



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 065 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 09 B 45/06

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑰ Gesuchsnummer: 1147/84</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 08.03.1984</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.10.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Iff, Walter, Dr., St-Genis-les-Ollières/Craponne (FR) Parisot, Daniel, St-Genis-Laval (FR) Schaller, Hans, Dr., Lyon (FR)</p>
---	---

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 1:2-Chromkomplexazofarbstoffen.**

⑤⑦ Die Herstellung von zu mindestens 90 % reinen, mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthaltenden asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffen wird bewerkstelligt, indem man ein Gemisch zweier metalisierbarer Azofarbstoffe im molaren Verhältnis von 0,85 : 1,0 bis 1,2 : 1,0, die identische Diazokomponenten oder identische Kupplungskomponenten enthalten und wobei nur einer der beiden Azofarbstoffe mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthält, in einem Eintopfverfahren mit einem chromabgebenden Mittel unter Druck, bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C und einem pH zwischen 0 und 2 umsetzt und anschliessend die Umsetzung in schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem pH weiterführt.

Die erhaltenen Farbstoffe eignen sich zum Färben von insbesondere Wolle oder Polyamidmaterialien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von zu mindestens 90% reinen, mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthaltenden asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch zweier metallisierbarer Azofarbstoffe im molaren Verhältnis von 0,85:1,0 bis 1,2:1,0, die identische Diazokomponenten oder identische Kupplungskomponenten enthalten und wobei nur einer der beiden Azofarbstoffe mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthält, in einem Eintopfverfahren mit einem chromabgebenden Mittel unter Druck, bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C und einem pH zwischen 0 und 2 umsetzt und anschliessend die Umsetzung in schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem pH weiterführt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Temperatur oberhalb von 100 °C eine Temperatur von 100 bis 150 °C, insbesondere 125 bis 135 °C, wählt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als pH zwischen 0 und 2 einen pH von 0 bis 1, insbesondere 0,3 bis 0,7, wählt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem pH bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C, insbesondere bei 70 bis 100 °C, und vorzugsweise bei 90 bis 95 °C, durchführt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH einen pH von 5 bis 9, insbesondere 6 bis 8, wählt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch zweier metallisierbarer Azofarbstoffe im molaren Verhältnis von 0,95:1,0 bis 1,05:1,0, insbesondere im Verhältnis von 1:1, verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man unter einem Druck von 1 bis 3 bar chromiert.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Überschuss von 1 bis 5% an chromabgebendem Mittel verwendet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chromierung in Gegenwart katalytischer Mengen von Hilfskomplexverbindungen, insbesondere Weinsäure, Milchsäure, Zitronensäure oder Glykolsäure oder vorzugsweise Salicylsäure, durchführt.

10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Eintopfverfahren zwei mindestens durch eine wasserlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedene diazotierbare Amine, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthalten, diazotiert und auf die 1,8- bis 2,2fache molare Menge einer von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Kupplungskomponente, die in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthält, kuppelt und anschliessend gemäss der in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebenen Verfahrensweise chromiert.

11. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Eintopfverfahren ein von wasserlöslichmachenden Gruppen freies diazotierbares Amin, das in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthält, diazotiert und auf die je halbmolaren Mengen zweier mindestens durch eine wasserlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedenen Kupplungskomponenten, die je in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthalten, kuppelt und anschliessend gemäss der in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebenen Verfahrensweise chromiert.

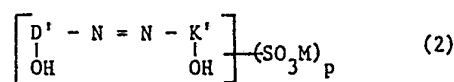
12. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei mindestens durch eine was-

serlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedene diazotierbare Amine, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthalten, getrennt diazotiert und beide Diazoniumsalze auf die 1,8- bis 2,2fache molare Menge einer von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Kupplungskomponente, die in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthält, kuppelt und anschliessend gemäss der in den Ansprüchen 1 bis 9 angegebenen Verfahrensweise chromiert.

13. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man von getrennt hergestellten Azofarbstoffen, die den in Anspruch 1 angegebenen Anforderungen entsprechen, ausgeht.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Azofarbstoffe Monoazofarbstoffe verwendet, die Diazokomponenten und Kupplungskomponenten der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe enthalten.

