



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 B 67/22
C 09 B 35/24
C 09 B 35/364

DEUTSCHES PATENTAMT

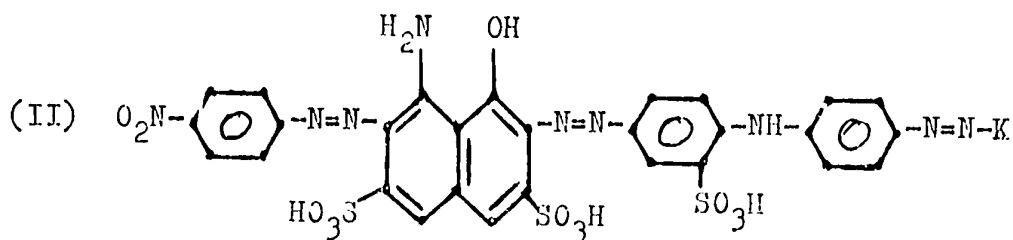
(21)	DD C 09 B / 321 754 8	(22)	14. 11. 88	(45)	31. 10. 90
(71)	siehe (73)				
(72)	Specht, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Jordan, Ernst, Dipl.-Chem.; Oschatz, Siegfried; Steinert, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Werndl, Victor, Dipl.-Chem., DD				
(73)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD				
(54)	Neue Azofarbstoffgemische				

(55) Azofarbstoffgemische aus Trisazofarbstoffen und Disazofarbstoffen; 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure als Disazokomponente; Leder, grün färbend

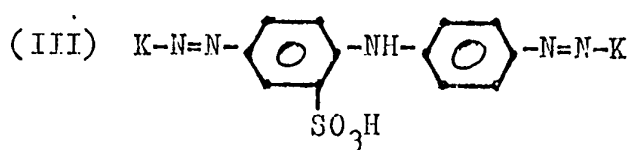
(57) Die Erfindung betrifft neue Azofarbstoffgemische, die insbesondere zum Färben von Leder in grünen Farbtönen geeignet sind. Sie werden erhalten, in dem man 1 Äquivalent bisdiazotierte 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure zunächst mit 0,65 bis 0,95 Äquivalenten einer durch saure Kupplung von diazotiertem 4-Nitroanilin auf 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhaltenen Monoazoverbindung umsetzt und danach die Kupplung mit 1,35 bis 1,05 Äquivalenten Phenol und/oder Acetessiganilid zu Ende führt.

Patentanspruch:

Neue Azofarbstoffgemische, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus Trisazofarbstoffen der Formel



und Disazofarbstoffen der Formel



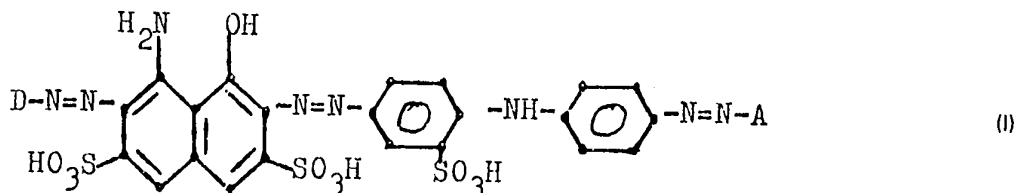
im Molverhältnis II:III = 1,8 bis 19:1, in denen K für den Rest des Phenols und/oder Acetessiganilids steht, bestehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe zum Färben natürlicher hydroxy- und stickstoffhaltiger Fasermaterialien, wie Zellulose, Baumwolle und Wolle, insbesondere aber zum Färben von Leder.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aus der DE-AS 1046221, DE-OS 2215952 und der DD-PS 108316 sind Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel



