

Reaktivfarbstoffe mit Vinylsulfongruppen

VON DR. J. HEYNA

FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG.
am 11. Januar 1963

Verbindungen und Farbstoffe mit Vinylsulfongruppen oder mit Gruppierungen, die leicht in Vinylsulfongruppen übergehen, besitzen im alkalischen Bereich ein hohes Additionsvermögen für viele H-aktive Verbindungen. Sie reagieren auch mit hochmolekularen Naturstoffen, die wie Wolle und Cellulose Amino- oder Hydroxylgruppen enthalten. Bei diesen Umsetzungen werden die Reaktionspartner durch feste kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Auf Grund dieser Erkenntnis gelang es, Reaktivfarbstoffe für stickstoff-haltige Fasern und für Cellulosefasern zu entwickeln.

1. Einleitung

Reaktivfarbstoffe haben im Laufe der letzten Jahre in wissenschaftlicher und in technischer Hinsicht große Bedeutung erlangt, kann man doch mit ihrer Hilfe natürliche und künstliche Fasern so färben, daß Faser und Farbstoff chemisch fest miteinander verbunden sind. Zollinger hat vor kurzem diese Neuentwicklung auf dem Farbstoffgebiet zusammenfassend geschildert [1]. Im folgenden werden die Hoechster Arbeiten über Reaktivfarbstoffe mit Vinylsulfongruppen dargestellt.

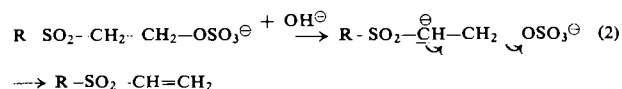
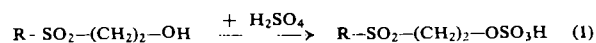
Untersuchungen über Verbindungen und Farbstoffe mit Vinylsulfongruppen oder mit Gruppierungen, die leicht in Vinylsulfongruppen übergehen können, begannen in den Farbwerken Hoechst AG. gegen Ende des Jahres 1948. Es zeigte sich, daß Farbstoffe mit derartigen Gruppen (im folgenden zusammenfassend als Vinylsulfonfarbstoffe bezeichnet) Wollfärbungen mit hoher Naßechtheit liefern. 1949 wurde erkannt, daß die guten Echtheiten die Folge einer chemischen Verknüpfung der Farbstoffe mit dem Fasermaterial sind. Die weitere Bearbeitung führte zu der Erkenntnis, daß sich diese Farbstoffe auch zum Färben von Cellulosefasern eignen und daß sie mit der Baumwolle eine feste chemische Bindung eingehen. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, wurden Reaktivfarbstoff-Sortimente für Wolle und für Baumwolle entwickelt.

Für eine eingehende Schilderung der Eigenschaften von Vinylsulfonfarbstoffen ist die Kenntnis der Reaktionsweise von einfachen Verbindungen mit Vinylsulfongruppen oder mit Gruppierungen, die leicht in Vinylsulfongruppen übergehen können, nützlich. Wir stellen der Behandlung der Farbstoffe daher eine Betrachtung der entsprechenden einfachen Verbindungen, insbesondere solcher mit β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen, voran.

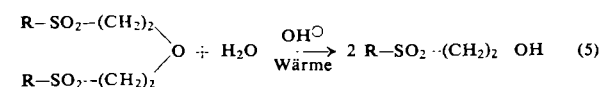
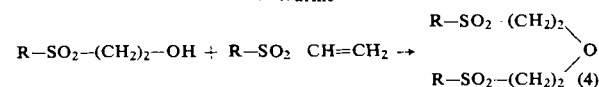
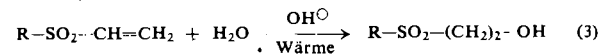
2. Chemisches Verhalten der Schwefelsäureester von β -Hydroxyäthylsulfonen

Verschieden substituierte, vornehmlich aromatische Verbindungen mit β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen sind aus β -Hydroxyäthylsulfonen und Schwefelsäure leicht zugänglich (Reaktion 1). Beim

Neutralisieren mit Alkali gehen sie in wasserlösliche, beständige Alkalisalze über. Die weitere Zugabe von Alkali führt in den meisten Fällen nahezu quantitativ zur Bildung der Vinylsulfonverbindungen (Reaktion 2) [2]. Diese Umsetzung verläuft mit hoher Geschwindigkeit bereits bei Zimmertemperatur. Die Bildung des Vinylsulfons läßt sich vielleicht so erklären, daß nach Abspaltung eines Protons von der α -Methylengruppe das nur schwach basische Sulfat-Ion besonders leicht austreten kann. Verbindungen mit der β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppe können daher als maskierte Vinylsulfone betrachtet werden.