15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch der Azofarbstoffe der Formeln



30 verwendet, worin D und D' unabhängig voneinander einen Benzol- oder Naphthalinrest bedeuten, der durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiert sein kann, und K und K' unabhängig voneinander einen Naphthalin- oder Pyrazolonrest bedeuten, der durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiert sein kann, und worin die Hydroxygruppen in Nachbarstellung zur Azogruppe stehen, M ein Kation ist und D und D' oder K und K' identische Reste sind und p = 1 oder 2 ist.

16. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man zu mindestens 95% reine asymmetrische 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe erhält.

45 Chromkomplexazofarbstoffe sind seit langem bekannt und werden in grossem Umfang für das Färben und Bedrucken von Textilien aus Fasermaterialien in den verschiedensten Nuancen eingesetzt. Die bekannten Verfahren zur Herstellung von 1:1-, symmetrischen 1:2-, gemischten 1:2- und reinen asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffen unterscheiden sich voneinander in charakteristischer Weise; so erfolgt die Herstellung der 1:1-Chromkomplexazofarbstoffe durch Metallisieren der in wässriger Lösung vorliegenden Azofarbstoffe mit überschüssigem Chrom-(III)-Salzen, wobei ein pH von etwa 1 bis 2 eingehalten wird, um die Bildung von 1:2-Komplexen zu vermeiden; symmetrische und gemischte 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe werden im allgemeinen in wässriger Lösung bei schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem pH hergestellt, wobei sich die gemischten 1:2-Komplexe aus den symmetrischen und dem asymmetrischen Komplex zusammensetzen; reine asymmetrische 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe konnten bisher nur nach der Anlagerungsmethode aus entsprechend vorgebildeten 1:1-Chromkomplexazofarbstoffen und metallfreien Azofarbstoffen hergestellt werden.

Reine asymmetrische 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe haben trotz des aufwendigen Verfahrens zu ihrer Herstellung

grosse Bedeutung erlangt, da diese Farbstoffe gegenüber den 1:1-Chromkomplexen Vorteile in der faserschonenden Färbemethode bieten, gegenüber den symmetrischen 1:2-Chromkomplexen Vorteile im Löslichkeitsverhalten bieten und gegenüber 1:2-Chrom-Mischkomplexen Vorteile in der Brillanz der Nuancen bieten.

Diese Vorteile der reinen asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe sind verbunden mit dem aufwendigen, mehrstufigen Herstellungsverfahren: getrennte Herstellung der nicht-metalliserten Azofarbstoffe, Herstellung eines 1:1-Chromkomplexazofarbstoffes und dessen Isolierung und Umsetzung des 1:1-Komplexes mit dem metallfreien Azofarbstoff unter genauer Einhaltung der Mengenverhältnisse.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es ein neues Verfahren zur Herstellung möglichst reiner, asymmetrischer 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe zu finden, das eine Eintopf-Chromierung ermöglicht und damit dem bisher üblichen zwei- oder mehrstufigen Chromierungsverfahren überlegen ist, und welches Farbstoffe von solcher Reinheit liefert, die den heutigen hohen Qualitätsanforderungen entsprechen.

Es hat sich gezeigt, dass das weiter unten beschriebene Verfahren diesen Anforderungen genügt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von zu mindestens 90%, insbesondere 95% reinen, mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthaltenden, asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Gemisch zweier metallisierbarer Azofarbstoffe im molaren Verhältnis von 0,85:1,0 bis 1,2:1,0, die identische Diazokomponenten oder identische Kupplungskomponenten enthalten, und wobei nur einer der beiden Azofarbstoffe mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthält, in einem Eintopfverfahren mit einem chromabgebenden Mittel unter Druck, bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C und einem pH zwischen 0 und 2 umsetzt und anschliessend die Umsetzung in schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischen pH weiterführt.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren sind überraschenderweise nahezu reine asymmetrische 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe nach einem Eintopf-Chromierungsverfahren herstellbar, die weniger als 10% an symmetrischen 1:2-Komplexen enthalten. Die Eintopf-Chromierung bedeutet für die Herstellung von asymmetrischen 1:2-Chromkomplexen eine gegenüber dem Stand der Technik wesentliche Verfahrensvereinfachung.

