

Verfahren zur nachträglichen Modifizierung von Schwefelfarbstoffen

Ing. GERD SCHREINER, KDT,

Mitteilung aus der Forschungsabteilung Farbenchemie im VEB Farbenfabrik Wolfen (Leiter: Dr. Zeiler)

0. Einleitung

In letzter Zeit haben Verfahren zur nachträglichen Modifizierung von Schwefelfarbstoffen auf dem gefärbten Material, die im allgemeinen eine Steigerung der Naßechtheiten zum Ziel haben, wesentlich an Bedeutung gewonnen. Die Ursachen dieser Entwicklung liegen in den gestiegenen Echtheitsforderungen der Konsumenten und weiterhin darin, daß von der chemischen Industrie dafür heute moderne Produkte zur Verfügung stehen, mit denen gleichzeitig erheblich tonreinere Schwefelfärbungen erreichbar sind. Damit können diesem Farbstoffsortiment oft Einsatzgebiete erschlossen werden, die sonst den sehr viel teureren Schwefelküpen- und Küpenfarbstoffen vorbehalten bleiben.

1. Konstitution der Schwefelfarbstoffe

1.1. Allgemeines

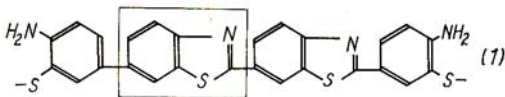
Obwohl die Schwefelfarbstoffe zu den ältesten, industriell hergestellten Farbstoffen zählen (erste Patente Vidal 1893), stellen sie die, in bezug auf Entstehung und Konstitution, wohl am wenigsten erforschte Farbstoffklasse dar. Die Gründe dafür liegen in der außerordentlich schwierigen Isolierbarkeit definierter Zwischen- und Endprodukte, die bei der Herstellung als amorphe, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Körper anfallen. Weiterhin gibt es wenig brauchbare Verfahren zur präparativen Reindarstellung der Substanzen, die als Grundverbindungen der Schwefelfarbstoffe angesehen werden.

Nach Reaktionsbedingungen und Ausgangsprodukten unterscheidet man die Schwefelfarbstoffe grundsätzlich in Back- und Chinonimin- oder Kochfarbstoffe, die in ihrer Konstitution einige wesentliche Unterschiede aufweisen.

1.2. Schwefel-Backfarbstoffe

Zu dieser Untergruppe gehören gelbe bis braune Farbstoffe, die durch Schmelzen (Backen) von aromatischen Amino- oder Nitroverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallsalzen mit Schwefel oder Natriumsulfid hergestellt werden. Eingehendere Untersuchungen zur Klärung der Konstitution dieser Farbstoffe ergaben als charakteristisches, chromophores Strukturelement den Benzthiazolring (in Formel (1) umrandet) [1].

Darüber hinaus sind weitere Schwefelatome in Form von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen, die in o-Stellung zu endständigen Aminogruppen stehen, enthalten. Als Beispiel für einen Backfarbstoff soll in Formel (1) die Konstitution des Hauptbestandteiles eines gelben Farbstoffes dargestellt werden, der durch Verschmelzen eines Gemisches Benzidin/Dehydrothiolutidin mit Schwefel erhalten wird:



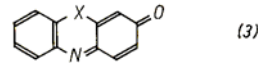
Die Löslichkeit der ziemlich großmolekularen Farbstoffkörper in Natriumsulfidküpen beruht auf dem Vorhandensein von Disulfidbrücken, die in diesem Medium reaktiv gespalten werden und dissoziationsfähige Merkaptidgruppen als Bruchstücke hinterlassen.

1.3. Chinonimin-Schwefelfarbstoffe

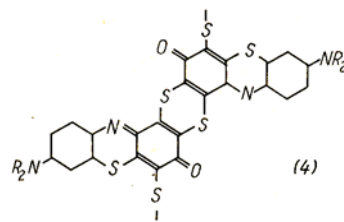
Die Ausgangsprodukte dieser Gruppe von Schwefelfarbstoffen, die vor allem die Blau-, Grün-, Rotbraun- und Schwarzmarken enthält, sind Verbindungen mit Chinoniminstrukturen (links) bzw. deren Leukoformen (rechts):



Dazu zählen ebenfalls Phenthiazone, Phenoxazone und Phenazone (x, S Phenthiazon, O Phenoxazon und NH Phenazon):

