

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

①1 CH 654 587 A5

⑤1 Int. Cl.4: C 09 B 47/04
D 06 P 1/14
D 06 P 3/32
D 21 H 1/46

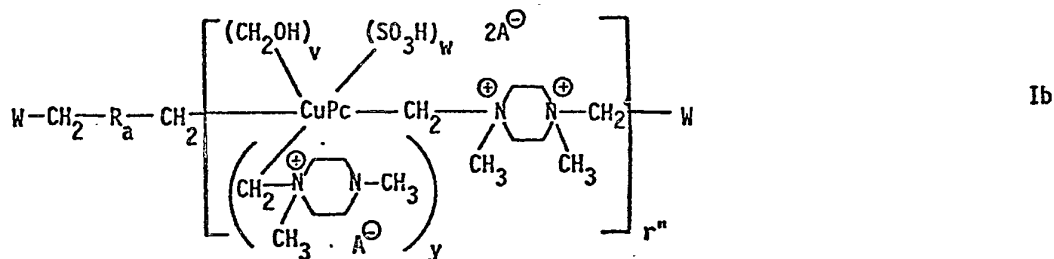
①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer:	3891/82	⑦3 Inhaber:	Sandoz AG, Basel
②2 Anmeldungsdatum:	24.06.1982		
③0 Priorität(en):	04.07.1981 DE 3126458 09.01.1982 DE 3200455		
②4 Patent erteilt:	28.02.1986		
④5 Patentschrift veröffentlicht:	28.02.1986	⑦2 Erfinder:	Doré, Jacky, Dr., Basel Moser, Helmut, Dr., Oberwil BL

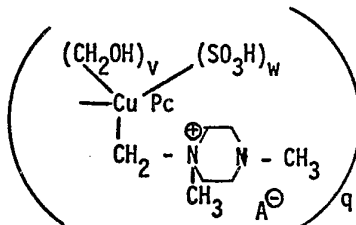
⑤4 Phthalocyaninverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung.

⑤7 Neue basische Phthalocyaninverbindungen mit mindestens zwei basischen N-Atomen in denen mindestens zwei Phthalocyaninreste über ein Brückenglied der Form -Methylen- bisbasischen Brückenglied-methylen-miteinander verbunden sind, wobei jeder Methylenrest des Brückengliedes zugleich an einen der Phthalocyaninreste und an ein N-Atom des Brückengliedes gebunden ist, eignen sich zum Färben und Bedrucken von Papier und Leder.

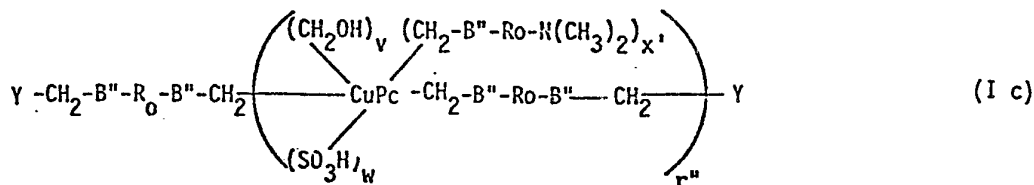
3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



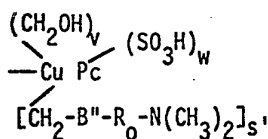
worin W einen Rest der Formel



r'' eine Zahl zwischen 0-4 ist, mit der Massgabe, dass $y = q - 1$ ist und $q + v$ eine Zahl zwischen 1 bis 3 ist, bzw. der Formel



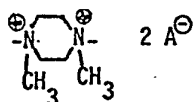
worin Y einen Rest der Formel



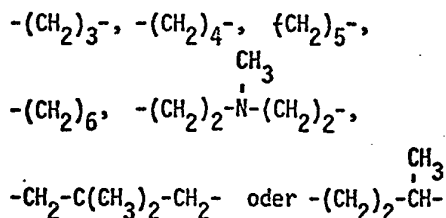
mit der Massgabe, dass $s' + v$ eine Zahl von 1 bis 3 und

$$x' = s' - 1$$

bedeuten, R_a für den Rest



steht und R_0 für



bedeuten, und

v unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 1,

w unabhängig voneinander Null bis 0,5,

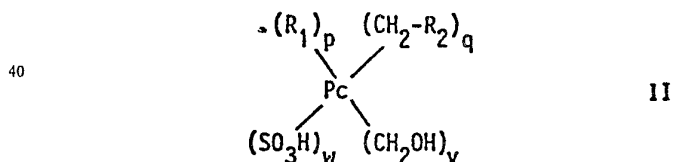
y unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 7,

q unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 7,

s' eine Zahl nicht grösser als 3,

x' entweder s oder $s - 1$ bedeuten.

4. Gemische enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 2 und eine Komponente der Formel



45 worin Pc, R_1 , R_2 , v , w und q die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen,

p eine Zahl zwischen 0 bis 7 bedeutet, mit der Massgabe, dass entweder p oder q eine Zahl zwischen 1 bis 7 und $p + q + v$ nicht grösser als 7 ist.

50 5. Verfahren zur Herstellung von Phthalocyanverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Halogenmethylphthalocyanin mit einer, zwei endständige primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung umsetzt.

55 6. Verwendung der Verbindungen gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Papier oder Leder.

