

PATENTSCHRIFT 148 784

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 148 784 (44) 10.06.81 Int. Cl.³ 3(51) C 09 B 62/09
C 09 B 62/095
(21) WP C 09 B / 218 663 (22) 28.01.80

-
- (71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD
(72) Knöchel, Gerhard, Dipl.-Chem.; Scheffler, Heinz, Dipl.-Chem.;
Kemter, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung,
4400 Bitterfeld
-

- (54) Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher
Disazoreaktivfarbstoffe
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Disazoreaktivfarbstoffe der Formel, in der D = den Rest eines diazotierbaren, mindestens eine Sulfongruppe tragenden aromatischen Amins und X = gegebenenfalls durch C₁ bis C₄-Alkyl- bzw. SO₃H-Gruppen substituierten Phenylrest bedeuten, wobei die beiden Aminogruppen im Phenylrest in o-, m- oder p-Stellung zueinander stehen können, und ihrer entsprechenden Kupferkomplexe. Sie werden erhalten, indem man zunächst Cyanurchlorid mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in wässrigem Medium ohne Zugabe säurebindender Mittel kondensiert, sodann erfindungsgemäß in das stark saure Reaktionsprodukt unter Nutzung der bei der Kondensation freigesetzten Salzsäure die Diazokomponente und Natriumnitrit gibt, nach beendeter Kupplung zwecks Ersatz des zweiten Cl-Atoms am Triazinring den entstandenen Monoazofarbstoff mit einer aromatischen Diaminoverbindung obengenannter Bedeutung im Molverhältnis 2 : 1 zum Disazofarbstoff und gegebenenfalls weiter zum Farbstoffkupferkomplex umsetzt. - Formel -

-1- 218 663

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

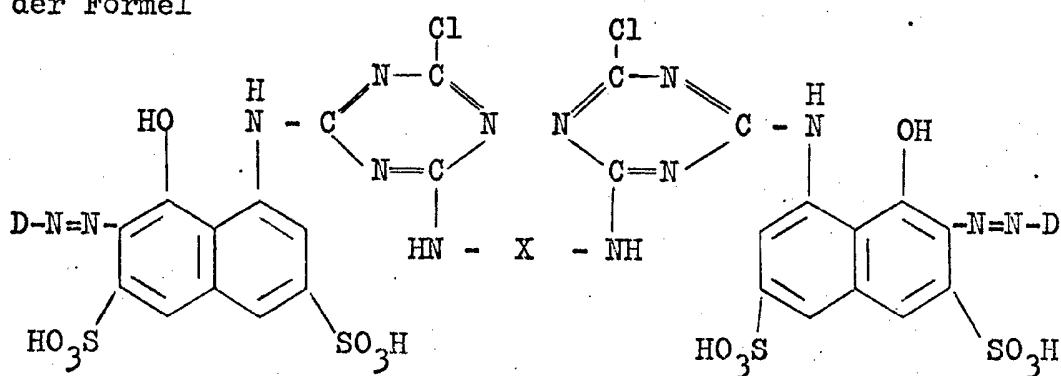
Bitterfeld, 22.1.1980

2060

Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher
Disazoreaktivfarbstoffe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Disazoreaktivfarbstoffe, die in der Säureform der Formel



entsprechen, oder ihrer entsprechenden Kupferkomplexe.

In der Formel bedeuten D = den Rest eines diazotierbaren, mindestens eine Sulfonsäuregruppe tragenden aromatischen Amins und X = einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl- bzw. Sulfonsäuregruppen substituierten Phenylrest.

Als Beispiele für mögliche Phenylendiamine sind zu nennen: o-, m-, p-Phenylendiamin sowie deren Monosulfonsäuren, 1,4-Phenylendiamin-2,5-disulfonsäure, 1,3-Phenylendiamin-4,6-disulfonsäure, 2,4-Diaminotoluol, 2,5-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure, 2,4-Diaminotoluol-5-sulfonsäure.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus den DD-PS 81 688 und DD-PS 82 178 sind Farbstoffe obengenannter Formel teilweise bekannt. Sie werden unter anderem erhalten, indem man Cyanurchlorid mit der Aminonaphtholsulfonsäure kondensiert, das erhaltene primäre Kondensationsprodukt mit der getrennt bereiteten Diazoniumverbindung der aromatischen Aminosulfonsäure kuppelt und anschließend mit einer entsprechenden Diaminoverbindung weiterkondensiert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein gegenüber der bisherigen Verfahrensweise ökonomisch günstigeres Herstellungsverfahren für Farbstoffe obengenannter Formel bzw. ihrer entsprechenden Kupferkomplexe, bzw. die Synthese neuer Farbstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß sich Farbstoffe der genannten Formel wesentlich günstiger herstellen lassen, wenn man zunächst Cyanurchlorid mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in wäßrigem Medium ohne Zugabe