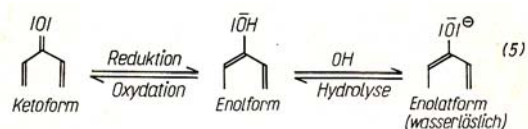


Diese Ausgangsstoffe werden mit wäßrigen oder alkoholischen Polysulfidschmelzen umgesetzt. Nach dem Kochverfahren erhältliche Farbstoffe sind wesentlich kleinemolekularer als die Backfarbstoffe. Sie besitzen nach Zerweck und Ritter [1] in der Hauptsache Chinoniminstrukturen, die durch stark auxochrome Thianthrenringe miteinander verknüpft sind. Formel (4) zeigt als Beispiel eines Chinoniminfarbstoffes das Grundsätzliche der Konstitution eines derartigen Strukturelementes:



Solche Einheiten sind untereinander wieder durch Disulfidbrücken verkettet.

Die Löslichkeit der Chinoniminfarbstoffe in einer Natriumsulfidküpe beruht neben der Spaltung der Disulfidgruppen auch auf einer teilweisen Reduktion des chinoiden Systems zum benzoiden, wobei dissoziationsfähige Enolatgruppen entstehen.

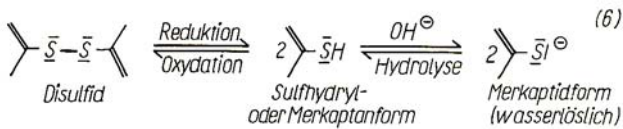


Hier wird eine bestimmte Analogie von Chinonimin und Küpenfarbstoffen deutlich. Die Tatsache, daß das chromophore System bei diesem Prozeß beteiligt ist, erklärt den auffälligen Farbunterschied zwischen normalem und reduziertem Farbstoff, der bei den Backfarbstoffen (bei denen die chromophoren Benzthiazolstrukturen unverändert bleiben) wesentlich geringer in Erscheinung tritt. Die trotzdem noch vorhandene z. T. recht intensive Küpenfarbe dürfte auf die reduktionsbeständigen Thianthrengруппierungen zurückzuführen sein. Darüber hinaus enthalten einige Vorprodukte der Chinoniminfarbstoffe Karboxyl- oder Sulfogruppen, die eine höhere Wasserlöslichkeit der Farbstoffspaltstücke bedingen.

Der Herstellung nach zählen ebenfalls die durch Kondensation von Carbazol bzw. N-Äthylcarbazol mit Nitrosphenol in butanolischen Polysulfidschmelzen entstehenden Hydronblau-Farbstoffe und die aus p-Hydroxyphenyl-β-naphthylamin darstellbaren Indocarbon-Marken zur Gruppe der Kochfarbstoffe. Sie nehmen eine bestimmte Sonderstellung ein und werden sinngemäß als Schwefelküpenfarbstoffe bezeichnet.

2. Färberisches Verhalten und Naßecktheiten der Schwefelfarbstoffe

Die nach der Herstellung als Pigmente vorliegenden Schwefelfarbstoffe müssen vor dem Färben mit Natriumsulfid in eine wasserlösliche, applikationsfähige Form gebracht werden. Dabei erfolgt primär eine reduktive Spaltung der Disulfidbrücken in Merkaptanoder Sulfhydrylgruppen, die in genügend alkalischem Medium zum Merkaptid überführt werden:



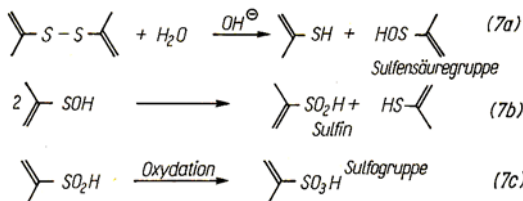
In dieser Form verhalten sich die Schwefelfarbstoffe (bzw. deren Bruchstücke) im wesentlichen wie Direktfarbstoffe. Die Substantivität gegenüber Zellulosefaserstoffen kann, bedingt durch die Molekülgröße der entstehenden Bruchstücke in Relation zur Anzahl der dissoziationsfähigen Merkaptidgruppen, mitunter recht gering sein. Sie läßt sich aber durch Elektrolytsalzzusätze erheblich steigern.

