



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 337 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 43/11
D 21 H 1/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6106/81

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 22.09.1981

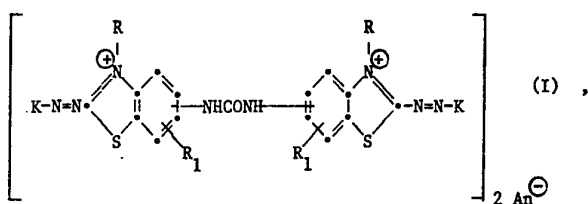
㉔ Patent erteilt: 15.03.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1985

⑦② Erfinder:
Ramanathan, Visvanathan, Dr., Basel

⑤④ **Kationische Disazoverbindungen.**

⑤⑦ Beschrieben werden neue Disazoverbindungen der Formel I



worin bedeuten:

K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,

R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,

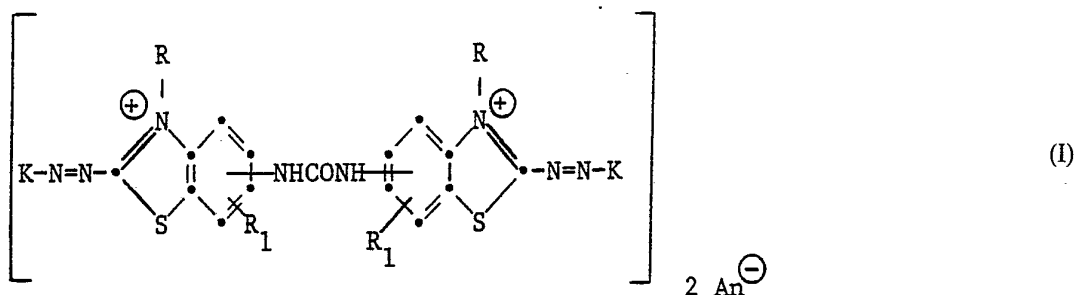
R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, und

An ein Anion.

Sie eignen sich vor allem als Papierfarbstoffe wobei man wasserechte Ausfärbungen erhält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Disazoverbindungen der Formel I



worin bedeuten:

K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,
R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,

R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, und
An ein Anion.

2. Disazoverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Symbole K, R und R₁ jeweils die gleiche Bedeutung haben.

3. Disazoverbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die -NHCONH-Brücke in p-Stellung zum N-Atom des Benzthiazolrestes befindet.

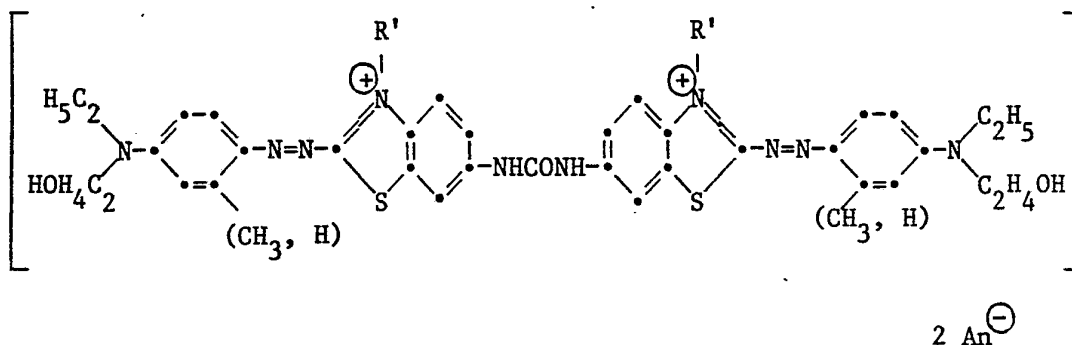
15

4. Disazoverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplungskomponente K den Rest von Aminopyrazol, Indol, Anilin, Tetrahydrochino-
lin, Benzomorpholin und Naphthylamin, darstellt.

5. Disazoverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkylrest R eine -C₂H₄CONH₂, -CH₂-CHOH-CH₃ oder -CH₃ Gruppe darstellt.