Bei höheren Temperaturen lagern die entstandenen Vinylsulfone unter dem katalytischen Einfluß von Alkali mehr oder weniger leicht Wasser an unter Bildung von β -Hydroxyäthylsulfonen (Reaktion 3), die mit noch vorhandenen Vinylsulfonen zu Äthern weiterreagieren können (Reaktion 4). Diese Äther lassen sich in manchen Fällen durch Einwirkung von starken Alkalien in der Hitze wieder zu β -Hydroxyäthylsulfonen spalten (Reaktion 5).



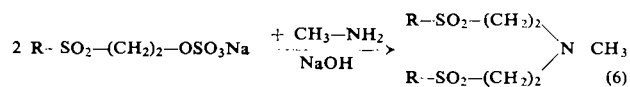
Starke verdünnte Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, verseifen β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester in der Wärme zu β -Hydroxyäthylsulfonen. Schwa-

[1] H. Zollinger, Angew. Chem. 73, 125 (1961).

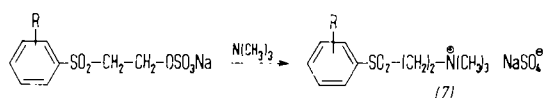
[2] DRP. 842198 (8. Jan. 1942), I.G. Farbenindustrie, Erf.: G. Kränzlein, J. Heyna u. W. Schumacher.

che Säuren, wie Essigsäure, greifen die Estergruppe auch bei längerem Kochen nicht an.

β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester und Vinylsulfone besitzen ein hohes Additionsvermögen für viele H-aktive Verbindungen, besonders im alkalischen Milieu. Besonders leicht bilden sich mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen β -aminierte Äthylsulfone [3]. Dabei können auch mehrere Wasserstoffatome des Amins durch den Äthylsulfonrest ersetzt werden (Reaktion 6).

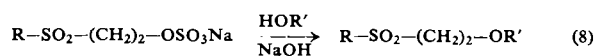


Die Einwirkung tertiärer Amine auf β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester führt zu quartären Ammoniumverbindungen (Reaktion 7) [4]. Diese lassen sich durch wäßrige Alkalien leicht in Vinylsulfone überführen [5].



Mit Alkoholen, Phenolen und Naphtholen bilden Salze von β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureestern sowohl in unverdünntem Zustand als auch in wäßriger Lösung in Gegenwart von Alkali Äther (Reaktion 8). Polyhydroxyverbindungen, wie Glykol, Glycerin oder Polyvinylalkohol, reagieren mehrmals. Verbindungen mit zwei β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen können zur Vernetzung führen.

So gelingt es, Polyvinylalkohol in wasserunlösliche Fäden oder Filme überzuführen [6]. Für den glatten Verlauf aller dieser Reaktionen ist es wesentlich, daß nur sehr wenig Alkali verwendet wird, da β -Sulfonyläther durch stärkere Alkalien, vornehmlich bei erhöhten Temperaturen, wieder gespalten werden.



Vinylsulfone und Schwefelsäureester von β -Hydroxyäthylsulfonen reagieren leicht mit Eiweiß. Polyfunktionelle Vinylsulfone sind beispielsweise gute Härtungsmittel für photographische Gelatineschichten [7].

Wird Wollfilz im neutralen, kochenden Bad z. B. mit dem Natriumsalz des Schwefelsäureesters von 3,4-Dichlorphenyl- β -hydroxyäthylsulfon behandelt, so zieht diese Verbindung quantitativ auf die Wolle auf. Die Fixierung auf der Wolle ist waschecht, der Chlorgehalt der Wollfaser ändert sich beim Waschen nicht [8]. Wel-

[3] DRP. 635298 (16. Juni 1934), I.G. Farbenindustrie, Erf.: H. Ufer.