7. Das nach der Verwendung gemäss Anspruch 6 gefärbte oder bedruckte Papier oder Leder.

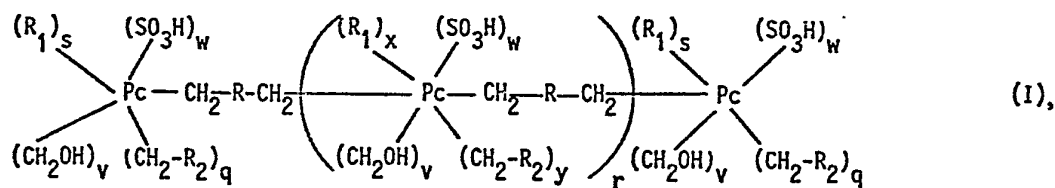
60

Gegenstand der Erfindung sind Phthalocyaninverbindungen in metallfreier oder metallhaltiger Form, in denen mindestens zwei Phthalocyaninreste über ein Brückenglied der Form -Methylen-bisbasisches Brückenglied-methylen- miteinander verbunden sind, wobei jeder Methylenrest des Brückengliedes zugleich an einen der Phthalocyaninreste und an

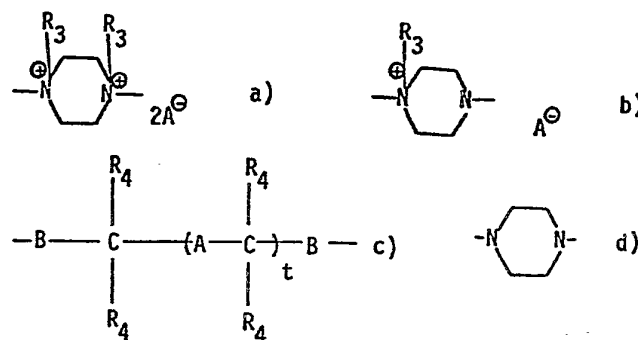
ein N-Atom des bisbasischen Brückengliedes gebunden ist.

Vorteilhaft sind die Phthalocyaninverbindungen metallisiert, wobei als Metalle Kupfer, Kobalt, Eisen, Zink, Alumi-

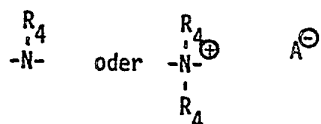
nium oder Nickel, insbesondere Kupfer in Frage kommen. Gute Verbindungen entsprechen der Formel



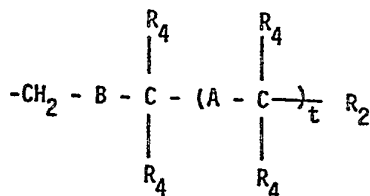
worin Pc ein metallfreies oder metallhaltiges Phthalocyanin, R eine Gruppe der Formel a bis d



B unabhängig voneinander



R₁ unabhängig voneinander

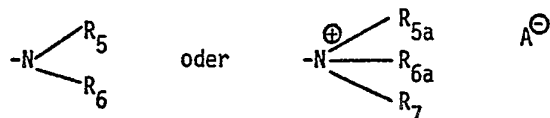


R₃ unabhängig voneinander einen substituierten oder einen durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl- oder Halogengruppe substituierten (1-10C)-Alkylrest, einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl- oder Halogengruppe substituierte (2-10C)-Alkenylrest,

R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl- oder Halogengruppe substituierten (1-10C)-Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl- oder Halogengruppe substituierten (2-4C)-Alkenylrest,

A unabhängig voneinander die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

R₂ unabhängig voneinander



R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl-, Halogen-, -CONH₂- oder -COO(1-4C-

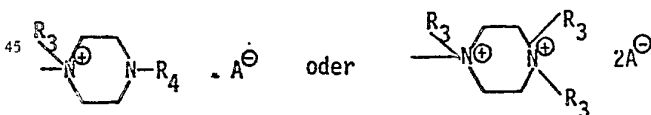
Alkyl)-Gruppe substituierten (1-10C)-Alkylrest, einen unsubstituierten oder durch eine CN-, OH-, eine unsubstituierte Phenyl-, Halogen-, -CONH₂- oder -COO(1-4C-Alkyl)gruppe substituierten (2-10C)-Alkenylrest, einen unsubstituierten oder einen durch bis zu drei (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy substituierten (6-8C)-Cycloalkylrest, worin die Alkyl- oder Alkoxyreste durch bis zu drei OH-, CN- oder Halogengruppen substituiert sein können, einen unsubstituierten oder einen durch ein oder zwei (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxygruppen substituierten (6-10C)-Arylrest, worin die Alkyl- oder Alkoxyreste durch eine OH-, CN- oder Halogengruppe substituiert sein können,

R₅ und R₆ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder Piperazinring bilden können, worin jeder dieser Ringe durch bis zu drei (1-4C)-Alkylreste, welche durch eine OH-, CN- oder Halogengruppe substituiert sein können, substituiert sein kann,

R_{5a} und R_{6a} unabhängig voneinander, mit Ausnahme von Wasserstoff die gleiche Bedeutung wie R₅ und R₆ besitzt,

R- einen unsubstituierten oder einen bis zu drei Substituenten aus der Gruppe CN, OH, unsubstituiertes Phenyl oder Halogen aufweisenden (1-10C)-Alkylrest, einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH-, unsubstituierte Phenyl- oder Halogengruppe substituierten (2-10C)-Alkenylrest,

R_{5a}, R_{6a} und R- zusammen mit dem an sie gebundenen N⁺-Atom einen gegebenenfalls durch einen oder zwei (1-4C)-Alkylreste substituierten Pyridiniumring, wobei die Alkylreste durch eine OH-, CN- oder Halogengruppe substituiert sein können oder eine Gruppe der Formel



bilden können,

A⁻ ein nicht chromophores Anion,

r eine Zahl von 0 bis 20,

s unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 6,

x unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 6,

t unabhängig voneinander Null oder 1,

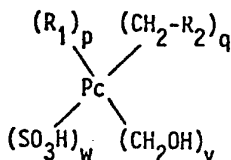
q unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 7,

y unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 7,

v unabhängig voneinander Null oder eine Zahl zwischen Null bis 1,

w unabhängig voneinander Null bis 0,5 bedeuten, mit der Massgabe, dass s + q + v eine Zahl nicht grösser als 6 ist und x + y = s + q - 1 ist.