25 6. Disazoverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff bedeutet.

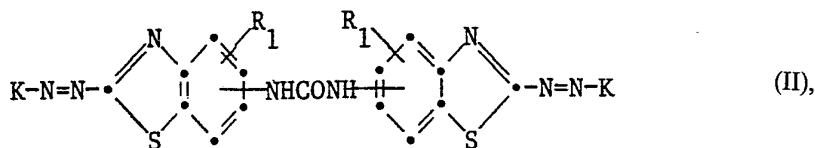
7. Disazoverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese der Formel



entsprechen, worin bedeuten:

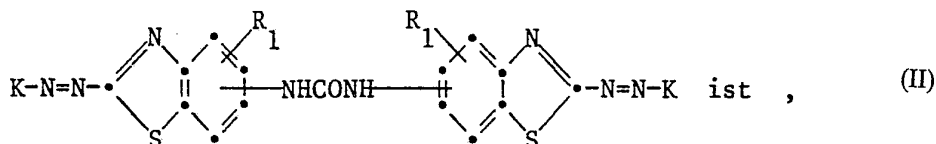
R' C₂H₄CONH₂, CH₂-CHOH-CH₃ oder CH₃, und
An ein Anion.

8. Verfahren zur Herstellung der Disazoverbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man Disazoverbin-
dungen der Formel II



worin die Symbole K und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem den Rest "R" einführenden Quaternierungsmittel behandelt.

9. Mittel zur Ausführung des Verfahrens nach Patentan-
spruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Disazoverbin-
dungen der Formel II

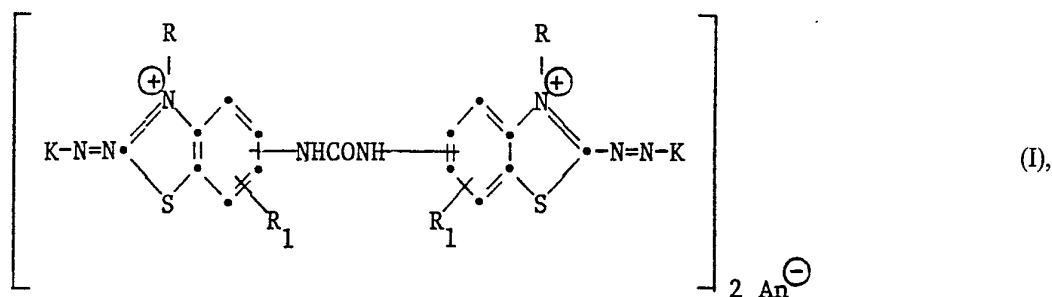


worin die Symbole K und R₁ die unter Formel I gemäß Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zum Färben und Bedrucken von ligninfreiem, gebleichtem und ungebleichtem Papier.

Die Erfindung betrifft neue kationische Disazoverbindun-
gen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung
als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Papier.

Die neuen kationischen Disazoverbindungen entsprechen der Formel I



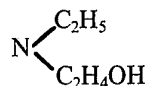
worin bedeuten:

K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,
R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,

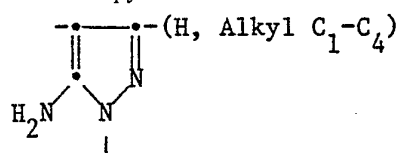
R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen (Fluor, Chlor oder Brom), und An ein Anion.

Bevorzugte Disazoverbindungen entsprechen der Formel I, worin die beiden Symbole K, R und R₁ jeweils die gleiche Bedeutung haben und worin die -NH-CO-NH- Brücke in p-Stellung zum N-Atom des Benzthiazolrestes steht.

