

VON DR.-ING. K. SCHIMMELSCHMIDT, DR. HERMANN HOFFMANN UND DR. E. BAIER
FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

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

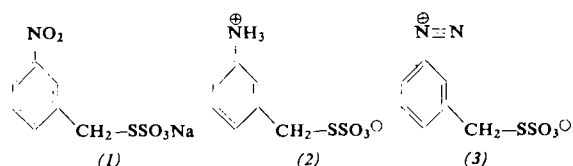
Farbstoffe, die als wasserlöslich machende Gruppen nur Thiosulfat-Reste enthalten, lassen sich auf Cellulose in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Natriumsulfid, rasch und unter milden Bedingungen zu höhermolekularen unlöslichen Farbstoffen polykondensieren. Diese Art der Fixierung, bei der im Gegensatz zu den Reaktivfarbstoffen keine Reaktion mit der Faser eintritt, führt zu naßechten Färbungen. Herstellung und Anwendung der Farbstoffe werden beschrieben.

1. Einleitung

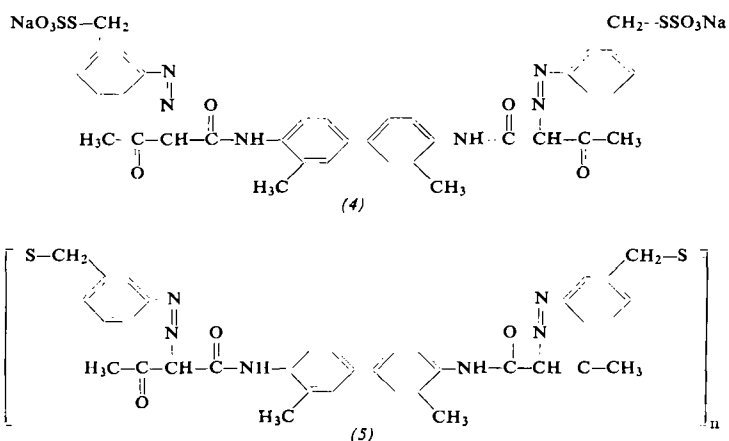
Alkalisalze von Thioschwefelsäure-S-alkylestern (Bunte-Salze) lassen sich unter verschiedenen Bedingungen in Disulfide überführen. Diese Reaktion sollte zur Verbesserung der Naßechtheiten substantiver Farbstoffe dienen, bei denen ein Teil der Sulfogruppen durch Thiosulfatgruppen ersetzt ist. Wir haben einige derartige Farbstoffe durch Umsetzung thiosulfat-haltiger Diazoverbindungen mit Kupplungskomponenten, die zum Aufbau substantiver Azofarbstoffe gebräuchlich sind, hergestellt.

Während aliphatische Amine, die Thiosulfat-Reste enthalten, bekannt sind [1], fehlten entsprechende aromatische, diazotierbare Amine. (Die bekannte o-Aminophenyl-thioschwefelsäure geht beim Diazotieren in das nicht kuppelnde Benzothiadiazol über [2]). Es gelang

säure (1) erhaltliche m-Aminobenzyl-thioschwefelsäure (2) in m-Diazobenzyl-thioschwefelsäure (3) übergeführt.



Kupplung der Verbindung (3) mit Derivaten der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure ergab substantive Farbstoffe, deren Färbungen auf Baumwolle tatsächlich bessere Naßechtheiten aufwiesen als Färbungen mit analogen Farbstoffen, die Sulfogruppen an Stelle der Thiosulfat-Reste enthielten.



uns, derartige Amine durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mit Eisen und Eisensulfat herzustellen und in reiner Form zu isolieren. So wurde die aus dem Natriumsalz der m-Nitrobenzyl-thioschwefel-

[1] DBP. 869066 (1953), Bobingen AG., Erf.: P. Schlack.

[2] DRP. 120504 (1900), Clayton Aniline Comp.