Nach beendeter Färbung wird klar gespült und in der Regel reoxydiert. Beim Spülprozeß erfolgt die Hydrolyse der Merkaptidgruppen zum Sulfhydryl, welches sich dann leicht zum Disulfid oxydieren läßt. Im Substrat entsteht somit wieder das ursprüngliche Farbstoffpigment. Im allgemeinen verbleiben noch freie Sulfhydrylgruppen, die keinen Verknüpfungspartner gefunden haben, oder sie werden zum Sulfonat aufoxydiert. Die Tatsache, daß die Schwefelfarbstoffe im gefärbten Material nach der Reoxydation als Pigmente vorliegen, ist die Ursache der relativ hohen Naßecktheiten. Eine Beeinträchtigung dieser Echtheitseigenschaften läßt darauf schließen, daß entweder bei der Reoxydation oder in einem nachfolgenden Prozeß am Farbstoff irgendwelche dissoziationsfähigen Gruppen gebildet werden, die ihm eine bestimmte Wasserlöslichkeit vermitteln.

Der Hauptgrund für die gegenüber den Küpenfarbstoffen im allgemeinen geringeren Echtheiten der Schwefelfarbstoffe liegt im Vorhandensein von relativ leicht hydrolytisch, reduktiv oder oxydativ spaltbaren Disulfidbrücken.

Bei der hydrolytischen Spaltung (z. B. durch eine sodaalkalische Kochwäsche hervorgerufen) entstehen zunächst Sulfhydryl- und Sulfensäuregruppen, wobei die letzteren in Sulfine und Sulfhydryle disproportionieren (Formel 7b).

Diese Sulfine oxydieren sich dann sehr leicht zu Sulfogruppen (3):



Es entstehen also, teilweise irreversibel, am Farbstoff wasserlöslichmachende Gruppen. Die Spaltungsgeschwindigkeit ist konstitutionell verschieden und hängt davon ab, inwieweit die Disulfidbrücke durch das angrenzende aromatische System gelockert wird. In reduzierenden Medien, wie das beim alkalischen Waschen stärke- oder dextrinappretierter Materialien der Fall ist, erfolgt die Spaltung zu Merkaptanoder Merkaptidgruppen analog der Verküpfung beim Färben. Schließlich kann bei oxydativen Waschprozessen (viele Gebrauchswaschmittel enthalten sauerstoffabgebende Perverbindungen) eine direkte oxydative Spaltung der Disulfidbrücken eintreten bzw. können die primär bei der Hydrolyse entstehenden Sulfhydryl- und Sulfensäuregruppen zu Sulfogruppen aufoxydiert werden. Dieser Vorgang kann auch bei einer unsachgemäßen Reoxydation der Färbung

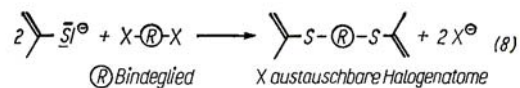
auftreten. Die Oxydation von Sulfhydrylen bleibt (sterisch günstige Partner vorausgesetzt) in der Regel beim energetisch stabileren Disulfid stehen, kann aber, bei zu großer Aggressivität des oxydierenden Mediums, unter Spaltung bis zu Sulfogruppen weiterlaufen. Der letztgenannte Fall, der sich in einer deutlichen Verschlechterung der Naßecktheiten äußert, ist oftmals bei Reoxydation von Schwefelfärbungen mit Wasserstoffperoxid zu beobachten.

Derartige Veränderungen der Farbstoffmoleküle werden in der Praxis bei der Prüfung der Kochwaschechtheiten in alkalischen, reduzierenden (Dextrin) und oxydierenden (Na-perborat) Waschflotten ausgewiesen. Eine Verbesserung dieser Echtheitseigenschaften scheint anstrebenswert, da z. B. gerade die zum dominierenden Einsatzgebiet der Schwefelfarbstoffe gehörende Berufsbekleidung besonders häufig intensiven Waschprozessen unterzogen wird.

3. Nachträgliche Modifizierung der Schwefelfarbstoffe

3.1. Prinzip

Die Hauptursache der z. T. ungenügenden Naßecktheitseigenschaften der Schwefelfarbstoffe sind die relativ instabilen Disulfidbrücken, die sich unter bestimmten Bedingungen in, dem Farbstoffkörper Wasserlöslichkeit vermittelnde Gruppierungen aufspalten lassen. Ein erfolgversprechender Nachbehandlungsprozeß zur Echtheitssteigerung von Schwefelfärbungen muß deshalb gezielt an dieser Stelle wirksam werden. Fast alle z. Z. in dieser Hinsicht bekannten Verfahren laufen auch im Prinzip darauf hinaus, den Farbstoff unmittelbar nach der Färbung, d. h. anstelle der Reoxydation, durch eine chemische Operation so zu verändern, daß die Bildung von Disulfidgruppen unmöglich wird. Diese Möglichkeit ist deshalb gegeben, weil die Disulfidgruppen nicht chromophor sind, also für die Farbigkeit der Schwefelfarbstoffe nur eine untergeordnete Rolle spielen. Bei diesem Prozeß werden die Merkaptidgruppen über Zwischenglieder miteinander verknüpft und damit die instabile S-S-Bindung der Disulfidbrücken durch stabilere Bindungen ersetzt (siehe Formel (8)).