Besonders bevorzugte Verfahrensvarianten sind dadurch gekennzeichnet, dass man

a) als Temperatur oberhalb von 100 °C eine Temperatur von 100 bis 150 °C, insbesondere 125 bis 135 °C, wählt;

b) als pH zwischen 0 und 2 einen pH von 0 bis 1, insbesondere 0,3 bis 0,7, wählt;

c) die Umsetzung in schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem pH bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C, insbesondere bei 70 bis 100 °C, und vorzugsweise bei 90 bis 95 °C, durchführt;

d) als schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH einen pH von 5 bis 9, insbesondere 6 bis 8, wählt;

e) ein Gemisch zweier definitionsgemäss verschiedener metallisierbarer Azofarbstoffe im molaren Verhältnis von 0,95:1,0 bis 1,05:1,0, insbesondere im Verhältnis von 1:1, verwendet;

f) unter einem Druck von 1 bis 3 bar chromiert;

g) einen Überschuss von 1 bis 5% an chromabgebendem Mittel verwendet.

Die Umsetzung der metallfreien Azofarbstoffe mit dem chromabgebenden Mittel erfolgt bevorzugt in wässrigem Medium in einer geschlossenen Apparatur unter Druck.

Als chromabgebende Mittel kommen Chromsalze von anorganischen oder organischen Säuren in Betracht wie z.B. Chrom-(III)-fluorid, Chrom-(III)-chlorid, Chrom-(III)-carbonat und insbesondere Chromverbindungen aliphatischer oder aromatischer Oxycarbonsäuren, die das Chrom in komplexer Bindung enthalten wie z.B. Milchsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Weinsäure und Salicylsäure. Werden in dem erfindungsgemässen Verfahren anorganische Chromsalze verwendet, so führt man die Chromierung vorzugsweise in Gegenwart katalytischer Mengen von Hilfskomplexverbindungen durch wie z.B. Weinsäure, Milchsäure, Zitronensäure oder Glykolsäure oder insbesondere Salicylsäure.

Die Chromierung kann gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Zusätze wie z.B. Salze anorganischer oder organischer Säuren erfolgen, z.B. Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man zur Chromierung des Reaktionsgemisches den pH mittels starker Säuren vorzugsweise anorganischer Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, auf einen Wert zwischen 0 und 2 einstellt, unter Druck das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur oberhalb von 100 °C aufheizt und einige Zeit, insbesondere 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden, bei dieser Temperatur belässt, anschliessend das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von vorzugsweise unterhalb 100 °C abkühlen lässt und durch Zugabe von Alkali wie z.B. Soda, einen schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen pH einstellt und die Umsetzung für kurze Zeit, vorzugsweise 10 Minuten bis 3 Stunden, insbesondere 30 bis 90 Minuten, weiterführt. Die Isolierung des zu mindestens 90% reinen asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffes kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wie z.B. Aussalzen, Filtrieren und anschliessender Trocknung.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als Salze vor.

Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischenamins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

Weitere bevorzugte Varianten des erfindungsgemässen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet,

a) dass man in einem Eintopfverfahren zwei mindestens durch eine wasserlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedene diazotierbare Amine, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthalten, diazotiert und auf die 1,8- bis 2,2fache molare Menge einer von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Kupplungskomponente, die in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthält, kuppelt und anschliessend gemäss der oben angegebenen Verfahrensweise chromiert;

b) dass man in einem Eintopfverfahren ein von wasserlöslichmachenden Gruppen freies diazotierbares Amin, das in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthält, diazotiert und auf die je halbmolaren Mengen zweier mindestens durch eine wasserlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedenen Kupplungskomponenten, die je in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthalten, kuppelt und anschliessend gemäss der oben angegebenen Verfahrensweise chromiert;

c) dass man zwei mindestens durch eine wasserlöslichmachende Gruppe voneinander verschiedene diazotierbare Amine, die in Nachbarstellung zur Aminogruppe eine metallisierbare Gruppe enthalten, getrennt diazotiert und beide Diazoniumsalze auf die 1,8- bis 2,2fache molare Menge einer

von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Kupplungskomponente, die in Nachbarstellung zur Kupplungsstelle eine metallisierbare Gruppe enthält, kuppelt und anschliessend gemäss der oben angegebenen Verfahrensweise chromiert;

d) dass man von getrennt hergestellten Azofarbstoffen, die den oben angegebenen Anforderungen entsprechen, ausgeht.