K in der Bedeutung einer Kupplungskomponente kann beispielsweise darstellen: den Rest von Acetessigsäureaniliden, von Phenolen, Pyridonen, Chinolonen, Pyrazolonen, Aminopyrazolen, Indolen, Anilinen, Aminopyridinen, Naphtholen, Naphtholcarbonsäureaniliden, Naphthylaminen, Amino-thiazolen und Thiophenen. Diese Reste können noch substituiert sein beispielsweise durch C₁-C₄-Alkylgruppen (-CH₃, -C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, -CH₂NH₂, -C₂H₄OH, -C₂H₄Cl) C₁-C₄-Alkoxygruppen (-OCH₃, -OC₂H₅, n-OC₃H₇, iso-OC₃H₇, -OC₂H₄OH, -OC₂H₄Cl) Halogen (F, Cl, Br) NO₂, OH, CN und/oder N(Alkyl)₂ wie

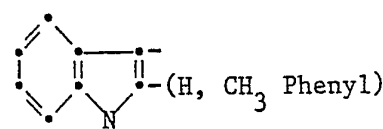


Besonders interessant in diesen Zusammenhang sind: der Aminopyrazolrest der Formel



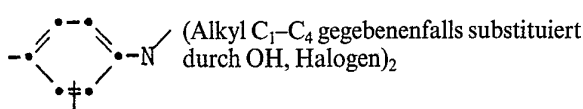
(H, Phenyl oder Alkyl C₁-C₄ gegebenenfalls substituiert durch z.B. Halogen, OH, oder Alkoxy C₁-C₄),

der Indolrest der Formel



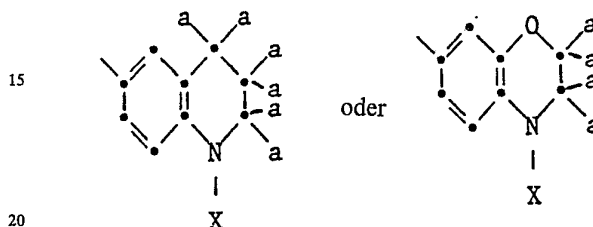
(H, Alkyl C₁-C₄ gegebenenfalls substituiert durch z.B. Halogen, OH, oder Alkoxy C₁-C₄),

der Anilinrest der Formel

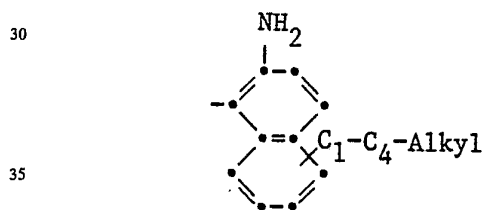


H oder (Alkyl C₁-C₄ Halogen, Acylamino, Alkoxy-C₁-C₄)_x (x = 1 oder 2)

oder der Formel



worin die Stellen "a" entweder Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest, vor allem CH₃ bedeuten und das Symbol "X" für Wasserstoff, Phenyl oder gegebenenfalls für substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht; als Substituenten kommen z.B. Phenyl, OH, Cl oder C₁-C₄-Alkoxy in Frage, und der Naphthylaminrest der Formel



R in der Bedeutung eines C₁-C₄-Alkylrestes stellt dar eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe wie die Methyl-, Äthyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, sec- oder tert.-Butylgruppe; diese Gruppen können substituiert sein, beispielsweise durch OH, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, durch CONH₂ oder durch Phenyl. - In den bevorzugten Disazoverbindungen bedeutet R eine -C₂H₄CONH₂, -CH₂-CHOH-CH₃ oder -CH₃-Gruppe.

R₁ in der Bedeutung eines C₁-C₄-Alkylrestes stellt dar eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe wie die Methyl-, Äthyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, sec- oder tert.-Butylgruppe; diese Gruppen können substituiert sein, beispielsweise durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, durch OH oder CN.

R₁ in der Bedeutung eines C₁-C₄-Alkoxyrestes stellt dar eine unverzweigte oder verzweigte Alkoxygruppe wie die Methoxy-, Äthoxy-, n- und iso-Propoxygruppe oder n- und iso-Butoxygruppe; diese Gruppen können noch substituiert sein, beispielsweise durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, OH oder CN.