Die hier eingesetzte Umsetzungskomponente muß deshalb mindestens zwei reaktive Zentren besitzen, um die Funktion der Disulfidbrücken, die in einer Verkettung der Farbstoffspaltstücke besteht, übernehmen zu können. Nach erfolgter Reaktion liegt der Farbstoff im allgemeinen in irreversibel veränderter Form im Substrat vor, weswegen man diesen Prozeß als nachträgliche Modifizierung auffassen kann.

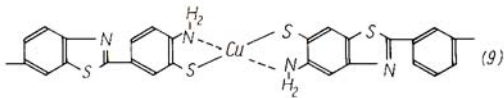
Da Merkaptidgruppen sehr reaktionsfreudig sind, lassen sich relativ leicht Thioäther-, Thioester-, Merkaptal-, Merkaptol- und Thiourethanderivate der Schwefelfarbstoffe herstellen. Eine erschöpfende Darstellung der möglichen Reaktionen würde den Rahmen dieses Beitrages sprengen. Es soll daher nur auf zwei für die Praxis interessante Modifizierungen eingegangen werden.

Entsprechend der Forderung, daß die neu entstehenden Bindungen wesentlich stabiler sein müssen als die in den Disulfidgruppen vorliegenden, haben sich folgende Wege als geeignet erwiesen:

1. Umsetzung der Merkaptide mit Salzen von Übergangsmetallen hinreichend hohen Ionenpotentials und damit Bildung von Durchdringungskomplexen, in denen möglichst kovalente Schwefel-Metall-Bindungen vorliegen und
2. Knüpfung von stabilen S-C-Bindungen durch Alkylierung der Merkaptide zu entsprechenden Thioäthern.

3.2. Modifizierung durch Komplexbildung

Dieses Verfahren ist schon seit längerer Zeit in der Praxis bekannt und besteht darin, daß die gespülte, aber noch nicht reoxydierte Schwefelfärbung meist mit einem Kupfersalz oder einem Kupferkomplex geringerer Stabilität nachbehandelt wird. Dabei entsteht eine elektro-neutrale Komplexverbindung zwischen dem Kupferion als Zentralatom und den Farbstoffspaltstücken als Liganden über S-Cu-Bindungen. Diese Bindungen sind weitgehend kovalent und entsprechen, wie sich aus den Elektronegativitätsdifferenzen in erster grober Näherung abschätzen läßt, in der Polarität etwa C-N-Einfachbindungen. Formel (9) zeigt ein Beispiel für den vermutlichen Aufbau einer solchen Komplexverbindung.



Meist liegen in den handelsüblichen Nachbehandlungsmitteln Kombinationen der entsprechenden Kupfersalze mit kationaktiven Kondensationsharzprodukten vor. Diese verhindern das Ablösen der noch nicht umgesetzten Farbstoffteilchen bei der Nachbehandlung bzw. fördern die Komplexbildung, die bei hinreichender Basizität des Kationharzes schneller als Komplexaustauschreaktion ablaufen kann.

Die mit dieser Nachbehandlungsmethode erzielbare Echtheitsverbesserung ist meist recht gut, besitzt aber den großen Nachteil, daß dadurch die von Natur aus rieht sehr reinen Farbtöne noch stumpfer und unansehnlicher werden. Die auftretende Farbtonbeeinträchtigung läßt darauf schließen, daß das chromophore System des Farbstoffes am Komplex mitbeteiligt wird, bzw. sich im Absorptionsspektrum durch das Zentralatom hervorgerufene Nebenbanden mit den ohnehin sehr breiten Banden des Farbstoffes überlagern.

3.2. Modifizierung durch Alkylierung

Dieser Nachteil läßt sich durch ein eleganteres Verfahren umgehen, das darin besteht, den Farbstoff in der Merkaptidform über reaktive Verbindungen miteinander zu vernetzen.