Mit den oben angegebenen bevorzugten Varianten a) bis c) des erfindungsgemässen Verfahrens wird eine weitere Verfahrensvereinfachung erreicht, da in einem Eintopfverfahren die Diazotierung, Kupplung und Chromierung [Varianten a) und b)] oder die Kupplung und Chromierung [Variante c)] durchgeführt werden kann.

Die Diazotierung der Diazokomponenten erfolgt nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Einwirken salpetriger Säure in wässrig-mineralsaurer Lösung bei tiefer Temperatur, die Kupplung auf die Kupplungskomponente erfolgt ebenfalls nach an sich bekannten Methoden, z.B. bei sauren, neutralen bis alkalischen pH-Werten.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten, metallisierbaren Azofarbstoffe bzw. die Diazo- und Kupplungskomponenten enthalten als metallisierbare Gruppen insbesondere Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen. Einer der eingesetzten Azofarbstoffe muss eine wasserlöslichmachende Gruppe, wie z.B. eine Sulfon-, Sulfonamid-, N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfonamid- oder insbesondere Sulfonsäuregruppe, enthalten.

Als Sulfongruppe kommen Alkylsulfon-, insbesondere C₁₋₄-Alkylsulfongruppen in Betracht.

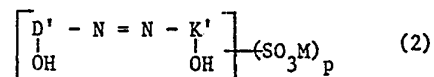
Als N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfonamidgruppe kommt insbesondere eine solche mit einem oder zwei C₁₋₄-Alkylresten in Betracht.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten metallisierbaren Azofarbstoffe sind vorzugsweise Monoazofarbstoffe, die Diazokomponenten und Kupplungskomponenten der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe enthalten.

Vorzugsweise verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren ein Gemisch der Azofarbstoffe der Formeln



und



worin D und D' unabhängig voneinander einen Benzol- oder Naphthalinrest bedeuten, der durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiert sein kann, und K und K' unabhängig voneinander einen Naphthalin- oder Pyrazolonrest bedeuten, der durch C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiert sein kann, und worin die Hydroxygruppen in Nachbarstellung zur Azogruppe stehen, M ein Kation ist und D und D' oder K und K' identische Reste sind und p = 1 oder 2 ist.

Eine ganz besonders bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1), worin D ein durch Nitro oder Chlor substituierter Benzolrest und K ein 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)- oder Naphthalinrest ist und einen Farbstoff der Formel (2), worin D' ein durch Nitro, Chlor oder gegebenenfalls Sulfo substituierter Benzolrest oder ein durch Nitro oder gegebenenfalls Sulfo substituierter Naphthalinrest und K' ein 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)- oder ein gegebenenfalls durch Sulfo substituierter Naphthalinrest ist, verwendet, wobei der Farbstoff der Formel (2) eine einzige Sulfonsäuregruppe enthält.

In dem erfindungsgemässen Verfahren werden als Ausgangsstoffe Diazokomponenten und Kupplungskomponenten oder aus diesen gebildete Azofarbstoffe eingesetzt, mit der Bedingung, dass die Azofarbstoffe identische Diazokomponenten oder identische Kupplungskomponenten enthalten und nur einer der beiden Azofarbstoffe mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe enthält.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Azofarbstoffe sind bekannt und werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt.

Als Diazokomponenten kommen z.B. solche der Benzol- oder Naphthalinreihe in Betracht, die ausser der metallisierbaren Gruppe und gegebenenfalls einer wasserlöslichmachenden Gruppe noch weitere Substituenten nicht salzbildender Art enthalten können wie z.B. Nitrogruppen, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Alkylgruppen insbesondere C₁₋₄-Alkylgruppen wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, Alkoxygruppen insbesondere C₁₋₄-Alkoxygruppen, wie z.B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy und Butoxy.

