ein Überschuß an metallhaltigem Farbstoff wirkt sich in der Regel weniger nachteilig aus.

Ferner kann die Herstellung der 2:1-Mischkomplexfarbstoffe dadurch erfolgen, daß man beide Ausgangsfarbstoffe zusammen mit der 3wertigen Chromverbindung und einem Hilfskomplexbildner bei einem pH -Wert von 3 bis 1 und bei Temperaturen von 50 bis 100°C erhitzt, bis der sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoff in den 1:1-Chromkomplex überführt ist und anschließend durch Zugabe von Alkali einen pH -Wert von 8 bis 10,5 einstellt und bei Temperaturen von 50 bis 100°C so lange rührt, bis der metallfreie Farbstoff nicht mehr nachweisbar ist.

Die nach obigen Verfahren erhältlichen neuen, chromhaltigen Mischkomplexe werden vorteilhaft in Form ihrer Salze isoliert und eignen sich zum Färben und Bedrucken von stickstoffhaltigen Materialien wie Wolle, Seide, Polyamiden und Leder. Sie sind zum Färben aus schwach saurem oder neutralem Bade geeignet. Die erhaltenen Färbungen besitzen hohe Gebrauchsechtheiten.

Ausführungsbeispiel

0,1 Mol des Monoazofarbstoffes, hergestellt durch Kuppeln von diazotierter 2-Aminophenol-5-sulfonsäure auf Phenylmethylpyrazolon, wird mit 0,1 Mol des Monoazofarbstoffs, hergestellt durch Kuppeln von diazotiertem 4,6-Dichlor-2-aminophenol auf Phenylmethylpyrazolon, in 1 l Wasser angeschlämmt und auf 50°C erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung von 34,8 g basischem Chromsulfat und 4 g Salicylsäure in 100 ml Wasser wird der pH -Wert auf 3 eingestellt, auf 95°C erhitzt und solange nachgerührt, bis kein sulfonsäuregruppenhaltiger Farbstoff mehr nachweisbar ist. Anschließend wird mit Natronlauge ein pH -Wert von 10 eingestellt und bei 95°C weiter gerührt, bis kein unmetallisierter Farbstoff mehr vorhanden ist. Nach Abkühlen auf 50°C wird mit Salzsäure der pH -Wert auf 7 gesenkt und durch Zugabe von Kochsalz der Farbstoff abgeschieden.

Es wird ein Farbstoff erhalten, der Wolle aus neutralem Färbepfad rot färbt mit guten Gebrauchsechtheiten.

Bei Verwendung von 4-Chlor-2-aminophenol, 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol, 4-Nitro-6-chlor-2-aminophenol und 4,6-Dinitro-2-aminophenol als Diazotierungskomponenten und Phenylmethylpyrazolon bzw. 2'-Chlorphenyl-, 3'-Chlorphenyl- oder 4'-Chlorphenyl-methylpyrazolon als Kupplungskomponenten erhält man bei der Umsetzung der metallfreien Farbstoffe mit dem 1:1-Chromkomplexfarbstoff aus diazotierter 2-Aminophenol-5-sulfonsäure auf Phenylmethylpyrazolon oder ggf. durch Cl substituierte Derivate gemischte 2:1-Chromkomplexfarbstoffe, die die angegebenen Materialien rot färben, wobei sich die Färbungen durch gute Gebrauchsechtheiten auszeichnen.