Gute Verbindungen sind Gemische, bestehend aus einer Verbindung der Formel I und einer Komponente der Formel

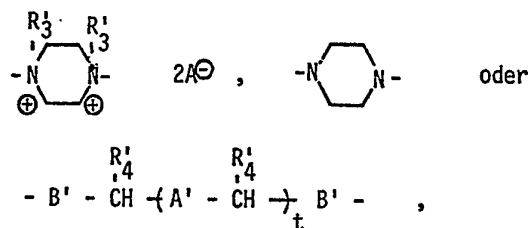


worin Pc, R₁, R₂, v, w und q die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen,

p eine Zahl zwischen 0 bis 7 bedeutet, mit der Massgabe, dass entweder p oder q eine Zahl zwischen 1 bis 7 und p + q + v nicht grösser als 7 ist.

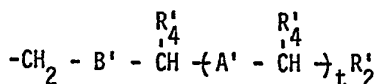
Vorteilhaft steht Pc für Pc', worin Pc' Kupfer-, Nickel-, Eisen-, Kobalt-, Zink- oder Aluminiumphthalocyanin bedeutet.

R steht vorteilhaft für R', worin R' für eine Gruppe der Formel

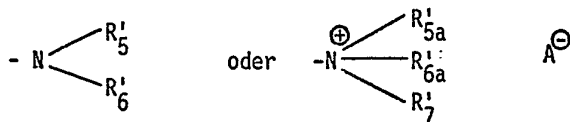


worin t die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt und R₃, R₄, B' und A' die nachfolgenden Bedeutungen besitzen;

R₁ steht vorteilhaft für R₁', worin R₁' eine Gruppe der Formel



Vorteilhaft steht R₂ für R₂', worin R₂' unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel



bedeutet.

R₃ steht vorteilhaft für R₃', worin R₃' einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH- oder Halogengruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest steht; R₃ steht vorzugsweise für Methyl.

R₄ steht vorteilhaft für R₄', worin R₄' Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen durch eine CN-, OH- oder Halogengruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest steht. R₄ steht hauptsächlich für R₄', worin R₄' Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

R₅ und R₆ stehen hauptsächlich für R₅' und R₆', worin R₅' Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen durch eine -COO(1-4C)-Alkyl-, unsubstituiertes Phenyl oder -CONH₂-Gruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest, einen durch eine Chlor-, Brom-, CN- oder OH-Gruppe substituierten (2-4C)-Alkylrest, einen unsubstituierten oder einen durch eine unsubstituierte (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxygruppe substituierten Cyclo-hexylrest, eine unsubstituierte oder eine durch einen (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxygruppe substituierten Phenylrest, worin die Alkyl- oder Alkoxygruppen durch eine Halogen-, OH- oder CN-Gruppe substituiert sein können, bedeutet.

R₆' steht für Wasserstoff, einen unsubstituierten (1-4C)-Alkylrest, einen unsubstituierten Cyclohexylrest, einen durch

eine Chlor-, Brom-, OH- oder CN-Gruppe substituierten (2-4C)-Alkylrest oder Phenyl,

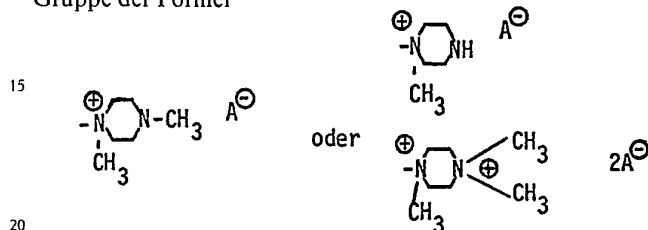
II

R_{5a}' und R_{6a}' haben unabhängig voneinander die Bedeutungen von R₅' und R₆' ausgenommen Wasserstoff,

R₆' steht für einen unsubstituierten (1-4C)-Alkylrest;

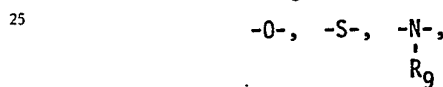
R₅' und R₆' können zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen unsubstituierten Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, N-Methylpiperazin- oder einen Piperazinring bilden.

R_{5a}', R_{6a}' und R₆' können zusammen mit dem an sie gebundenen N[⊕]-Atom einen gegebenenfalls durch eine Methylgruppe substituierten Pyridiniumring bilden oder eine Gruppe der Formel



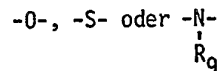
vorzugsweise stehen R₅, R_{5a}, R₆, R_{6a} und R₇ für Methyl.

Vorteilhaft steht A für A', worin A' die direkte Bindung,

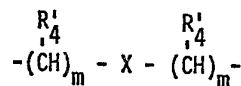


einen geradkettigen oder verzweigten (1-10C)-Alkylrest,

welche durch



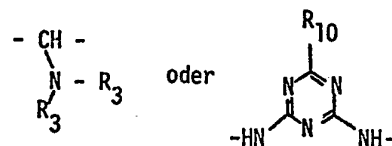
unterbrochen oder durch eine CN-, OH oder Halogengruppe substituiert sein können, oder eine Gruppe der Formel



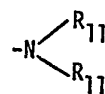
worin m unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeuten.