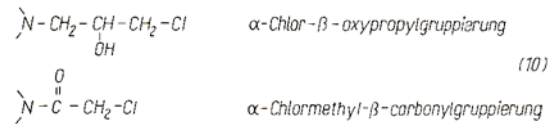
Das Verfahren, dessen Grundgedanken eigentlich schon recht alt sind²⁾, wurde in jüngster Vergangenheit sehr aktuell. Das hängt damit zusammen, daß nun Produkte zur Verfügung stehen, die hinsichtlich des Preises und der Anwendung, kaum einen Mehraufwand zu den bisher gebräuchlichen Reoxydations- oder Kupfersalznachbehandlungsverfahren darstellen, dabei aber eine Reihe sehr augenfälliger Vorteile bieten. Wie schon erwähnt, werden die Farbstoffmoleküle nach der Färbung mit bi- oder polyfunktionellen Reaktivkomponenten miteinander vernetzt. Als geeignetste Verbindungen haben sich solche erwiesen, die den Farbstoff in stabile Thioätherderivate überführen. Die dabei entstehende S-C-Bindung ist nahezu unpolar. An diese Vernetzungskomponente werden eine Reihe von Forderungen gestellt, die sich meist nur schwer miteinander vereinbaren lassen. Nachfolgend seien einige Gesichtspunkte genannt, die bei der Entwicklung entsprechender Produkte eine entscheidende Rolle spielen: Wirksamkeit (Maximaleffekt bei geringen Einsatzkonzentrationen), Wasserlöslichkeit, genügende Stabilität in wäßrigen Lösungen (keine Hydrolysereaktion), einfache und sichere Anwendung, Selektivität der Reaktion mit Merkaptidgruppen, keine negative Farbtonbeeinflussung, keine erhebliche Lichtechtheitsbeeinträchtigung, keine Irritation bei Kontakt zur menschlichen Haut und ein vertretbarer Preis.

Diesen, in ihrer Gesamtheit schwer erfüllbaren Forderungen genügen folgende drei Bindungsgruppen z. Z. am besten:

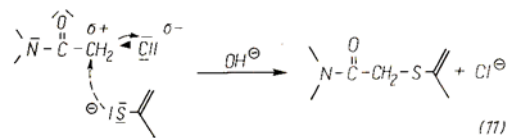
1. aliphatische Aminverbindungen (bzw. deren Salze), die mit zwei oder mehreren Alkyl- α,β -halogenhydringruppen substituiert sind
2. Bis- oder Polyhalogen-carbonsäureamide
3. spaltbare aromatische Oniumverbindungen

3.2.1. Alkylierung mit alkyl- α,β -halogenhydrin-substituierten Aminverbindungen, Bis- oder Polyhalogen-carbonsäureamiden

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Aminkörper, die an den funktionellen Gruppen endständige reaktive Chloratome tragen. Die Reaktivität dieser Chloratome wird von den in β -Stellung zum chlortragenden C-Atom stehenden aktivierenden Gruppen mitbestimmt (Formel (10)).

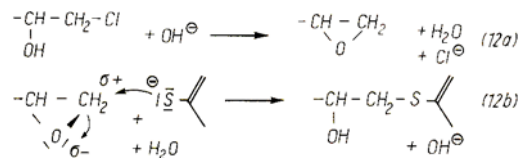


Die Reaktion dieser funktionellen Gruppierungen mit den Merkaptidgruppen des Farbstoffes, die als nukleophile Substitution aufgefaßt werden kann, läuft im alkalischen Medium ziemlich schnell und selektiv ab. Ursachen dafür liegen in der hohen nukleophilen Potenz des Merkaptidions, sowie in den durch die β -ständigen Gruppen aktivierten C-Cl-Bindungen der Vernetzungskomponenten.



Interessant ist dabei, daß die Reaktion mit dem im Substrat fixierten Farbstoff wesentlich schneller abläuft als die mit rückdiffundiertem Farbstoff in der Nachbehandlungsflotte. Die Umsetzung des gebundenen Farbstoffes ist offenbar energetisch begünstigt (größere Abnahme der freien Energie).

Die Reaktion der Chlorhydringruppe kann im alkalischen Medium allerdings auch über eine Epoxygruppe als Addition ablaufen.