[4] DBP. 1064055 (10. Sept. 1952), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna u. W. Riemenscheider.

[5] DBP. 932488 (11. Sept. 1952), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna u. W. Riemenscheider.

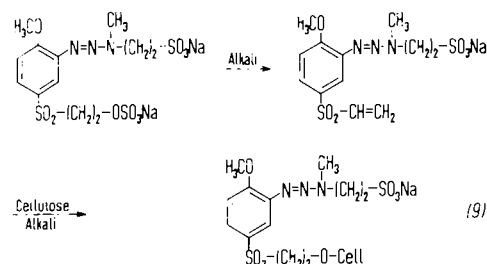
[6] DBP. 1080261 (21. Juni 1952), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, W. Starck u. H. Starck.

[7] DRP. 872153 (6. Mai 1944), Farbenfabriken Bayer, Erf.: W. Kleist, O. Bayer u. J. Heyna; DBP. 1100942 (19. März 1958), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, L. Berlin u. E. Schinzel.

[8] DBP. 965902 (19. Juli 1949), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna u. W. Schumacher.

che Gruppen des Wollweißes mit der Vinylsulfongruppe reagieren, wurde bisher nicht restlos geklärt.

Eine Diazoaminoverbindung, die eine β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppe enthält, wird bei 80 bis 85 °C in Gegenwart von Natriumsulfat und in schwach sodaalkalischem Bad auf Baumwolle fixiert (Reaktion 9). Wird anschließend gründlich gespült und durch Zugabe einer geringen Menge Mineralsäure zum letzten Spülbad die auf der Faser verankerte Diazoaminoverbindung zur Diazoverbindung gespalten, so können nun mit den verschiedensten Kupplungskomponenten, Azofärbungen auf der Faser erzeugt werden, die gute bis sehr gute Naßechtheiten aufweisen [8].



Das Verfahren kann in Analogie zur „Cyanäthylierung“ als „Sulfonyläthylierung“ der Cellulose bezeichnet werden. Die bei der Reaktion entstehende Ätherbindung ist im neutralen und sauren Bereich außerordentlich beständig. Bedingt durch die β -ständige Sulfonylgruppe wird sie jedoch bei der Behandlung mit stärkerem Alkali in der Siedehitze mehr oder weniger leicht gespalten (vgl. Reaktion 5).

3. Färberisches Verhalten von Vinylsulfonfarbstoffen

Vinylsulfonfarbstoffe sind in ihren reaktiven Eigenschaften den farblosen Vinylsulfonverbindungen und β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureestern sehr ähnlich. Im färberischen Verhalten unterscheiden sich Vinylsulfonfarbstoffe, die außer den mit Schwefelsäure veresterten β -Hydroxyäthylsulfongruppen keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, von Vinylsulfonfarbstoffen mit zusätzlichen wasserlöslich machenden Gruppen. Es ist deshalb zweckmäßig, beide Typen getrennt zu behandeln.

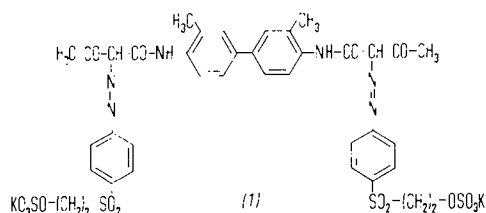
a) Vinylsulfonfarbstoffe ohne weitere wasserlöslich machende Substituenten

Farbstoffe dieses Typs können bei geeigneter Konstitution zum Färben von Celluloseesterfasern verwendet werden. Sie spalten ihre Schwefelsäureester-Gruppe in der Wärme unter der Einwirkung schwacher Alkalien, z. B. Seifenlösung, ab. Die dabei gebildeten Vinylsulfonfarbstoffe scheiden sich in außerordentlich fein und regelmäßig dispergierter Form ab und ziehen aus dieser Dispersion auf die Faser. An Stelle von Seife und schwachen Alkalien sind auch Verbindungen brauchbar, die in

wäßriger Lösung in der Wärme unter Bildung alkalischer Zersetzungsprodukte zerfallen. Neben Celluloseesterfasern lassen sich auch andere künstliche Fasern, wie Polyamid- und Polyesterfasern, mit diesen Farbstoffen gut an- und durchfärben [8,9].