R₉ steht für Wasserstoff, für einen unsubstituierten oder einen durch eine OH-, CN- oder Halogengruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest, einen gegebenenfalls durch einen (1-4C)-Alkylrest substituierten Naphthylrest, einen unsubstituierten oder einen durch einen (1-4C)-Alkylrest substituierten Phenylrest, worin der Alkylrest durch eine OH-, CN- oder Halogengruppen substituiert sein kann;

X bedeutet -NH-CO-NH-, -NH-CO-(CH₂)_m-CO-NH-,

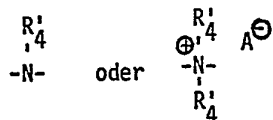


R₁₀ steht für OH, Cl oder



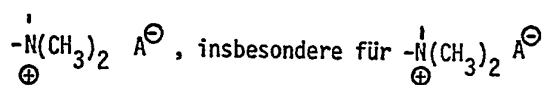
R₁₁ steht für Wasserstoff, unsubstituiertes (1-4C)-Alkyl oder Phenyl.

B steht vorteilhaft für B' worin B' für

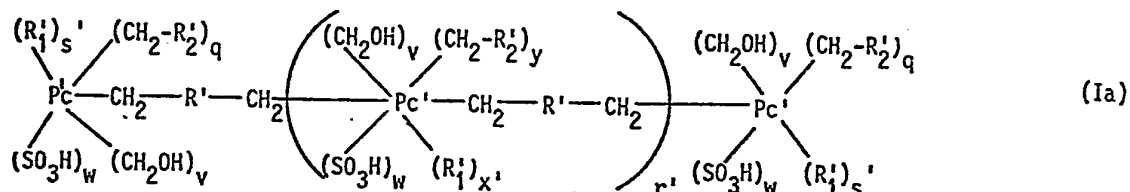


steht.

Vorzugsweise steht B für B'', worin B'' für -NH-,
-N(CH₃)- oder

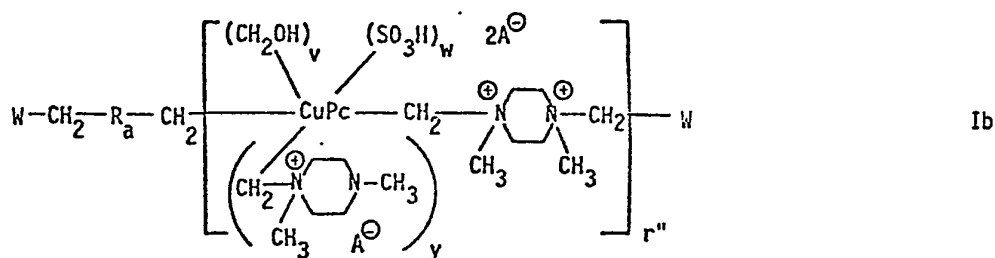


steht.

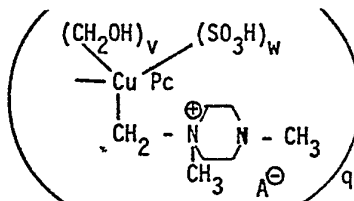


worin s' + q + v eine Zahl zwischen 1 bis 3 bedeutet und
x' + x' + y = s' + q - 1 bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formel

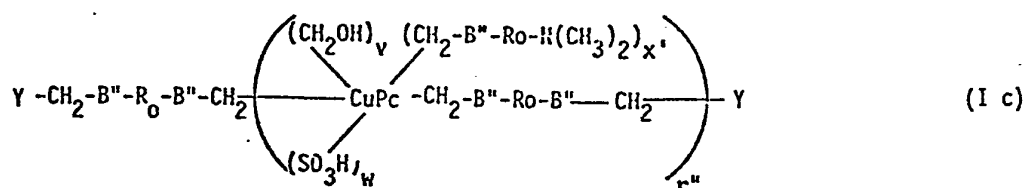


worin W einen Rest der Formel

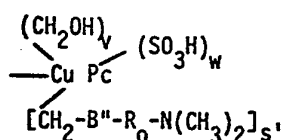


r'' eine Zahl zwischen 0-4 ist, mit der Massgabe, dass
y = q - 1 ist und q + v eine Zahl zwischen 1 bis 3 ist, mit der

Massgabe, dass 1. y = (q - 1) und 2. q + v eine Zahl von 1-3
bedeuten, bzw. der Formel

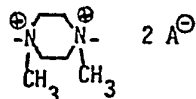


worin Y einen Rest der Formel

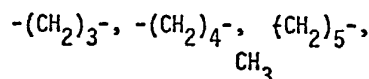
steht, und R₀ für

mit der Massgabe, dass s' + v eine Zahl von 1 bis 3 und

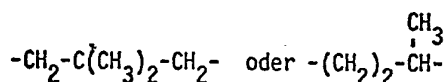
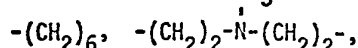
$$x' = s' - 1$$

bedeuten, R₀ für den Rest

55



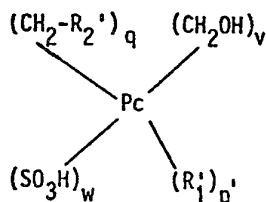
60



65

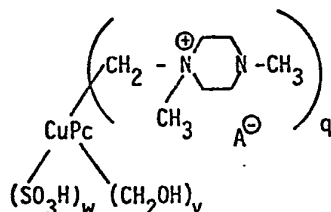
bedeuten.