Als Beispiel seien erwähnt:

- 4- oder 5-Chlor-2-aminophenol,
 - 4-, 5- oder 6-Nitro-2-aminophenol,
 - 4,6-Dichlor-2-aminophenol,
 - 3,4,5-Trichlor-2-aminophenol,
 - 4-Chlor-5- oder 6-nitro-2-aminophenol,
 - 4-Nitro-6-chlor-2-aminophenol,
 - 4,6-Dinitro-2-aminophenol,
 - 1-Amino-2-hydroxynaphthalin,
 - 2-Amino-1-hydroxybenzol-4- oder 5-sulfonsäurephenylamid,
 - 4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-5-sulfonsäurephenyl- oder N-äthyl-N-phenylamid,
 - 2-Aminobenzol-1-carbonsäure,
 - 2-Amino-1-carbonsäure-4- oder -5-sulfonsäure,
 - 2-Aminophenol-4- oder -5-sulfonsäure,
 - 4-Chlor- oder 4-Methyl-2-amino-phenol-5- oder -6-sulfonsäure,
 - 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure,
 - 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure,
 - 2-Amino-1-hydroxynaphthalin-4- oder -8-sulfonsäure,
 - 6-Nitro-1-amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
 - 6-Brom oder
 - 6-Methyl-1-amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
 - 1-Amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
 - 4-Chlor- oder 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäureamid,
 - 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäureamid,
 - 2-Aminophenol-4- oder -5-sulfonsäure-N-methylamid,
 - 2-Aminophenol-4- oder -5-sulfonsäure-N-phenylamid,
 - 2-Aminophenol-4- oder -5-sulfonsäure-N,N-dimethylamid,
 - 4-Chlor-2-aminophenol-5-sulfonsäure-N-methyl-,
 - äthyl-, -isopropyl-, -phenylamid,
 - 4-Chlor-2-aminophenol-5-sulfonsäure-N,N-dimethyl-,
 - diäthyl- oder N-methyl-N-phenylamid
- und die entsprechenden Verbindungen, die anstelle einer Sulfonsäureamidgruppe eine Methylsulfon-, Äthylsulfon-, Phenylsulfon-, p-Methyl- oder p-Chlorphenylsulfongruppe enthalten.

Als Kupplungskomponenten kommen solche in Betracht, die in Nachbarstellung zu einer Hydroxy- oder Carboxylgruppe kuppeln können; darunter sind auch Ketoverbindungen zu verstehen, die in Nachbarstellung zu ihrer enolisierten bzw. enolisierbaren Ketogruppe kuppelbar sind. Als Kupplungskomponenten kommen insbesondere solche der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe in Betracht, die aus-

ser der metallisierbaren Gruppe und gegebenenfalls einer wasserlöslichmachenden Gruppe noch weitere Substituenten nicht salzbildender Art wie bei den Diazokomponenten beschrieben, enthalten können.

Als Beispiele seien erwähnt:

p-Kresol, p-tert.-Amylphenol,
 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,
 1-(2'-Naphthylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon,
 1-(2', 3' oder 4'-Chlorphenyl)-8-methyl-5-pyrazolon,
 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
 1-(2', 3' oder 4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
 1-n-Octyl-3-methyl-5-pyrazolon,
 8-Hydroxychinolin, Barbitursäure, 5-Brom-,
 6-Methyl- oder 6-Methoxy-2-hydroxynaphthalin,
 8-Chlor-1-hydroxynaphthalin,
 5-Chlor-1-hydroxynaphthalin,
 5,8-Dichlor-1-hydroxynaphthalin,
 4,8- oder 5,8-Dichlor-2-hydroxynaphthalin,
 2-Hydroxynaphthalin,
 1-Hydroxynaphthalin,
 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2', -3' oder
 -4'-sulfonsäure,
 1-(2'-Chlor-4' oder -5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon,
 1-[Naphthyl-(1)]-3-methyl-5-pyrazolon-4',
 -5', -6', -7' oder -8'-sulfonsäure,
 1-[Naphthyl-(2')]3-methyl-5-pyrazolon-2' oder
 -8'-sulfonsäure,
 2-Hydroxynaphthalin-4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure,
 1-Hydroxynaphthalin-4-, -5- oder -8-sulfonsäure,
 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäureamid
 oder -N-methylsulfonsäureamid,
 2,4-Dihydroxychinolin,
 5-Chlor-8-hydroxychinolin,
 1-Hydroxynaphthalin-4-, -5- oder
 -8-sulfonsäureamid,
 2-Hydroxynaphthalin-4-, -6- oder 7-sulfonsäureamid.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen, asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Produktreinheit aus, wie sie bisher nur von nach der Anlagerungsmethode hergestellten Komplexen bekannt ist.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen, asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Produktreinheit aus, wie sie bisher nur von nach der Anlagerungsmethode hergestellten Komplexen bekannt ist.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen, asymmetrischen 1:2-Chromkomplexazofarbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken verschiedenster Stoffe, vor allem aber zum Färben tierischer Materialien, wie Seide, Leder und insbesondere Wolle, aber auch zum Färben und Bedrucken synthetischer Fasern aus Superpolyamiden, Superpolyurethanen oder Polyacrylnitril. Sie sind vor allem zum Färben aus schwach alkalischem, neutralem oder schwach saurem, vorzugsweise essigsauerm Bad geeignet. Die so erhaltenen Färbungen sind gleichmässig, sehr brillant und haben gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten.