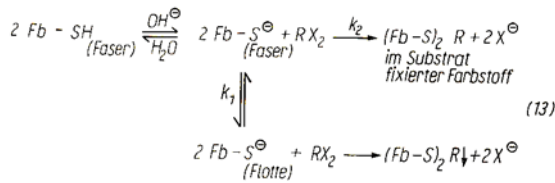
Aus dieser Reaktionsmöglichkeit der Chlorhydringruppen resultiert die größere Alkalibeständigkeit dieser Verbindungen. Während bei den Chlorcarbonamidverbindungen ziemlich schnell eine Umlagerung zur unwirksamen Karbonsäure (Favorski-Umlagerung) eintritt, bildet sich hier zunächst die sehr reaktionsfähige Epoxygruppe, deren alkalische Verseifung zum Diol nur langsam erfolgt.

Derart modifizierte Farbstoffe zeigen eine deutliche Steigerung ihrer Echtheitseigenschaften in alkalischen, oxydierenden und reduzierenden Medien. Dabei ist die Echtheitsverbesserung bei Chloralkylcarbonamidverbindungen meist etwas besser als die der Poly- α,β -chlorhydrine, da sich im letzteren Falle besonders bei den kleinstmolekularen Chinoniminfarbstoffen die je Verknüpfungsstelle eingeführte hydrophile OH-Gruppe negativ bemerkbar macht.

Namentlich bei Poly- α,β -chlorhydrinverbindungen kann sich während der Nachbehandlung des gefärbten Materials ein Ablösen des Farbstoffes bemerkbar machen, das sich in einer mehr oder weniger deutlichen Aufhellung der Färbungen widerspiegelt.

¹⁾ Von Weinberg erwähnt bereits 1930, daß schon vorher Kaliseher und lange vordem wieder Heymann in Elberfeld Schwefelfärbungen in der Leukoform alkyliert hätten [2].

Im alkalischen Medium besitzen diese Produkte kaum Kationaktivität²⁾, so daß mit den in Formel (13) dargestellten Gleichgewichtsvorgängen im Nachbehandlungsbad gerechnet werden muß.



k₁ Geschwindigkeitskonstante der Rückdiffusion
 k₂ Geschwindigkeitskonstante der Modifizierung
 RX₂, bifunktionelle Vernetzungskomponente

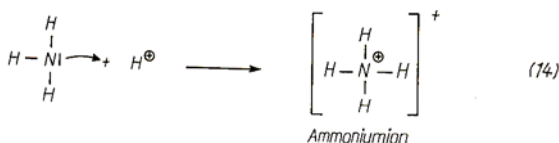
Innerhalb der Faser liegt ein pH-Wert-abhängiges Gleichgewicht zwischen Farbstoff in Sulfhydryl- und Mercaptidform vor. Bei der Mercaptidform stellt sich ein Diffusionsgleichgewicht (genaugenommen ist noch ein Dissoziationsgleichgewicht dazwischengeschaltet) zwischen Farbstoff in der Faser und in der Nachbehandlungsflotte ein, dessen Lage von der Affinität des Farbstoffes zum Substrat bestimmt wird. Die Geschwindigkeit der Rückdiffusion, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt, soll mit k₁ bezeichnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante k₁ hängt u. a. vom ersten Gleichgewicht, d. h. von der (OH)-Ionenkonzentration ab. Bei der Nachbehandlung mit einer Vernetzungskomponente RX₂ erfolgt nun eine irreversible Umsetzung, die aus energetischen Gründen bevorzugt mit dem in der Faser vorliegenden Farbstoff mit der Reaktionsgeschwindigkeit k₂ abläuft. Die Konstante k₂ hängt ebenfalls vom pH-Wert ab. Es ist nun leicht einzusehen, daß die Rückdiffusion des Farbstoffes in die Nachbehandlungsflotte umso geringer ist, je größere Werte k₁, bei gegebener (OH)-Innenkonzentration gegenüber k₂ annimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Modifizierung spielt deshalb, besonders beim Arbeiten im Kontinuumaßstab, eine sehr wesentliche Rolle.

Da sich die Reaktivität solcher Verbindungen aus verständlichen Gründen nicht beliebig steigern läßt, erscheint es naheliegend, die kinetischen Verhältnisse durch Einsatz kationaktiver Vernetzungskomponenten zu verändern. Hierbei erweisen sich spaltbare Opiumverbindungen als geeignet, die mit dem Farbstoffmercaptid in der Faser zunächst ein schwerlösliches, salzartiges Addukt bilden, welches bei entsprechenden Reaktionstemperaturen in das Thioätherderivat des Farbstoffes und das dem Opiumkomplex zugrundeliegende tertiäre Amin gespalten wird.