Vorteilhafte Verbindungen der Formel II sind Verbindungen der Formel

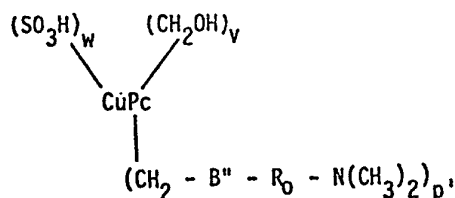


worin die Symbole die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, mit der Massgabe, dass $p' + q + v$ eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten.

Besonders vorteilhafte Verbindungen der Formel II sind Verbindungen der Formel



mit der Massgabe, dass $q + v$ eine Zahl zwischen 2 bis 4 ist, bzw. der Formel



worin $p' + v$ eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten.

Vorteilhaft ist jede Phthalocyaninverbindung durch die gleichen Substituenten substituiert.

Die Verbindungen können hergestellt werden, indem man ein Halogenmethylphthalocyanin mit einer zwei endständige primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung umsetzt.

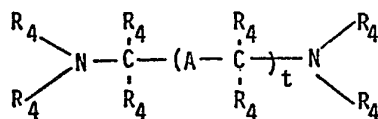
Verbindungen der Formel I enthaltend die Verbindungen der Formel I und II können hergestellt werden, wenn man 1 Mol einer Verbindung der Formel



worin a eine Zahl zwischen 1 bis 7 bedeutet, mit wenigstens $a/2$ Mol eines Diamins oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel

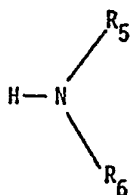


oder

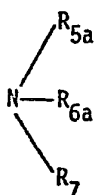


umsetzt, und, falls notwendig, quaterniert.

Für den Fall, dass die Verbindungen den Rest R_2 aufweisen, ist das Produkt mit einer Verbindung der Formel



oder



umzusetzen, und gewünschtenfalls, falls R_5 oder R_6 für Wasserstoff stehen zu alkylieren oder alkenylieren bzw. zu quaternieren.

IIa Die Umsetzung einer Halogenmethylphthalocyaninverbindung, z.B. einer Verbindung der Formel X, mit einer, zwei endständige primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise einer Verbindung der Formel XI oder XII, wird hauptsächlich in wässrigem Medium, nötigenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z.B. Dimethylformamid bei Temperaturen von 30 bis 100°, vorteilhaft bei 40–95 °C und einem pH-Wert von 7 bis 12, vorteilhaft 8½ bis 11 und unter Verwendung einer Base, wie z.B. einem Alkalihydroxid, wie Kalium- oder Natriumhydroxid durchgeführt.

IIb Die Umsetzung einer erhaltenen Zwischenverbindung mit einem Amin der Formel XIII oder XIV wird nach den zuvor gemachten Angaben durchgeführt. Die Quaternierung, die Alkylierung oder die Alkenylierung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden.

20 Die erhaltenen Verbindungen können aus der alkalisch wässrigen Suspension in der sie nach an sich bekannten Methoden gebildet werden, isoliert werden.

In den Verbindungen der Formeln I und II lässt sich das Anion A^- durch andere Anionen austauschen, z.B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z.B. über das Hydroxid oder über das Bicarbonat oder gemäss den deutschen Offenlegungsschriften 2 001 748 oder 2 001 816.

IIc Als Anion A^- kommen die in der basischen Farbstoffchemie üblichen in Frage, hauptsächlich eignen sich nicht-chromophore Anionen.

Unter Anion A^- sind sowohl organische wie anorganische Ionen zu verstehen, wie z.B. Halogen-, wie Chlorid- oder Bromid-, ferner Sulfat-, Bisulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Benzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Tartrat-, Malat-, Methansulfonat- oder Benzoationen oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzinkdoppelsalzen, ferner die Anionen der folgenden Säuren:

40 Borsäure, Citronensäure, Glykolsäure, Diglykolsäure oder Adipinsäure oder Additionsprodukte von ortho-Borsäure mit Polyalkoholen bzw. cis-Polyole.

Die Formeln der Verbindungen der Formeln I und II geben den ionogenen Zustand in wässrigem Medium bei einem pH-Wert ungefähr um 7 an. Die erhaltenen neuen Phthalocyaninderivate können unmittelbar als Farbstoffe verwendet werden oder können in Form von wässrigen, z.B. konzentrierten stabilen Lösungen, in quaternierter Form und/oder der entsprechenden Salze von Mineralsäuren oder organischen Säuren oder teilweise inneren Salzform zum Färben von Fasergut aller Art, von Cellulose, Baumwolle oder Leder, jedoch insbesondere von Papier oder Papierprodukten verwendet werden.

Die Farbstoffe können auch bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimtem und ungeleimtem Papier eingesetzt werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren verwendet werden.

Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach bekannten Methoden.