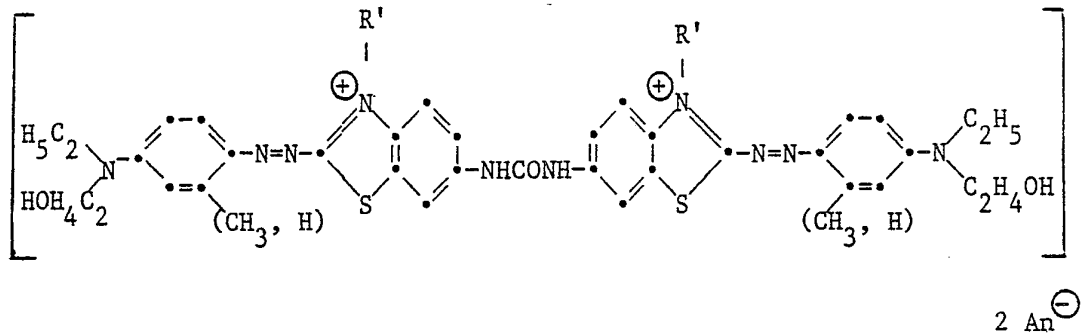
In bevorzugten Disazoverbindungen bedeutet R₁ Wasserstoff.

Als Anionen An kommen sowohl anorganische wie organische Anionen in Frage; beispielsweise sind genannt: Halogen, wie Chlorid-, Bromid- oder Jodid-, Sulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Formiat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloracetat-, Tar-

trat-, Methansulfonat- oder Benzozationen oder komplexe Anionen wie das von Chlorzinkdoppelsalzen.

Bevorzugte Anionen An sind das Formiat-, Acetat-, Lactat-, Chlorid-, Sulfat- und Phosphation.

Besonders interessante Disazoverbindungen, die auf Papiermaterialien ausgezeichnete licht- und nassechte Färbungen ergeben, entsprechen der Formel

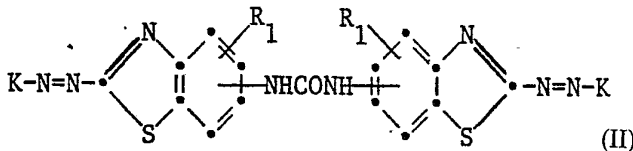


worin bedeuten:

R' C₂H₄CONH₂, CH₂-CHOH-CH₃ oder CH₃, und An ein Anion.

Die neuen Disazoverbindungen der Formel I stellen in Abhängigkeit von der Kupplungskomponente orangefarbene bis blaue Verbindungen dar, die nach bekannter Art und Weise hergestellt werden können.

Eine Möglichkeit zur Herstellung besteht zum Beispiel darin, dass man Disazoverbindungen der Formel II



worin die Symbole K und R₁ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben mit einem den Rest "R" einführenden Quaternisierungsmittel behandelt.

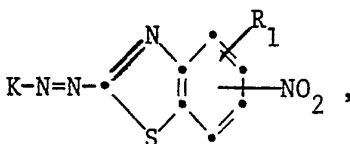
Die Quaternisierungsreaktion erfolgt nach bekannter Art und Weise; sie kann z.B. in einem inerten Lösungsmittel wie Chlorbenzol, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base, wie Magnesiumoxyd oder gegebenenfalls in wässriger Suspension, oder ohne Lösungsmittel in einem Überschuss des Quaternisierungsmittels bei einer Temperatur von ca. 20° bei 120 °C erfolgen.

Geeignete Quaternisierungsmittel, welche den Rest "R" einführen, sind z.B. Alkylhalogenide, wie Methyl oder Äthylchlorid, Methyl-, Äthyl- oder Butylbromid oder Methyl- oder Äthyljodid, vor allem jedoch Alkylsulfate wie Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureamid, Acrylsäureester oder -amid, Epoxyde wie Äthylenoxyd, Epichlorhydrin und Alkylester von aromatischen Sulfonsäuren, wie Methyl-p-toluolsulfonat, Methylbenzolsulfonat sowie die Propyl- und Butylester von Benzolsulfonsäure.