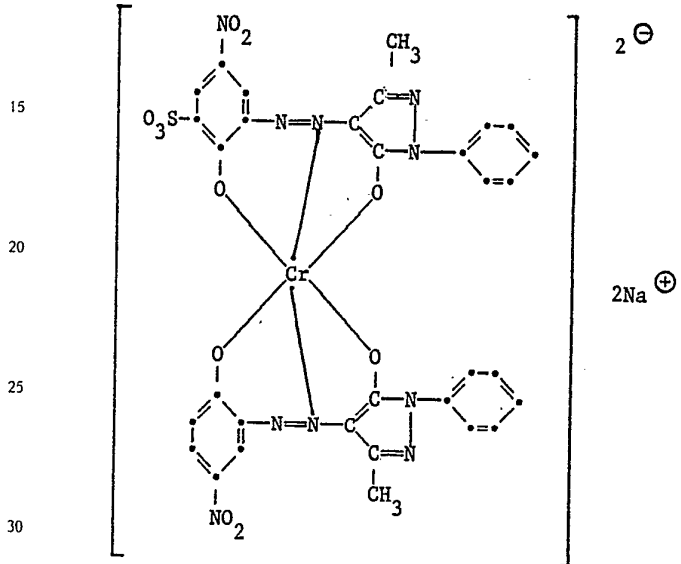
Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

Aus der US-PS 3 939 140 ist ein ähnliches Verfahren bekannt, das sich von dem erfindungsgemässen Verfahren dadurch in charakteristischer Weise unterscheidet, dass die Chromierung in organischem Lösungsmittel erfolgt.

In den folgenden Beispielen stehen Teile für Gewichtsteile. Die Temperaturen sind Celsiusgrade. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

5

10 Beispiel 1

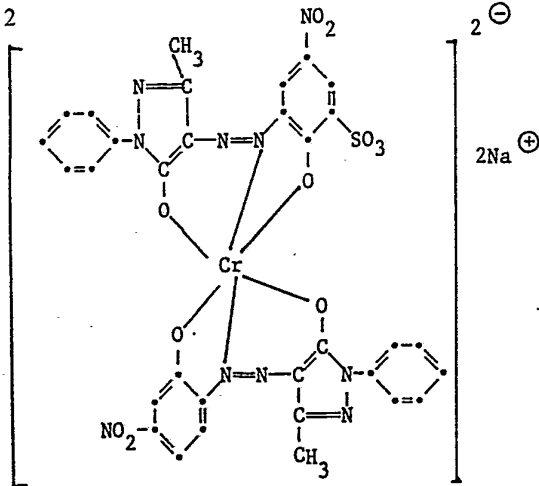


246 Teile 2-Amino-4-nitrophenol-6-sulfonsäure werden in 3000 Teilen Wasser gelöst und mit 200 Teilen 10 N Salzsäure
 35 versetzt. Diese Lösung wird mit etwa 1000 Teilen Eis auf 6 bis 8 ° C gekühlt. Zu der Lösung lässt man dann 210 Teile einer 5 N Natriumnitritlösung einfliessen, wobei die Temperatur maximal 12° erreichen darf. Es wird eine Stunde nachgerührt und ein Überschuss an Nitrit mit Sulfaminsäure zerstört. Vor
 40 der Kupplung wird die Lösung mit 150 Teilen Eis auf 10° abgekühlt und mit 45 Teilen Natriumcarbonat in 300 Teilen Wasser auf pH 3 bis 3,2 gestellt (Lösung A).