säurebindender Mittel im Molverhältnis 1 : 1 bei Temperaturen zwischen 0 und 10 °C kondensiert, in das stark saure Reaktionsgemisch äquimolare Mengen einer diazotierbaren aromatischen Aminosulfonsäure und Natriumnitrit gibt, wobei unter Nutzung der bei der Kondensation freigesetzten Salzsäure Diazotierung und Kupplung erfolgen, und nach beendeter Kupplung den erhaltenen Monoazofarbstoff mit den im folgenden genannten aromatischen Diaminoverbindungen im Molverhältnis 2 : 1 zwecks Ersatz des zweiten Cl-Atoms am Cyanurchloridrest bei Temperaturen zwischen 20 und 50 °C umgesetzt, wonach der Farbstoff in bekannter Weise abgetrennt und getrocknet wird.

Von den in Frage kommenden aromatischen Diaminoverbindungen sind zu nennen:

o-, m-, p-Phenylendiamin sowie deren Monosulfonsäuren, 1,4-Phenylendiamin-2,5-disulfonsäure, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure, 2,4-Diaminotoluol-5-sulfonsäure.

Der Farbstoff kann nach an sich bekannten Verfahren der oxydativen Kupferung weiter zum entsprechenden Farbstoffkupferkomplex umgesetzt werden.

Beispiele von als Diazokomponenten verwendbaren aromatischen Aminosulfonsäuren sind:

Anilin-o-sulfonsäure, p-Toluidin-m-sulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, p-Anisidin-m-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure.

Die Diazokomponente wird vorzugsweise in fester Form zu dem Reaktionsprodukt aus Cyanurchlorid und der Aminonaphtholsulfonsäure gegeben. Anschließend wird Natriumnitrit als wäßrige Lösung zugetropft, wobei noch während der Diazotierung die Kupplungsreaktion einsetzt, so daß ein

rascher Reaktionsablauf erfolgt.

Falls erforderlich, läßt sich durch Zugabe zusätzlicher Salzsäure zu dem Reaktionsprodukt die Reaktionsgeschwindigkeit der Diazotierung erhöhen. Gegen Ende der Kupplungsreaktion kann durch Zugabe alkalisch reagierender anorganischer Verbindungen, z. B. Soda, ein für die Beendigung der Kupplungsreaktion günstiger pH-Wert von 3 bis 8 eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Herstellungsverfahren folgende Vorteile:

Durch Wegfall eines gesonderten Diazotierungsansatzes reduziert sich einerseits der Apparatebedarf, andererseits, insbesondere durch die Möglichkeit, die Diazokomponente in fester Form einzusetzen, das Reaktionsvolumen, wodurch größere Ansätze im gleichen Reaktionsgefäß gefahren werden können und damit eine wesentlich günstigere Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird. Der Bedarf an Alkali, Salzsäure und Kochsalz (zum Aussalzen) ist geringer, was wiederum zu einer deutlichen Reduzierung der Salzlast der Abwässer führt. Auch die Abwassermenge ist bedingt durch die konzentriertere Fahrweise deutlich geringer. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Fixierausbeute vornehmlich beim Färben aus langer Flotte aus. Dadurch wird eine hohe Ökonomie beim Farbstoffeinsatz und eine Reduzierung der Farbstoffrestmengen in den Färbereiabwässern erreicht.

Die Farbstoffe mit einer o-Phenylendiaminbrücke sind darüber hinaus neu.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne dieses darauf beschränken zu wollen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer Anschlammung von 18,4 g Cyanurchlorid in 130 ml Eiswasser wird eine neutrale Lösung von 31,9 g 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 150 ml Wasser gegeben. Die Temperatur wird durch Außenkühlung zwischen 0 und 10 °C gehalten. Man läßt solange nachrühren, bis keine freie Aminonaphtholdisulfonsäure mehr nachweisbar ist.

17,3 g Anilin-o-sulfonsäure werden fest eingetragen. Anschließend läßt man bei 0 bis 10 °C 6,9 g Natriumnitrit als wäßrige Lösung zutropfen. Während dieser Zeit bildet sich bereits der Farbstoff. Nach vollständigem Verbrauch des Nitrits wird zur Beendigung der Kupplung der pH-Wert durch Zugabe von 50 ml 2n Sodalösung angehoben. Nach beendeter Kupplung werden 5,4 g p-Phenylendiamin als wäßrige Lösung zugesetzt und die Temperatur auf 20 bis 50 °C erhöht. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2n Sodalösung zwischen 4 und 8 gehalten und bis zur Beendigung der Kondensation gerührt. Der Farbstoff wird durch Zugabe von Natriumchlorid abgeschieden, abgesaugt und getrocknet.