60 Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparationen färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren auf Papier gefärbt nicht und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch gute Lichtechtheitseigenschaften aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton. Die gefärbten Papiere sind nassecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Sei-

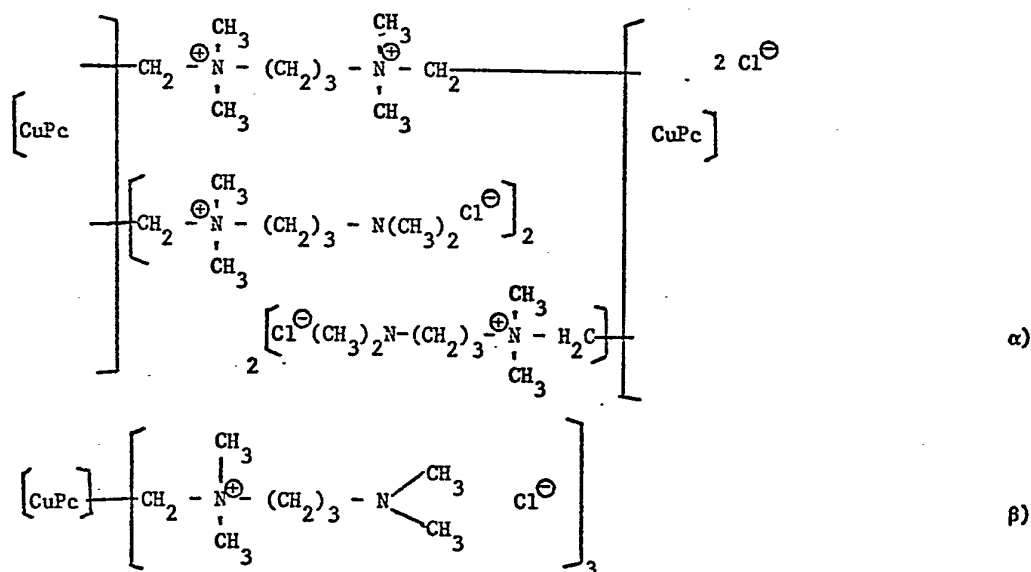
fenwasser, Natriumchloridlösungen, Fruchtsäfte und gesüßte Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit, auch gegen alkoholische Getränke beständig; ferner besitzen sie auf Papier gefärbt eine gute Nuancenstabilität.

Mit den neuen Farbstoffen kann man auch durch anionische Gruppen modifizierte Polyamid- oder Polyestertextilien färben, foulardieren oder bedrucken.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

5 Beispiel 1

Das Farbstoffgemisch der Formel



wird wie folgt hergestellt:

a) 18 Teile ($\frac{1}{40}$ Mol) Trichlormethylkupferphthalocyanin, hergestellt nach bekannten Methoden, werden in 50 Teilen Wasser und 3,3 Teilen N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan auf 70–75° erwärmt. Die blaue Suspension wird etwa 1 Stunde lang bei 70° gerührt und der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter, wässriger Natriumhydroxydlösung bei 8,5 bis 9 gehalten.

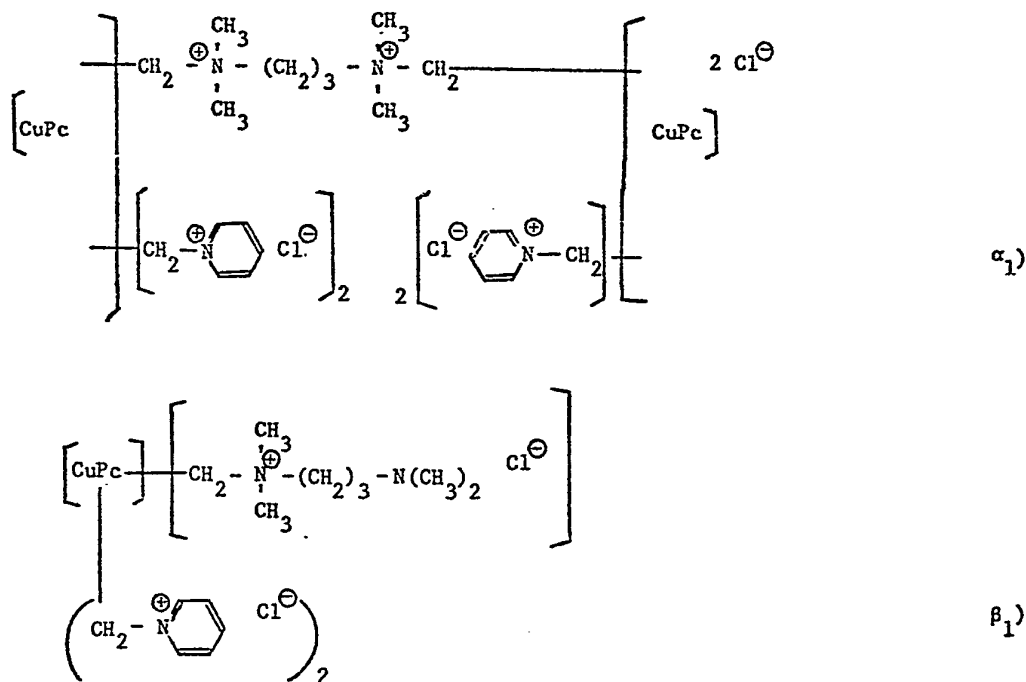
b) Hierauf gibt man nochmals 6,6 Teile ($\frac{1}{20}$ Mol) des oben genannten Diamins zur Lösung hinzu und rührt das Gemisch weitere 3 Stunden bei 70°. Das Gemisch, bestehend aus den Farbstoffen α) und β) wird durch Ausfällen des wässrigen Reaktionsgemisches auf Aceton isoliert.

30

c) Werden 10 Teile des gemäss Verfahren a) und b) hergestellten Farbstoffgemisches in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 7 bis 8 nach bekannter Methode bei 20–30° mit Dimethylsulfat umgesetzt, so erhält man die entsprechenden 35 quaternierten Trimethylammoniumverbindungen der Formeln α) und β).