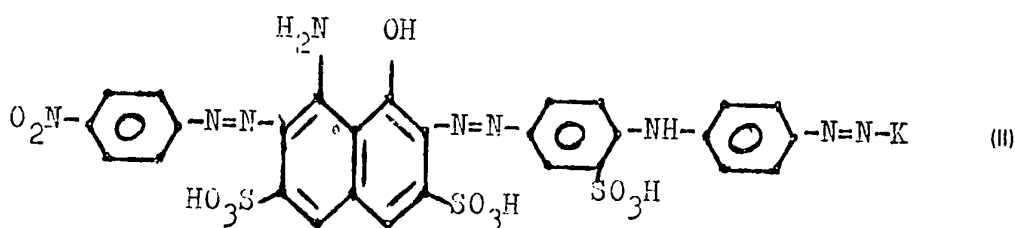
bekannt, in der D für die Reste von Diazokomponenten und A für die Reste von Azokupplungskomponenten stehen. Sie werden vorrangig zum Färben von Leder eingesetzt, wobei sich eine Vielzahl von Nuancen von tief dunkelgrün, tief blautichig grün bis hin zu rotstichig-, grünstichig- und blautichig schwarz erzielen lassen. Die Färbungen weisen ein durchgehend hohes Niveau der verschiedenen Echtheitseigenschaften auf. Nachteilig ist, daß zur Erreichung der unterschiedlichsten Nuancen eine große Anzahl von Kupplungskomponenten erforderlich ist und daß nur stumpfe Farbtöne erhalten werden.

Ziel der Erfindung

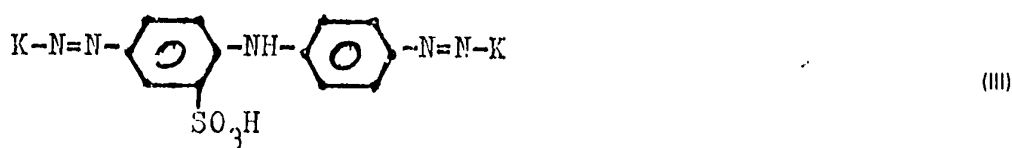
Ziel der Erfindung sind neue Farbstoffgemische, die die Nachteile der Farbstoffe des geschilderten Standes der Technik nicht oder nur in geringfügigem Maße besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß homogene Azofarbstoffgemische aus Trisazofarbstoffen der Formel



und Disazofarbstoffe der Formel



im Molverhältnis II:III = 1,8 bis 19:1 der Aufgabenstellung entsprechen.

In den Formeln steht K für den Rest des Phenols und/oder Acetessiganilids.

Die Azofarbstoffe werden erhalten, indem man 1 Äquivalent bisdiazotierte 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure zunächst mit 0,65 bis 0,95 Äquivalenten einer Monoazoverbindung, die durch saure Kupplung von diazotiertem 4-Nitroanilin auf 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure erhalten wird, kuppelt und anschließend die Kupplung mit 1,35 bis 1,05 Äquivalenten Phenol und/oder Acetessiganilid zu Ende führt. Sofern Phenol und Acetessiganilid als Schlußkupplungskomponenten gemeinsam eingesetzt werden, kann dies in beliebigem Verhältnis zueinander erfolgen.

Die Diazotierungen und Kupplungen erfolgen in an sich bekannter Weise. Die hergestellten Farbstoffgemische färben natürliche Fasermaterialien und insbesondere Leder grün, wobei je nach Variation der Mengenanteile der Ausgangskomponenten bläustichige bis klare gelbstichige Grüntöne zu erzielen sind. Die mit ihnen erhaltenen Färbungen besitzen die gleichen guten Echtheitseigenschaften wie die mit den Farbstoffen des Standes der Technik gemäß Formel I erhaltenen, was insofern überraschend ist, als die Farbstoffe der Formel III färbereitechnisch ohne Bedeutung sind und man annehmen mußte, daß sie die Echtheiten negativ beeinflussen.