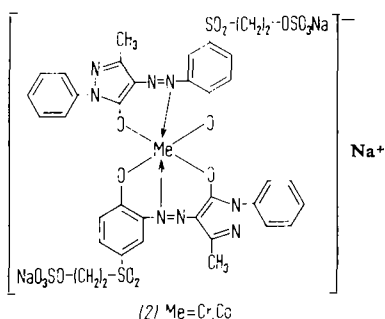
Die Färbungen besitzen im allgemeinen sehr gute Naßechtheiten und gute bis sehr gute Lichtechtheiten, so daß einigen Vertretern dieser Farbstoffgruppe praktische Bedeutung zukommt.

Auch auf Wolle und Cellulosefasern können sie appliziert werden. So läßt sich z. B. der Farbstoff der Formel (1) auf Wolle und auf Baumwolle nach speziellen Verfahren färben oder drucken und liefert gelbe Färbungen mit sehr hohen Naßechtheiten.



o,o'-Dihydroxy-azofarbstoffe mit Vinylsulfongruppen oder mit β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen besitzen als Chromierungsfarbstoffe sowie als Metallkomplex-azofarbstoffe wertvolle Eigenschaften. Sie haben als ® Metachrom- sowie als Nachchromierungsfarbstoffe praktische Bedeutung gefunden, z. B. Metachromorange H3R, Metachromgrau RL, Salicinchromorange H3R und Salicinchromgrau RL.

Die Metallisierung von o,o'-Dihydroxy-azofarbstoffen und o-Hydroxy-o'-amino-azofarbstoffen, die β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen in Form der Alkalisalze enthalten, mit Chrom- oder Kobaltsalzen führt zu 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, sofern ein Metallatom auf zwei Moleküle des Azofarbstoffs eingesetzt wird [10]. Analog den bereits bekannten 1:2-Metallkomplex-azofarbstoffen dürfte den Farbstoffen beispielsweise die Konstitution (2) zukommen. Im Gegensatz zu Farbstoffen, die an Stelle der β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen Alkylsulfongruppen



[9] DBP. 946975 (10. Juni 1952), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, A. Carl u. H. D. Wagner.

[10] DBP. 940482 (12. März 1953), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, O. Hensel u. W. Schumacher; DBP. 953103 (17. Juli 1954), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna; DBP. 1012010 (14. Mai 1955), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, W. Schumacher u. G. Jacobsen.

enthalten, können diese Farbstoffe in vielen Fällen aus ihren wäßrigen Lösungen nicht mit Säuren gefällt werden.

Mit Alkali können sie in Farbstoffe übergeführt werden, die eine oder zwei Vinylsulfongruppen enthalten. Diese 1:2-Metallkomplexfarbstoffe besitzen ein gutes Ziehvermögen, vor allem im schwach sauren pH-Bereich, und eignen sich zum Färben von Wolle, Polyamidfasern und Leder. Die Färbungen zeichnen sich durch gute bis sehr gute Trage- und Fabrikationsechtheiten aus. Auf Grund dieser Eigenschaften wurde ein Sortiment von Chrom- und Kobaltkomplexfarbstoffen auf der Basis vinyl-sulfongruppen-haltiger Farbstoffe 1958 in den Handel gebracht (® Remalan-Echt-Farbstoffe). Einige dieser Metallkomplexfarbstoffe wurden auch als ® Coranil-Echt-Farbstoffe für Leder herausgegeben.