Beispiel 1d

Gibt man an Stelle des im Verfahren 1b) genannten 40 Diamins 4 Teile ($\frac{1}{20}$ Mol) Pyridin zum Reaktionsgemisch, verfährt im übrigen nach den dort angegebenen Bedingungen, so erhält man das folgende Farbstoffgemisch:

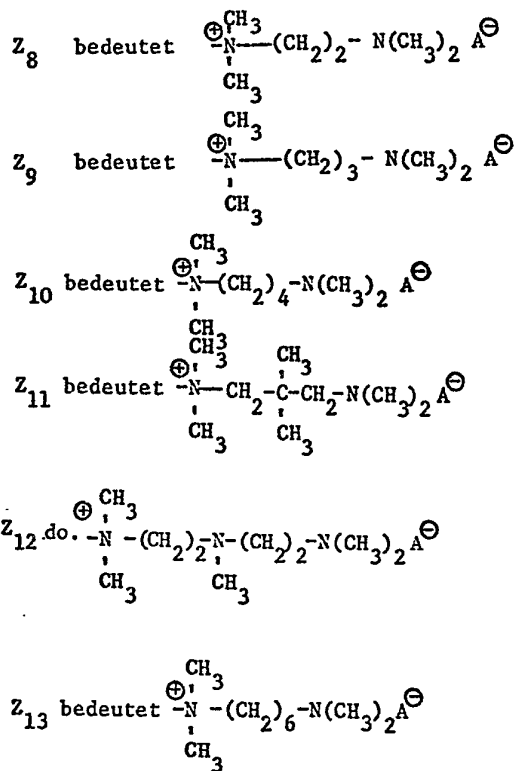
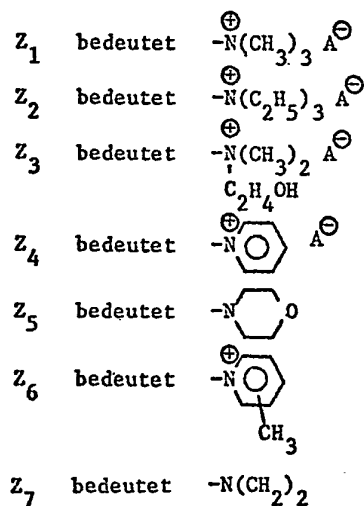


wobei die Summe der Indices im Maximum 4 beträgt. Die Farbstoffe färben Papier mit Türkis-Nuance mit guten Echtheiten.

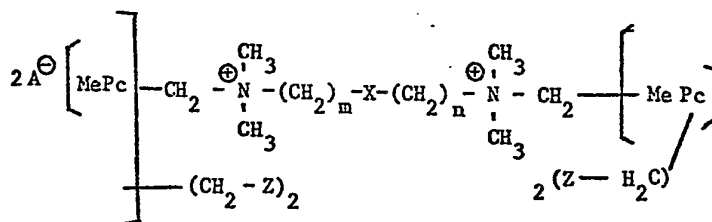
Ersetzt man im obigen Beispiel 1d das Pyridin durch Trimethylamin oder Triäthylamin oder Dimethyl-β-hydroxyäthylamin oder ein Picolin oder Morpholin oder Dimethylamin, so erhält man einen ähnlich guten Farbstoff.

Gemäss den Angaben in Beispiel 1, Stufen a) bis c) können die nachstehenden Verbindungen der Formeln I und II hergestellt werden, wobei sich diese Verbindungen auf 2 Tabellen A und B verteilen. In einer dritten Tabelle wird das effektiv erhaltene Gemisch angegeben. Als Anion $A^{\ominus}$ kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

Das Symbol Z kann für die nachstehenden Gruppen stehen:



Die Verbindungen in der Tabelle A entsprechen der allgemeinen Formel

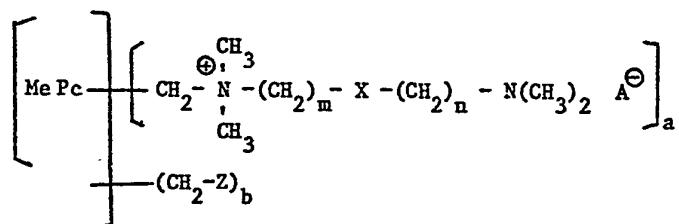


T a b e l l e A

Bsp. No.	Me	m	n	X	Z
2	Cu	2	0	direkte Bindung	Z_8
3	Co	2	0	do.	Z_8
4	Al	2	0	do.	Z_8
5	Cu	3	0	do.	Z_9
6	Co	3	0	do.	Z_9
7	Al	3	0	do.	Z_9
8	Cu	2	2	do.	Z_{10}
9	Cu	1	1	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	Z_{11}
10	Cu	2	2	$-\text{N}(\text{CH}_3)-$	Z_{12}
11	Cu	3	3	direkte Bindung	Z_{13}
12	Cu	2	0	do.	Z_1
13	Co	2	0	do.	Z_2

Bsp. No.	Me	m	n	X	Z
14	Al	2	0	do.	Z ₃
15	Ni	2	0	do.	Z ₄
16	Cu	2	0	do.	Z ₅
17	Cu	2	0	do.	Z ₆
18	Cu	2	0	do.	Z ₇
19	Cu	3	3	do.	Z ₁
20	Cu	1	1	-C(CH ₃) ₂ -	Z ₃
21	Cu	2	2	-N(CH ₃)-	Z ₃

Die Verbindungen in der Tabelle B entsprechen der Formel



T a b e l l e B

Bsp. No.	Me	m	n	X	Z	a	b
22	Cu	2	0	direkte Bindung	Z ₁	2	1
23	Co	2	0	do.	Z ₂	2	1
24	Al	2	0	do.	Z ₃	2	1
25	Cu	3	0	do.	Z ₄	1,9	1,1
26	Cu	3	0	do.	Z ₅	2,1	0,9
27	Co	3	0	do.	Z ₆	2	1
28	Al	3	0	do.	Z ₇	2	1
29	Cu	1	1	-C(CH ₃) ₂ -	Z ₁	2	1
30	Cu	2	2	-N(CH ₃)-	Z ₁	2	1
31	Cu	2	0	direkte Bindung	-	2,5	0
32	Ni	2	0	do.	Z ₃	2	1

Farbstoffgemische

Beispiel 33 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 2 und Farbstoff aus Beispiel 22.