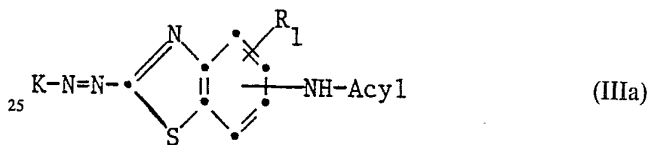
Nach der Quaternisierung werden die neuen kationischen Disazoverbindungen der Formel I vom Reaktionsmedium getrennt und getrocknet. Falls gewünscht oder erforderlich, ist es möglich, in diesen Verbindungen das Anion "A" gegen ein anderes Anion A auszutauschen.

Die Disazoverbindungen der Formel II sind neu; man erhält diese Verbindungen beispielsweise, in dem man entweder

a) die Nitrogruppe der Benzthiazol-Verbindung der Formel III

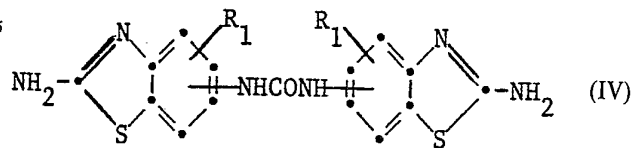


zur entsprechenden Aminogruppe reduziert (z.B. mittels Natriumsulfid) oder die Acylaminogruppe der Benzthiazol-Verbindung der Formel IIIa

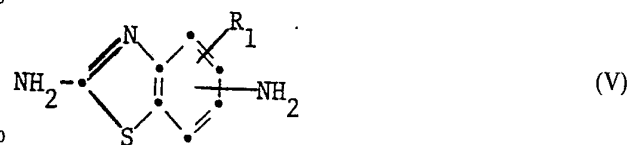


zur entsprechenden Aminoverbindung verseift, (z.B. mittels verd. H₂SO₄) und die jeweils erhaltene Aminoverbindung mit Phosgen kondensiert; in den Formeln III und IIIa haben die Symbole K und R₁ die unter Formel I angegebene Bedeutung; oder

b) indem man eine Diaminoverbindung der Formel IV

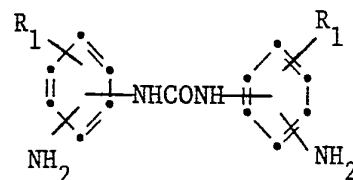


tetrazotiert und mit 2 Mol derselben oder je 1 Mol zweier verschiedener Kupplungskomponenten kuppelt. – Die Diaminoverbindungen der Formel IV wiederum erhält man indem man z.B. 2 Mol der Aminoverbindung der Formel V



mit Phosgen kondensiert, oder

c) indem man eine Diaminoverbindung der Formel



z.B. mittels Alkalirhodanid in Gegenwart von Brom zum Benzthiazolring cyclisiert.

Die Disazoverbindungen der Formel II können als Dispersionsfarbstoffe verwendet werden.

Verwendung finden die neuen kationischen Disazoverbindungen der Formel I vor allem als Farbstoffe zum Färben und

unter Zusatz von Binde- und gegebenenfalls Lösungsmitteln zum Bedrucken von mit basischen und kationischen Farbstoffen anfärbbaren Materialien, insbesondere Textilmaterialien die z.B. vorteilhaft aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bestehen oder synthetische Polyamide oder Polyester, welche durch saure Gruppen modifiziert sind. Man färbt vorzugsweise in wässrigem, neutralem oder saurem Medium nach dem Ausziehverfahren, gegebenenfalls unter Druck oder nach dem Kontinuumverfahren. Das Textilmaterial kann dabei in verschiedenartigster Form vorliegen, beispielsweise als Faser, Faden, Gewebe, Gewirke, Stückware und Fertigware wie Hemden oder Pullover.

Durch die Applikation der Farbstoffe lassen sich egale Färbungen bzw. Drucke herstellen, die sich durch sehr gute Allgemeinechtheiten vor allem einem sehr hohen Ausziehgrad und gute Wasserechtheiten auszeichnen.