Die Verbindung (3) wurde auch mit 4,4'-Bis-(acetacetyl-amino)-3,3'-dimethyl-diphenyl ([®]Naphtol AS-G) gekuppelt. Es entstand der Farbstoff (4), dessen Wasserlöslichkeit nur durch Thiosulfat-Gruppen erreicht wird. Die mit (4) aus sodaalkalischen Flotten erhaltenen gelben Baumwollfärbungen hatten bessere Naßechtheiten

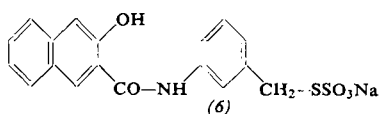
als Färbungen mit Farbstoffen, die neben den Thio- schwefelsäure- noch Sulfogruppen enthielten. Sie erreichten die Naßechtheiten von Küpenfärbungen.

Die wasserlöslichen Farbstoffbuntesalze waren unter den Färbebedingungen offensichtlich in wasserunlösliche Disulfide übergegangen, deren Struktur entweder polymeren Ketten mit dem Kettenglied (5) oder ringförmigen Oligomeren entspricht.

Von dieser Beobachtung ausgehend wurde eine Gruppe neuer, leicht auf Baumwolle fixierbarer Farbstoffe entwickelt.

2. Herstellung von Farbstoffbuntesalzen

Aus anwendungstechnischen Gründen haben wir bevorzugt Farbstoffe aufgebaut, die mehrere Thiosulfat-Reste enthalten, Farbstoffe mit nur einer derartigen Gruppe sind nur in Ausnahmefällen brauchbar. Sie können durch Kuppeln thiosulfat-haltiger Diazoverbindungen mit polyfunktionellen, sulfogruppen-freien Komponenten, z.B. mit Naphtol AS-G, Naphtol AS-FGGR oder dem aus (2) und 2-Hydroxy-3-napthoesäure erhältlichen Naphtol (6) hergestellt werden.



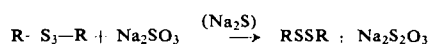
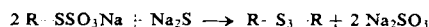
Ein anderes Verfahren zum Aufbau polyfunktioneller Farbstoffbuntesalze besteht in der Kondensation aliphatischer oder aromatischer Amine, die Thioschwefelsäure-Gruppen tragen, mit Farbstoffen, die reaktionsfähige Halogenatome enthalten, z. B. mit Farbstoff-sulfonsäurechloriden oder -carbonsäurechloriden. Zu den so erhältlichen Produkten gehören das ®Inthionbrillantblau 15G sowie weitere blaue und grüne Farbstoffe.

Als Acetatseiden-Farbstoffe bereits beschriebene Farbstoffbuntesalze [3,4] sind als Polykondensationsfarbstoffe unbrauchbar.

3. Eigenschaften der Farbstoffbuntesalze

Die Eigenschaften der thiosulfat-haltigen Farbstoffe werden weitgehend durch diese Gruppierungen bestimmt. Sie geben praktisch alle Reaktionen der Buntesalze.

Für die Kondensation von Buntesalzen zu Disulfiden gibt es mehrere Möglichkeiten [5]. Am raschesten und unter den mildesten Bedingungen verläuft die Umsetzung mit Natriumsulfid als Kondensationsmittel [6]. Sie führt mit quantitativer Ausbeute zu den Disulfiden.



[3] US.-Pat. 2283326 (1942), Ges. Chem. Ind., Basel, Erf.: F. Felix u. W. Müller.

[4] Brit. Pat. 510453 (1939), Ges. Chem. Ind., Basel, Erf.: F. Felix u. W. Huber.

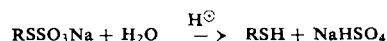
[5] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 67.

[6] DBP. 928733 (1955), Farbwerke Hoechst, Erf.: P. Schlack; G. Spielberger, Kautschuk 13, 137 (1937).

Dagegen bilden sich mit anderen Kondensationsmitteln oft wasserlösliche Nebenprodukte, mit Alkalilaugen z. B. Sulfinsäuren [7]. Da die Naßechtheiten der Färbungen schon durch einen geringen Gehalt an wasserlöslich machenden Gruppen verringert werden, müssen die Buntesalzgruppen möglichst vollständig und ohne Bildung wasserlöslicher Nebenprodukte umgesetzt werden. Auch aus diesem Grunde ist die Kondensation in Gegenwart von Natriumsulfid zur Fixierung des Farbstoffs am besten geeignet.