162 Teile 2-Amino-4-nitrophenol werden in 1500 Teilen Wasser gelöst unter Zusatz von 250 Teilen 10 N Salzsäure
 45 und mit etwa 300 Teilen Eis auf 10° abgekühlt. Zu der Lösung lässt man 210 Teile 5 N Natriumnitritlösung einfliessen, wobei die Temperatur der Lösung 15 bis 20° beträgt. Ein geringer Nitritüberschuss wird mit Sulfaminsäure zerstört
 (Lösung B).

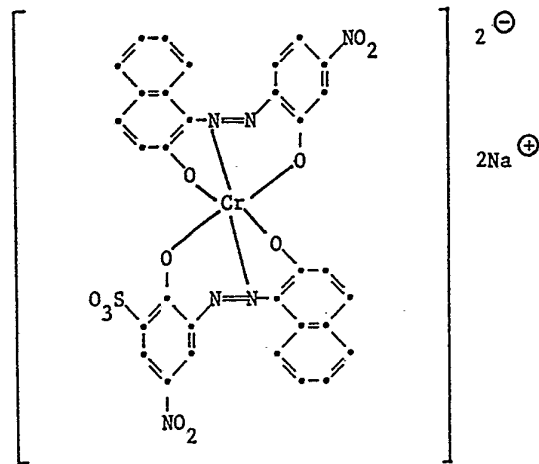
50 Zu einer Lösung aus 380 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in 4000 Teilen Wasser, die mit 10 N Salzsäure auf pH 4,5 bis 5 gestellt wurde, wird die Lösung A zugegeben wobei die Temperatur maximal 5° erreichen darf. Die Lösung wird nach beendeter Kupplung mit Natriumcarbonat auf pH 4,5
 55 gestellt. Anschliessend wird die Lösung B zugegeben. Nach beendeter Kupplung wird mit 300 Teilen 70%iger Schwefelsäure ein pH von etwa 0,5 eingestellt und der Lösung 20 Teile Salicylsäure und 176 Teile Chrom-(III)-sulfat [Cr(OH)SO₄] zugegeben. Die Lösung wird auf 130° in einer geschlossenen
 60 Apparatur aufgeheizt, so dass sich ein Druck von 1,8 bis 2 kg/cm² einstellt und 6 Stunden bei 130° belassen. Nach beendeter Metallisierung wird die Lösung auf 90 bis 95° abgekühlt und mit 800 Teilen einen 10 N Natriumhydroxid-Lösung auf pH 7,5 bis 8 gestellt. Man lässt eine Stunde nach-
 65 rühren. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert, und bei 70° getrocknet. Der gebildete Farbstoff der oben angegebenen Konstitution färbt Wolle in orangen Tönen mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 2



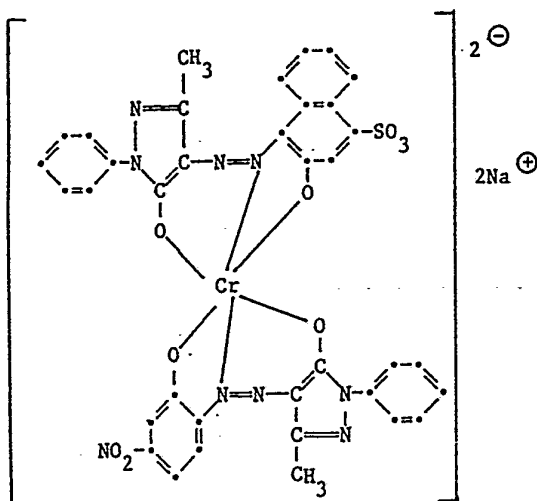
Wenn man wie in Beispiel 1 angegeben verfährt und als Lösung B eine Lösung mit 162 Teilen 2-Amino-5-nitrophenol anstelle von 2-Amino-4-nitrophenol verwendet, so erhält man den Farbstoff der oben angegebenen Konstitution, der Wolle in roten Tönen färbt.