Des weiteren können die neuen Disazoverbindungen der Formel I auch zum Färben und Bedrucken von natürlichen und regenerierten Cellulosematerialien vor allem von Baumwolle und Viscose verwendet werden wobei man ebenfalls farbstarke Ausfärbungen erhält.

Die neuen Disazoverbindungen der Formel I haben auf diesen Textilmaterialien ein gutes Ziehvermögen, einen guten Ausziehgrad und die erhaltenen Färbungen weisen sehr gute Echtheiten, vor allem Nassechtheiten auf.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der neuen Disazoverbindungen der Formel I liegt in der Anwendung zum Färben von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem, ungeleimtem und geleimtem ligninfreiem Papier. Ganz besonders geeignet sind diese Verbindungen zum Färben von ungeleimtem Papier (Tissues) als Folge ihrer sehr hohen Affinität zu diesem Substrat.

Die neuen Disazoverbindungen der Formel I ziehen auf diese Substrate sehr gut auf, wobei die Abwasser farblos blei-

ben, was ein grosser ökologischer Vorteil insbesondere im Hinblick auf die heutigen Abwasser-Gesetze ist.

Die erhaltenen Färbungen sind sehr gut lichtecht und nassecht, d.h. sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbtes Papier in nassem Zustand mit feuchtem weissem Papier in Berührung gebracht wird. Diese Eigenschaft ist besonders für sogenannte «Tissues» erwünscht, bei denen vorhersehbar ist, dass das gefärbte Papier in nassem Zustand (z.B. getränkt mit Wasser, Alkohol, Tensid-Lösung etc. . .) in Berührung mit anderen Flächen wie Textilien, Papier und dergleichen kommt, die gegen Verschmutzung geschützt werden müssen.

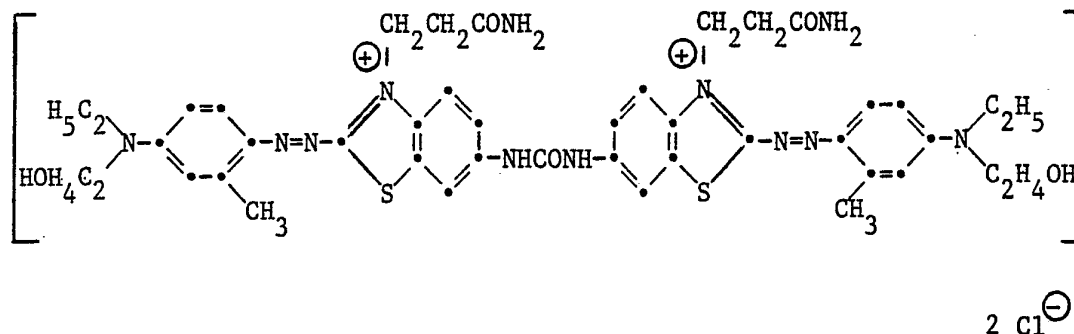
Die hohe Affinität für Papier und die grosse Ausziehgeschwindigkeit der neuen Farbstoffe ist für das Kontinuumfärben von Papier von grossem Vorteil und ermöglicht einen viel breiteren Einsatz dieses bekannten wirtschaftlichen Verfahrens.

Schlussendlich können die neuen Disazoverbindungen noch zum Färben von Leder (durch z.B. Sprühen, Bürsten und Tauchen) und zur Bereitung von Tinten, verwendet werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren. Teile (T) sind – sofern nichts anderes angegeben – Gewichtsteile und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

7,4 T N,N'-Bis[2,{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)-amino-2'-methyl-phenylazo}benzthiazol-6-yl]-harnstoff, 7,4 T Acrylamid, 70 Vol-T Eisessig und 3 Vol.-T konzentrierter Salzsäure werden langsam auf 95–100° geheizt und bei dieser Temperatur während 1 Stunde gerührt. Das Gemisch wird unter Vakuum eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung wird aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



wird abfiltriert, mit 10%iger wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Aus einer wässrigen Lösung färbt er Papiermasse in blauen Tönen, wobei das Abwasser praktisch farblos ist.