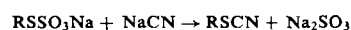
Die bei der Polykondensation entstehenden aliphatischen Disulfidgruppen sind im Gegensatz zu aromatischen Disulfidgruppen gegen Natriumsulfid stabil; einmal polykondensierte Farbstoffe bleiben daher auch bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumsulfid wasserunlöslich. Sie unterscheiden sich darin von den Schwefelfarbstoffen, die bei der Einwirkung von Natriumsulfid in wasserlösliche Mercaptide übergehen.

Farbstoffbuntesalze eignen sich aber nicht nur zur Polykondensation auf Cellulose. Beispielsweise führt die saure Hydrolyse zu Mercaptanen [8], die sich meist in gut filtrierbarer Form abscheiden.



Die Mercaptane sind wasserunlöslich, gegen Luftsauerstoff stabil und können als Dispersionsfarbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. In wäßrigen Alkalilaugen lösen sie sich als Mercaptide, die durch Luftsauerstoff leicht zu unlöslichen Disulfiden oxydiert werden. Ihre Lösungen lassen sich daher zur Herstellung von naßechten Färbungen und Drucken auf Baumwolle und Zellwolle einsetzen.

Alkalicyanide überführen die Farbstoffbuntesalze im wäßrigen Medium schon bei Raumtemperatur glatt in die Rhoda-



nide [9], die unter Bildung von Disulfiden oder mit benachbarten Gruppen unter Ringschluß weiterreagieren können.

4. Anwendung der Farbstoffbuntesalze

Für die Anwendung der Farbstoffbuntesalze wurden fünf Klotzfärbverfahren ausgearbeitet, die sich in Einbad- und Zweibad-Verfahren einteilen lassen. Allen ist gemeinsam, daß die Färbung in Gegenwart von Schwefelverbindungen im alkalischen Medium fixiert wird. In einzelnen Fällen läßt sich auch im neutralen Medium eine quantitative Fixierung erreichen.

Bei den Einbad-Verfahren enthalten die Farbstoff-Klotzlösungen Zusätze, die bei erhöhter Temperatur Alkalisulfide entwickeln. Die geklotzten und getrockneten Färbungen werden 1 oder 2 min gedämpft (Einbad-Klotz-Dämpfverfahren) oder kurze Zeit trocken erhitzt (Einbad-Klotz-Thermofixierverfahren) und so fixiert.

Bei den Zweibad-Verfahren enthält die Farbstoff-Klotzlösung lediglich die üblichen Zusätze, wie Harnstoff und Verdickungsmittel. Zur Fixierung werden die getrockneten

[7] A. Dornow, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 568 (1939).

[8] U. Weiss u. H. Stekol, J. Amer. chem. Soc. 72, 1687 (1950).

[9] H. B. Footner u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1925, 2887.

Färbungen entweder auf dem Jigger bei 30–60 °C mit einer Natriumsulfitlösung relativ geringer Konzentration nachbehandelt (Zweibad-Klotz-Jigger-Verfahren) oder mit einer Natriumsulfitlösung höherer Konzentration überklotzt, die kurze Zeit bei Raumtemperatur einwirkt [Luftgang von 30–40 sec Dauer (Zweibad-Klotz-Luftgangverfahren) oder Aufdocken der Ware und kurzes Verweilen auf der Docke (Zweibad-Klotz-Aufdockverfahren)]. Bei allen Verfahren ist die Fixierung praktisch quantitativ, so daß die Färbungen jeweils nur einen kurzen Spül- und Seifenprozeß benötigen. Am interessantesten ist das Zweibad-Klotz-Luftgangverfahren, weil hier zur Fixierung keine Energie zugeführt werden muß und weil auf Grund der kurzen Fixierzeiten große Warendurchsätze möglich sind.