1:2-Chrom- und Kobaltkomplex-azofarbstoffe mit β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen eignen sich auch zum Färben und Drucken von Cellulosefasern. Ein Verfahren zur Fixierung solcher Farbstoffe auf Baumwolle besteht z. B. darin, daß man die wasserlöslichen Farbstoffe auf das Fasermaterial aufbringt und das so behandelte Gut der Einwirkung von Polyalkylenimininen und alkalisch wirkenden Mitteln, wie Alkalihydroxyden, -carbonaten oder -phosphaten, unterwirft [11]. Nach diesem Verfahren werden waschechte Baumwollfärbungen erhalten, während Farbstoffe, die an Stelle der β -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppen Methyl-, Äthyl- oder β -Hydroxyäthylsulfongruppen tragen, nicht fixiert werden.

b) Vinylsulfonfarbstoffe mit weiteren wasserlöslich machenden Substituenten

Vinylsulfonfarbstoffe, die weitere Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen enthalten, sind in großer Zahl hergestellt und auf ihre Verwendbarkeit zum Färben von stickstoffhaltigen Fasern und von Baumwolle geprüft worden [8, 12]. Dabei hat sich gezeigt, daß man auf beiden Faserarten Färbungen mit sehr guten Naßechtheiten erzielen kann, und daß die Farbstoffe mit dem Fasermaterial durch kovalente chemische Bindungen verknüpft werden. Sulfonsäure- oder carbonsäuregruppenhaltige Farbstoffe der verschiedensten Klassen, wie Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyanin-farbstoffe, Nitrofarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe, sind anwendbar. Für die Naßechtheiten ist es ohne Belang, ob die reaktive Gruppe in diesen Farbstoffen eine Vinylsulfongruppe ist, oder eine Gruppe, die unter den Färbebedingungen leicht in eine Vinylsulfongruppe übergeht.

Zum Färben von Wolle wendet man Vinylsulfonfarbstoffe mit Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen in neutralem bis schwach saurem Bad an, um hohe Naßecht-

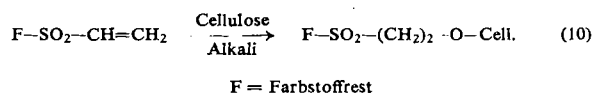
[11] DBP. 1062667 (7. Sept. 1956), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, W. Schumacher u. W. Noll.

[12] DBP. 960534 (10. Jan. 1950), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna u. W. Schumacher; DBP. 966651 (4. Juli 1950), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna u. W. Schumacher; DBP. 925121 (20. Febr. 1952), Farbwerke Hoechst AG., Erf.: J. Heyna, O. Hensel u. W. Schnorrenberg.

heiten zu erlangen. Unter diesen Bedingungen tritt wahrscheinlich zunächst Salzbildung der sauren Gruppen der Farbstoffe mit den Aminogruppen der Wolle ein, und anschließend findet dann Umsetzung der reaktiven Gruppen mit funktionellen Gruppen des Wollkeratins statt. Durch alkalische Nachbehandlung läßt sich die Reaktion der Farbstoffe mit der Faser vervollständigen [13]. Ähnlich können Polyamidfasern mit Farbstoffen vom Vinylsulfon-Typ naßecht gefärbt werden.

Mit Remalanbrillantblau B und Remalangelb GG wurden Ende 1952 und Anfang 1953 zwei Vinylsulfonfarbstoffe für Wolle und Polyamidfasern herausgegeben. Diese beiden Farbstoffe waren die ersten Reaktivfarbstoffe für Wolle, die auf dem Markt erschienen [14].

Vinylsulfonverbindungen und Schwefelsäureester von β -Hydroxy-äthylsulfonen reagieren in Gegenwart von Alkalien mit den Hydroxylgruppen der Baumwolle. Die Übertragung dieser Reaktion auf Vinylsulfonfarbstoffe mit zusätzlichen Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen hat zu einer neuen Klasse von Farbstoffen geführt, die unter der Bezeichnung [®]Remazol-Farbstoffe als Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern technische Bedeutung erlangten. Umfangreiches Beweismaterial für das Zustandekommen einer kovalenten chemischen Bindung zwischen den Remazolfarbstoffen und der Baumwollfaser wurde im Laufe der letzten Jahre erbracht [15]. Zwischen den Farbstoffen und der Cellulose findet eine der Reaktion (9) analoge Verätherung statt (Reaktion 10).