3.2.2. Alkylierung mit spaltbaren Oniumverbindungen

3.2.2.1. Allgemeines

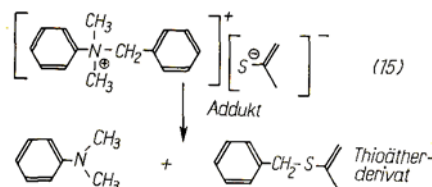
Unter Oniumverbindungen bzw. -komplexen versteht man Verbindungen, die dadurch entstehen, daß ein neutrales, aber koordinativ ungesättigtes Zentralatom über die Zahl seiner ungepaarten Valenzelektronen hinaus weitere kovalente Bindungen mit Kationen oder kationischen Gruppen unter Verwendung einsamer Elektronenpaare tätigt. Die Bezeichnung der entstehen den Kationenkomplexe erfolgt durch Anfügen des Suffixes „onium“ zur Anfangsilbe der Ausgangsverbindung bzw. des Zentralatoms. Die einfachsten Oniumkomplexe entstehen durch Anlagerung eines Protons an die Wasserstoffverbindungen der Elemente N, P, O und S zu Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium- und Sulfoniumsalzen, in denen die zusätzliche koordinative Bindung jeweils von einer Innenbeziehung überlagert wird (Formel (14))



In diesem Ammonium lassen sich alle vier H-Atome durch organische Kohlenstoffreste ersetzen. Man gelangt dann schrittweise zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Ammoniumverbindungen. Letztere sind für den hier interessierenden Zweck am bedeutungsvollsten. Sie sind im allgemeinen in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion spaltbar in die entsprechenden tertiären Amine und Alkylcarbeniumkationen. Quarternäre Ammoniumverbindungen lassen sich daher als Alkylierungsmittel verwenden. Eine nukleophile Komponente wird dabei umso leichter alkyliert, je basischer sie im Vergleich zu dem sich abspaltenden tertiären Amin ist. Die Differenz der die Basizität der Komponenten charakterisierenden p_K-Werte wird als Alkylierungspotential bezeichnet. Es bestimmt wesentlich die Gleichgewichtslage der Reaktion und das Temperaturoptimum. Allerdings spielen noch eine Reihe anderer Faktoren hier eine Rolle, auf die jedoch nicht eingegangen werden soll.

Vom Prinzip der Alkylierung von Farbstoffen mit spaltbaren Opiumverbindungen wird im Textildruck beim Ätzen von Kuppenfarbstoffen in Gegenwart von Hilfsmitteln wie Leukotrop O, Ätzsatz Ciba 0 u. a. seit langem Gebrauch gemacht. Hier erfolgt an den Ätzstellen durch die in der Ätzpaste enthaltene spaltbare Opiumverbindung (Benzylphenyldimethylammoniumchlorid) während des Reduktionsprozesses im Dämpfer eine irreversible Benzilylierung des Kuppenfarbstoffes in seiner Leukoform [10].

Eine analoge Reaktion mit Schwefelfarbstoffen in Mercaptidform ist ebenfalls möglich. Die Differenz der p_K-Werte zwischen Dimethylanilin und Farbstoffmercaptiden ist im allgemeinen größer als die zwischen Dimethylanilin und den Enolaten der Kuppenfarbstoffe.



Auch bei Einsatz dieser Verbindungen zur Modifizierung von Schwefelfarbstoffen ist die echtheitsverbessernde Wirkung multifunktionaler Opiumkomplexe wesentlich größer als die monofunktionaler Produkte wie Leukotrop O u. a. Es lassen sich nun eine ganze Reihe spaltbarer Opiumverbindungen darstellen, von denen jedoch nur wenige unter praxisüblichen Bedingungen befriedigende Resultate liefern. Besonders günstige Ergebnisse sind mit solchen Opiumverbindungen erzielbar, die außerdem noch andere, im alkalischen Medium reaktive Gruppen (wie z. B. Epoxygruppierungen) aufweisen. Eine polyfunktionelle Opiumverbindung auf dieser Basis zur Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen ist das Wofafix KDS (VEB Farbenfabrik Wollen). Diese Verbindungen sprechen auch bei Chinoniminfarbstoffen gut an, die von den Zwischenprodukten her schon anionische Karboxyl- oder Sulfogruppen enthalten und in alkalischen Wasch- bzw. Nachbehandlungsflotten besonders stark zum Ausbluten neigen.