Beispiel 3



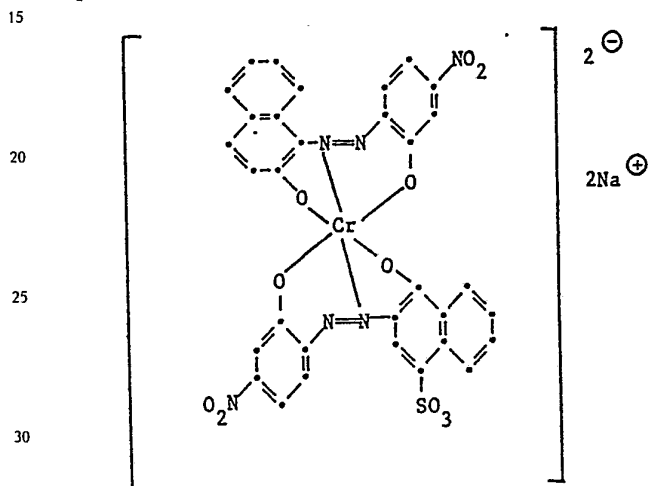
Wenn man wie in Beispiel 2 angegeben verfährt und als Kupplungskomponente 312 Teile 2-Hydroxynaphthalin anstelle von 380 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verwendet, so erhält man den Farbstoff der oben angegebenen Konstitution, der Wolle in grauen Tönen färbt.

Beispiel 4



Wenn man wie in Beispiel 1 angegeben verfährt und als Lösung A eine Lösung mit 245 Teilen 1-Amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure anstelle von 2-Amino-4-nitrophenol-6-sulfonsäure und als Lösung B die in Beispiel 2 angegebene Lösung B verwendet, so erhält man den Farbstoff der oben angegebenen Konstitution, der Wolle in roten Tönen färbt. Der erhaltene Farbstoff besteht zu 95% aus dem reinen asymmetrischen 1:2-Chromkomplex. Die Ausbeute beträgt 90%.

Beispiel 5



Eine Lösung aus 300 Teilen des Azofarbstoffes 5-Nitro-2-aminophenol-2-Naphthol und 400 Teilen des Azofarbstoffes 5-Nitro-2-aminophenol-1-Naphthol-4-sulfonsäure wird in 10 000 Teilen Wasser mit 70%iger Schwefelsäure auf pH 1 gestellt, 20 Teile Salicylsäure und 155 Teile Chrom(III)-sulfat zugesetzt. Die Mischung wird unter einem Druck von 1,8 bis 2 bar auf 130° erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wird die Mischung auf 90° abgekühlt und mit Natriumhydroxid auf pH 8 gestellt und 1 bis 2 Stunden bei 90° gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Farbstoff durch Natriumchloridzugabe abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff besteht zu 95% aus dem reinen asymmetrischen 1:2-Chromkomplex. Die Ausbeute beträgt 94%. Der so erhaltene Farbstoff der oben angegebenen Konstitution färbt Wolle in grauen Tönen.

Färbvorschrift für Wolle

In 4000 Teilen Wasser löst man 2 Teile Farbstoff gemäss Beispiel 1 und geht bei 40-50° mit 100 Teilen gut befeuchteter Wolle in das Färbebad ein. Man fügt hierauf 2 Teile 40%ige Essigsäure hinzu, erhitzt das Bad innert ½ Stunden zum Sieden und hält ¼ Stunden bei Siedetemperatur. Hierauf spült man die Wolle mit kaltem Wasser und trocknet sie. Die orange Färbung zeichnet sich durch gute Nassechtheiten und hohe Lichtechtheit aus.

Färbvorschrift für Polyamid

In ein Färbebad, das aus 3000 Teilen Wasser, 5 Teilen 40%iger Essigsäure, 10 Teilen Natriumsulfat und 2 Teile des im Beispiel 1 erwähnten Chromkomplexes besteht, wird bei einer Temperatur um 50 bis 60° mit 100 Teilen Nylon 6,6-Gewebe eingegangen. Nachdem innerhalb einer halben Stunde das Bad zum Kochen erhitzt wurde, wird eine weitere Stunde bei Siedetemperatur gefärbt. Nach dem Spülen und Trocknen resultiert eine gleichmässige orange Färbung.