Man kann die Klotzfärbungen auch im sauren Medium mit Formaldehyd oder mit Substanzen, die Formaldehyd abspalten, fixieren. Die Thiosulfat-Gruppen dürften dabei zunächst in SH-Gruppen übergehen, die dann mit Formaldehyd zu Mercaptalen oder unter Ringschluß

mit benachbarten Gruppen zu Heterocyclen weiterreagieren. Nach diesem Verfahren läßt sich Baumwolle in einem Arbeitsgang färben und knitterfest ausrüsten. Die Polykondensationsfarbstoffe dienen in der Baumwollfärberei vorwiegend als Klotz-Farbstoffe. Sie ziehen auf Grund ihrer geringen Substantivität aus verdünnten Lösungen meist nur schwach auf ungebeizte Baumwolle. Dagegen werden Wolle und Polyamidfasern aus verdünnten Lösungen kräftig gefärbt. Die Reaktionen beim Färben von Wolle mit Farbstoffbuntsalzen wurden kürzlich beschrieben [10]. Die erzielten Färbungen haben ausgezeichnete Echtheiten.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 247]

[10] B. Milligan u. J. M. Swan, Textile Res. J. 31, 19 (1961); F. Osterloh: Vortrag auf der VTCC-Tagung in Baden-Baden am 8. Juni 1962, vgl. Angew. Chem. 74, 699 (1962).

Neue Methode zur Polymerisation von Äthylen bei niedrigen Drucken

VON DR. G. BIER, DR. G. MESSWARB, DR. E. NÖLKEN, DR. M. LEDERER
DR. W. EICHHORN UND DR. KLAUS HOFMANN

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

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

Äthylen läßt sich in wäßrigen Silbersalzlösungen bei Drucken von 1 bis 100 atm unter Komplexbildung anreichern und in Form dieser Additionsverbindung radikalisch polymerisieren. Als Initiatoren kommen Salze der Perschwefelsäure, Diacetylperoxyd und Ester der Perkohlensäure in Frage. Die Polymerisation wird auch durch energiereiche Strahlung eingeleitet. Sie führt zu ähnlichen Raumzeitausbeuten und Molekulargewichten (Viscositätszahlen) wie die bekannten Niederdruckverfahren. Die Reaktionsbedingungen sind am günstigsten bei einem Verhältnis von 1 bis 2 komplex gebundenen Äthylenmolekülen pro Silberion. Bei einer geringeren Monomerkonzentration, als dem Molverhältnis Äthylen : Silberionen = 1:1 entspricht, verläuft die Polymerisation langsamer. Auch größere Mengen nicht komplex gebundenen Äthylens beeinflussen die Polymerisation.

1. Einleitung

Die radikalisch initiierte Polymerisation des Äthylens wird meist bei hohen Drucken (>1500 atm) und relativ hohen Temperaturen (>150 °C) durchgeführt. Hohe Drucke (hohe Monomerkonzentrationen) sind erforderlich, um hohe Molekulargewichte zu erhalten. Allerdings entstehen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes der Äthylendampfdruckkurve (+9,6 °C) hochmolekulare Produkte auch bei geringeren Drucken, doch sind dann die Raumzeitausbeuten geringer.

Niederdruckverfahren zur Herstellung von Polyäthylen hohen Molekulargewichtes und hoher Dichte bedienen sich spezieller Katalysatorsysteme (Mischkatalysatoren, Komplexkatalysatoren usw.), die Polymerisation verläuft aber nicht radikalisch.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur radikalischen Polymerisation von Äthylen in wäßriger Phase bei relativ niedrigen Drucken beschrieben [*].

2. Äthylen-Komplexverbindungen in wäßrigen Metallsalzlösungen

Metallionen können in wäßriger Lösung mit Olefinen Komplexe bilden [1]. Beim Äthylen sind π -Komplexe mit den Ionen Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} und Pt^{2+} bekannt.

[*] Belg. Pat. 602153 (4. Okt. 1961) Farbwerke Hoechst AG., Erf.: E. Nölken, G. Meßwarb, G. Bier u. M. Lederer.

[1] R. N. Keller, Chem. Reviews 28, 229 (1949).