Der Farbstoff kann auch durch Sprühtrocknung abgeschieden werden. Der Farbstoff färbt Zellulose nach den üblichen Färbeverfahren in blaustichig roten Tönen mit guten Naß- und Lichteigenschaften.

218 663**Beispiel 2**

Die Kondensation der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure mit Cyanurchlorid wird wie im Beispiel 1 durchgeführt. Anschließend werden 30,3 g 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure als Dinatriumsalz eingetragen.

Nach Zugabe von 10 ml Salzsäure ($d = 1,163$) werden 6,9 g Natriumnitrit als wäßrige Lösung zugetropft.

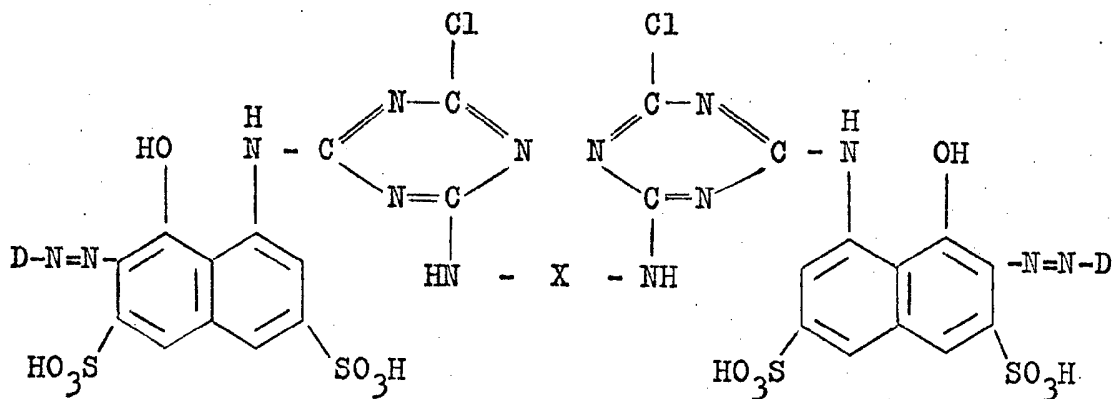
Nach vollständigem Nitritverbrauch wird zur Beendigung der Kupplung 2n Sodalösung anteilweise zugegeben. Danach werden 5,4 g p-Phenylendiamin als wäßrige Lösung zugeführt, die Temperatur auf 30 bis 50 °C erhöht und anteilweise 2n Sodalösung zugesetzt, und der End-pH-Wert 8 bis zur Konstanz gehalten.

Der erhaltene rote Farbstoff wird nach bekannten Verfahren durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der mit Natriumacetat und Kupfersulfat versetzten Lösung in den Kupferkomplex überführt, wobei ein blauer Farbstoff erhalten wird. Der Farbstoff wird durch Aussalzen abgeschieden, abgesaugt und getrocknet.

Der Farbstoff färbt nach dem Ausziehverfahren Zellulose blau mit guten Naß- und Lichtechtheiten. Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften werden erhalten, wenn statt des p-Phenylendiamins andere, bereits genannte, Diamine eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Disazoreaktivfarbstoffe, die in der Säureform der Formel



entsprechen, worin D für den Rest eines diazotierbaren, mindestens eine Sulfonsäuregruppe tragenden aromatischen Amins und X für einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl- bzw. SO₃H-Gruppen substituierten Phenylenrest steht, wobei

die beiden Aminogruppen im Phenylenrest in o-, m- oder p-Stellung zueinander stehen können, oder der entsprechenden Farbstoffkupferkomplexe durch Kondensation von Cyanurchlorid in wäßrigem Medium bei Temperaturen zwischen 0 und 10 °C mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure im Molverhältnis 1 : 1, Zugabe stöchiometrischer Mengen einer Verbindung D-NH₂ und Natriumnitrit, Kondensation der entstandenen Monoazoverbindung mit einer aromatischen Diaminoverbindung obengenannter Bedeutung im Molverhältnis 2 : 1 bei Temperaturen zwischen 20 und 50 °C, und gegebenenfalls Überführung in den entsprechenden Kupferkomplex, gekennzeichnet dadurch, daß die Kondensation des Cyanurchlorids mit der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure ohne Zugabe säurebindender Mittel erfolgt und die bei der Kondensation freiwerdende Salzsäure in einem Eintopfverfahren für die Diazotierung genutzt wird.