Relevante Echtheitseigenschaften der neuen Azofarbstoffgemische im Vergleich zu handelsüblichen Farbstoffmarken sind aus der Tabelle ersichtlich:

Eigenschaften Echtheiten	Erfindungs- gemäß er- haltenes Farbstoff- gemisch nach Ausführungs- beispiel 1	Erfindungs- gemäß er- haltenes Farbstoff- gemisch nach Ausführungs- beispiel 2	C.I. Direct Black 155	C.I. Acid Black 208
Nuance	bläustichig grün	gelbstichig grün	grünstichig schwarz	rotstichig schwarz
Löslichkeit (60°C)	5	5	5	4
Lichtechtheit	3	3	2-3	2-3
Perspiration				
Farbton	5	5	5	1-2
Waschechtheit				
Farbton	5	5	2-3	2-3
Baumwolle	3	3	1-2	2
Wolle	5	5	3-4	4-5

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine aus 11,7 g 4-Nitro-1-aminobenzol, 170 ml Wasser, 90 g Eis, 21 ml 32%iger Salzsäure und 5,85 g Natriumnitrit bei 10°C hergestellte Diazoverbindung läuft innerhalb von 15 Minuten in eine aus 27,1 g 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 210 ml Wasser, 40 g Eis und 17 ml 32%iger Salzsäure bestehende Anschlammung ein und rührt über Nacht. Die Temperatur beträgt 15°C. Durch vorsichtige Zugabe von Natriumkarbonatlösung wird ein pH-Wert von 6,5 eingestellt, wobei der entstandene Monoazofarbstoff völlig in Lösung geht. Nachdem 19 g Natriumkarbonat und 210 g Eis zugegeben worden sind, läuft eine aus 28 g 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 400 ml Wasser, 200 g Eis, 40 ml 32%iger Salzsäure und 13,8 g Natriumnitrit bei 10°C hergestellte Bisdiazoniumverbindung innerhalb von 30 Minuten ein. Nach spätestens 30 Minuten ist kein Monoazofarbstoff mehr nachweisbar. Die Temperatur beträgt 10°C, der pH-Wert 8. Dann werden zunächst 11 g Phenol und danach 15 ml 30%ige Natronlauge zugegeben. Die Temperatur beträgt 10°C. Nach 2 Stunden wird auf 20°C angewärmt und über Nacht gerührt, mit 210 g Natriumchlorid und 50 ml 32%iger Salzsäure gefällt, isoliert und bei 100°C getrocknet. Der Farbstoff färbt Chromleder in bläustichigem Grün.

Beispiel 2

Eine aus 11 g 4-Nitro-1-aminobenzol, 170 ml Wasser, 90 g Eis, 21 ml 32%iger Salzsäure und 5,5 g Natriumnitrit bei 5°C hergestellte Diazoverbindung läuft innerhalb von 15 Minuten in eine aus 25,45 g 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 200 ml Wasser, 40 g Eis und 15 ml 32%iger Salzsäure bestehende Anschlammung ein und rührt über Nacht. Nach Zugabe von Natriumkarbonatlösung bis zum pH-Wert von 6,5 geht die Kupplung quantitativ in Lösung. Diese Kupplungslösung läuft dann zu einer analog dem Beispiel 1 hergestellten Bisdiazoniumverbindung von 28 g 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure. Anschließend wird der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten durch Zulauf von Natriumcarbonatlösung auf 6,5-6,8 gebracht. Man läßt anschließend noch 30 Minuten bei 10°C nachrühren und bringt dann zunächst 1,8 g Phenol ein. Nach Fertigstellung der einseitigen Kupplung werden 18 g Acetessiganilid, gelöst in 120 ml Wasser und 15 ml 30%iger Natronlauge, zugegeben. Der Ansatz rührt über Nacht, wobei die Temperatur von 10°C auf etwa 20°C ansteigt. Durch Zugabe von 200 g Steinsalz und 50 ml 32%iger Salzsäure wird der Farbstoff gefällt und kann danach isoliert und getrocknet werden.

Der so hergestellte Farbstoff färbt Chromleder in klaren gelbstichigen Grün.