Dadurch unterscheidet sich die Bindung der Remazol-Farbstoffe von derjenigen der [®]Procion- bzw. [®]Cibacron-Farbstoffe, die esterartig an die Cellulose gebunden werden.

Für die Festigkeit der Farbstoff-Faser-Bindung gilt das über die Beständigkeit einfacher β -Sulfonyläther Gesagte. Demnach ist die Bindung in neutralem, saurem und schwach alkalischem Milieu relativ stabil, während bei Einwirkung stärkerer Alkalien, vornehmlich bei er-

höhter Temperatur, eilweise Ätherspaltung eintreten kann.

Es ist überraschend, daß sich Vinylsulfonfarbstoffe in wäßrig-alkalischem Färbegrad überhaupt mit den Hydroxylgruppen der Cellulose und nicht ausschließlich mit dem Wasser umsetzen. Ein Teil des Farbstoffs reagiert allerdings während des Färbeprozesses immer mit dem Wasser. Dabei entstehen in Analogie zu den Reaktionen einfacher Vinylsulfonverbindungen oder β -Hydroxy-äthylsulfon-schwefelsäureester wahrscheinlich Farbstoffe mit β -Hydroxyäthylsulfongruppen oder ätherartige Folgeprodukte. Für die Färbereipraxis ist es wichtig, daß diese nicht fixierten Farbstoffanteile von der Faser entfernt werden, weil sonst die Naßechtheiten der Färbung ungünstig beeinflusst werden.

Als Remazol-Farbstoff eignen sich wasserlösliche Vinylsulfonfarbstoffe, die keine oder nur eine geringe Substantivität aufweisen. Praktische Bedeutung haben vor allem Farbstoffe der Azo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon- und Phthalocyanin-Reihe. Die ersten sechs Remazol-Farbstoffe erschienen 1957 im Handel. Über die mannigfaltigen Verfahren, nach denen Remazol-Farbstoffe appliziert werden können, geben zahlreiche Veröffentlichungen Auskunft [16].

Färbungen mit Remazol-Farbstoffen besitzen eine beachtliche Echtheit. Sie stehen in dieser Beziehung zwischen nachbehandelten Direktfarbstoffen und [®]Indanthren-Farbstoffen. Weitere Eigenschaften dieser Farbstoffklasse sind gute Ätzbarkeit, gutes Verhalten bei Kunsthazausrüstungen sowie Beständigkeit gegen saure Industriegase. Die Lichtechtheit von Färbungen mit Remazol-Farbstoffen ist überwiegend gut bis vorzüglich.

Der Verfasser dankt allen, die an den Arbeiten beteiligt waren. Sein Gedenken gilt im besonderen seinem verstorbenen Kollegen und Mitarbeiter Dr. Willy Schumacher.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 245]

[13] F. Osterloh, *Melliand Textilber.* 41, 1533 (1960).

[14] F. Schlaeppli, *Amer. Dyestuff Reporter* 47, 377 (1958); H. Zollinger: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser, Basel 1958, S. 181 u. 183.

[15] E. Bohnert, *Melliand Textilber.* 42, 1156 (1961).

[16] O. Ziegler, *Melliand Textilber.* 39, 66 (1958); H. Zimmermann, *Melliand Textilber.* 39, 1026 (1958); E. Bohnert u. R. Weingarten, *Melliand Textilber.* 40, 1036 (1959); H. U. von der Eltz u. F. Osterloh, *Melliand Textilber.* 40, 1445 (1959); H. U. von der Eltz, *Melliand Textilber.* 40, 69 (1959); A. Bode, *Melliand Textilber.* 40, 1304 (1959); H. Zimmermann, *Melliand Textilber.* 41, 1555 (1960); E. Ungermann, *Melliand Textilber.* 42, 89 (1961); H. U. von der Eltz, *Melliand Textilber.* 42, 671, 929 (1961); E. P. Sommer, *Amer. Dyestuff Reporter* 47, 895 (1958); E. Ungermann u. W. Hacker, *SVF-Fachorgan* 15, 111 (1960); H. U. von der Eltz u. H. Wachner, *ibid.* 16, 325 (1961).