3.2.2.2. Praktische Durchführung einer Nachbehandlung mit spaltbaren Oniumverbindungen

Die Praxis einer solchen alkylierenden Nachbehandlung mit spaltbaren Oniumkomplexen ist recht einfach und sicher. Die Nachbehandlung tritt technologisch an die Stelle der bisherigen Reoxydation.

Das gefärbte Material wird unmittelbar nach gründlichem Spülen je nach Farbstoff und Farbtiefe mit
 2 bis 4% Wofafix KDS und
 1 bis 2% Soda kalz.

2) Die Produkte werden meist zur Verhinderung der Hydrolyse sauer gestellt. Sie liegen dann als kationische Salze tertiärer Stickstoffverbindungen vor, verlieren aber ihre Kationaktivität im sodaalkalischen Medium, da dann die zugrundeliegende Base freigesetzt wird.

vorerst zur Vermeidung eines zu schnellen und un-

gleichmäßigen Aufziehens des kationischen Produktes etwa 10 bis 15 min bei niedriger Temperatur (30 bis 40 °C) behandelt. Die Alkalität soll über pH 10 liegen, um zu erreichen, daß der Farbstoff weitgehend in Merkaptidform vorliegt. Dabei erfolgt die Adduktbildung zwischen Farbstoffmerkaptid und Oniumkomplex. Durch Temperatursteigerung auf 90 bis 95°C und 10 bis 15 min Nachbehandlung bei dieser Temperatur wird das Addukt in das stabile Thioätherderivat des Farbstoffes überführt. Im Anschluß daran wird kalt gespült, ein Nachseifprozeß entfällt.

4. Farbtonveränderungen durch Alkylierung

Die Farbtonänderungen bei einer alkylierenden Nachbehandlung sind sehr unterschiedlich. Schwefelbackfarbstoffe (Gelb- und Braunmarken) erfahren im allgemeinen eine deutliche Steigerung der Brillanz, ohne daß sich die Nuance sehr verändert. Im Gegensatz dazu wirkt sich die Molekülveränderung durch Alkylierung bei den kleinemolekularen Chinoniminfarbstoffen stärker auf die spektrale Absorption aus. Die Veränderung des Farbtones erfolgt dabei meist in Richtung auf die Küpenfarbe, jedoch fast immer zur brillanten Seite.

bei Reduktion des chinoiden Systems entstandenen Enolatgruppen erfolgt [3]. Bei Farbstoffen, deren chinoides System wesentlich am Reduktions prozeß beteiligt ist, d. h. bei denen sich Küpenfarb und ursprünglicher Farbstoff besonders stark unterscheiden, sind die Farbtonumschläge naturgemäß am auffallendsten. Aus diesem Grunde ist es hier anzuraten, sich bei stehenden Rezepturen zuerst durch Nachbehandlung eines Probemusters vom Farbtonumschlag zu überzeugen, um gegebenenfalls Korrekturen an der Farbstoffrezeptur vornehmen zu können. Die Aufhellung einer alkylierten Fehlfärbung in blinder Küpe ist auf Grund der stabileren Farbstoffixierung und der stark verminderten Reduzierbarkeit nur in sehr geringem Maße möglich. Dagegen bereitet eine Überfärbung keine Schwierigkeiten, wobei aber zu beachten ist, daß der hinzugekommene Farbstoff erneut fixiert werden muß.

Literatur

- [1] Zerweck; Ritter; Schubert: Angew. Chem. 60 (1948) 5.141.
- [2] v. Weinberg: Ber. dt. chem. Ges. 63 (1930) S.118.
- [3] Rath, u. a.: Melliand Textilber. 38 (1957) S. 927.
- [4] Gnehm; Kaufler: Ber. dt. chem. Ges. 37(1915)
- [5] Rath; Wagner: Palette 1(1959) S. 21.
- [6] Bernthsen: DRP 141 357, 135 563, 153 361
- [7] Rath, u. a.: DBP 907 643, 929 963, 952 619 und DAS 1264 387, WP 61 787.
- [8] Heid: DAS 1 240 499.
- [9] Schreiner; Wohlfarth: WP 61549.
- [10] Lindner, K.: Tenside - Textilhilfsmittel- Waschrohstoffe Band 1. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH 1964, S. 1000-1004.

Es ist naheliegend, daß auch eine teilweise Alkylierung der