Die Ausgangssubstanz N,N'-Bis[2,{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)-amino-2'-methyl-phenylazo}benzthiazol-6-yl]-harnstoff wird wie folgt erhalten:

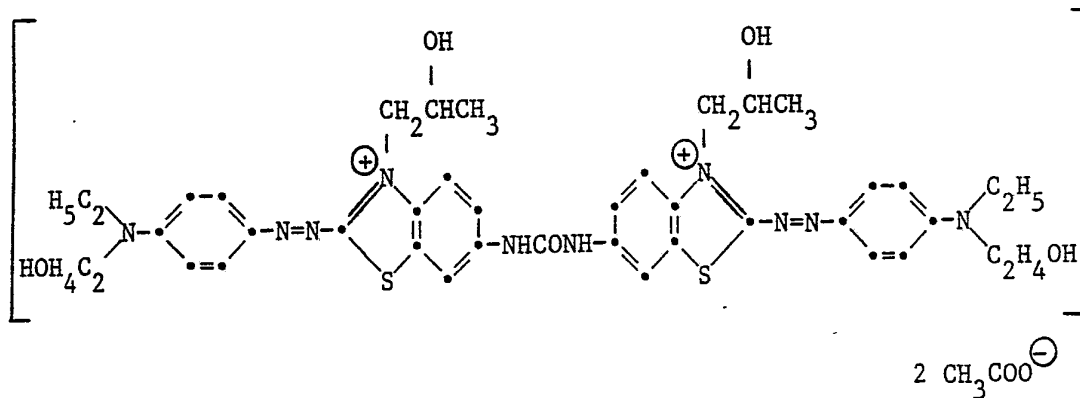
11,6 T 2-[4'-(N-Äthyl-N-hydroxyäthyl)amino-2'-methyl-phenylazo]-6-nitrobenzthiazol, 7,5 Teile Natriumsulfid und 100 Vol. T Alkohol werden während 2 Stunden bei 80° unter Rückfluss gerührt. Nach dieser Zeit, ist der Ausgangsfarbstoff im Dünnschichtchromatogram verschwunden. Die Mischung wird abgekühlt, bei Raumtemperatur abfiltriert, die Nutschkuchen mit Alkohol und dann mit Wasser nachgewaschen.

(Der für die obige Reduktion verwendete Farbstoff wird nach bekannten Verfahren z.B. durch Kupplung von diazotiertem 2-Amino-6-nitrobenzthiazol auf N-Äthyl-N-hydroxyäthyl-m-toluidin hergestellt).

3,55 T des so gewonnenen und getrockneten Reduktionsproduktes werden in 50 T Aceton und 20 T Wasser gelöst. Bei 20–25° wird Phosgengas durch die Lösung eingeleitet und gleichzeitig durch Zutropfen von wässriger Natriumhydroxydlösung wird der pH des Reaktionsgemisches bei 5 gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatogram überprüft. Nach beendeter Umsetzung wird Aceton unter Vakuum entfernt, das ausgefallene Produkt (Ausgangssubstanz) abfiltriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2

7 T N,N'-Bis[2,{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)amino-phenylazo}benzthiazol-6-yl]-harnstoff werden in 70 T Eisessig eingerührt. Dann werden 6 T Propylenoxid zugetropft. Das Gemisch wird auf 60–65° geheizt und bei dieser Temperatur während 2 Stunden gerührt. Anschliessend wird es in Vakuum eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und klarfiltriert. Die Lösung enthält den Farbstoff der Formel:

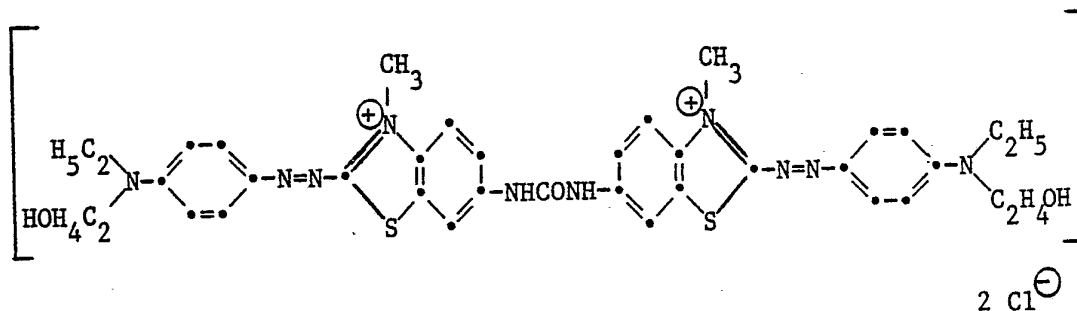


dieser färbt Papiermasse in blauen Tönen. Das Abwasser ist praktisch farblos.

Beispiel 3

7 T N,N'-Bis[2,4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)amino-phenylazo]-benzthiazol-6-yl]-harnstoff werden in 60 Teilen Dimethylformamid suspendiert und auf 95–100° geheizt. 3,8 Teil

le Dimethylsulfat werden zugetropft und während 5 Stunden bei 95° nachgerührt. Das Gemisch wird abgekühlt und mit 200 Teilen Benzol versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, in heissem Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure gelöst und klar filtriert. Aus der Lösung wird der Farbstoff mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der ausgesalzene Farbstoff der Formel



wird abfiltriert und getrocknet. Aus einer wässrig/essigsäuren Lösung färbt er Papiermasse in blauen Tönen. Das Abwasser ist praktisch farblos.

Beispiel 4

Man vermischt 50 T chemisch gebleichte Buche-Sulfit mit 50 T gebleichtem RKN 15 (Mahlgrad 22° SR) und 2 T des Farbstoffes gemäß Beispiel 1 in Wasser (pH 6, Wasserhärte 10° dH, Temperatur 20°, Flottenverhältnis 1:40). Nach 15-minütigem Rühren werden Papierblätter auf einem Frank-Blattbildner hergestellt.

Das Papier ist in einer sehr intensiven Blaunuanze gefärbt. Das Abwasser ist völlig farblos. Der Ausziehgrad erreicht praktisch 100%. Die Nassechtheiten und Lichtechtheiten sind ausgezeichnet.

Beispiel 5

Es wird eine Papierbahn aus gebleichtem Buche-Sulfit (22° SR) aus einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Papiermaschine hergestellt. Zehn Sekunden vor dem Stoffauflauf wird eine wässrige Lösung des Farbstoffes gemäß Beispiel 1 unter starker Turbulenz dem Dünnstoff kontinuierlich zudo-

siert (0,5%ige Färbung, Flottenverhältnis 1:400, Wasserhärte 10° dH, pH 6, Temperatur 20°).

Es entsteht auf der Papierbahn eine farbstärke Blaunuanze von mittlerer Intensität. Das Abwasser ist völlig farblos.

Beispiel 6

10 T Baumwollgewebe (gebleichte mercerisierte Baumwolle) werden in einem Labor-Baumfärbeapparat in 200 T einer Flotte (Wasserhärte 10° dH, pH 4, 3 Umwälzungen der Färbeflotte pro Minute) die 0,05 T des Farbstoffes gemäß Beispiel 1 enthält gefärbt. Die Temperatur wird in 60 Minuten von 20° auf 100° aufgeheizt, dann während 15 Minuten konstant gehalten.

Die Färbeflotte ist völlig ausgezogen. Es entsteht auf dem Baumwollgewebe eine farbstärke blaue Färbung, welche sich durch eine gute Lichtechtheit und eine sehr gute Nassechtheit auszeichnet.

Färbt man bei gleicher Arbeitsweise ein Textilgewebe aus Regenerat-Cellulose (Viskose), so erhält man auch auf diesem Material mit dem Farbstoff des Beispiels 1 eine farbstärke blaue Färbung, die eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheit besitzt.