Beispiel 34 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 3 und Farbstoff aus Beispiel 23.

Beispiel 35 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 4 und Farbstoff aus Beispiel 25.

Beispiel 36 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 5 und Farbstoff aus Beispiel 26.

Beispiel 37 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 6 und Farbstoff aus Beispiel 27.

Beispiel 38 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 7 und Farbstoff aus Beispiel 28.

55 Beispiel 39 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 8 und Farbstoff aus Beispiel 22.

Beispiel 40 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 9 und Farbstoff aus Beispiel 29.

Beispiel 41 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 10 und Farbstoff aus Beispiel 30.

Beispiel 42 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 11 und Farbstoff aus Beispiel 25.

Beispiel 43 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 12 und Farbstoff aus Beispiel 31.

65 Beispiel 44 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 13 und Farbstoff aus Beispiel 23.

Beispiel 45 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 14 und Farbstoff aus Beispiel 24.

Beispiel 46 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 15 und Farbstoff aus Beispiel 32.

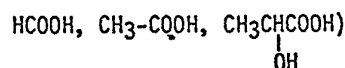
Beispiel 47 bestehend aus Farbstoff von Beispiel 16, 17, 18, 19, 20, oder 21 und Farbstoff aus Beispiel 22 oder 25.

Beispiel 48

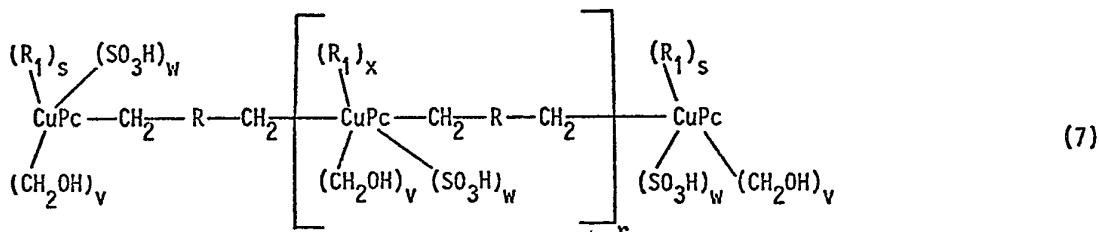
18 Teile ($\frac{1}{40}$ Mol) Tri(chlormethyl)kupferphthalocyanin, hergestellt nach bekannter Methode), werden in 50 Teilen Wasser und 7,2 Teilen N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-diaminobutan ($\frac{1}{20}$ Mol) verrührt. Die Suspension wird 24 Stunden lang bei 93–95° gerührt und der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter ca. 30%iger wässriger Natriumhydroxydlösung bei

11 gehalten. Das Gemisch, bestehend aus etwa 90% aus dem Produkt der Formel 7 und aus etwa 10% aus dem Produkt der Formel 8 durch Filtration isoliert.

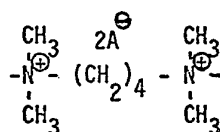
Es löst sich in verdünnter Mineral- z.B. H₂SO₄, HCl, oder organischen Säuren, z.B.



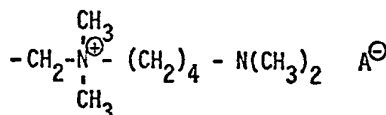
mit blauer Farbe und färbt Papier in türkis Tönen mit guten Echtheiten.



worin R für



und jedes R₁ für



steht, und

r für 0 bis 4,
s + v für 2,
x für s-1
w für 0-0,5

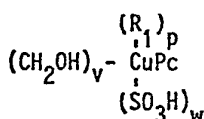
worin p + v 3 ist und R₁ die zuvor genannten Bedeutung besitzt.

Beispiel 49

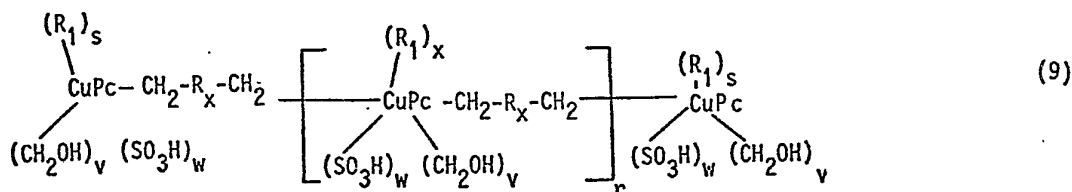
18 Teile ($\frac{1}{40}$ Mol) Tri(chlormethyl)kupferphthalocyanin werden in 50 Teilen Wasser und 10,8 Teilen ($\frac{1}{40}$ Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminobutan verrührt. Die Suspension wird 30 Stunden lang bei 93–95° gerührt und der pH-

Wert durch Zugabe von 30%iger Natriumhydroxydlösung auf 11 gehalten. Das Gemisch, bestehend aus etwa 85% aus dem Produkt der Formel 9 und etwa 15% aus dem Produkt der Formel 10 wird durch Filtration isoliert. Es löst sich in den in Beispiel 1 genannten Mineralsäuren oder organischen Säuren und färbt Papier in türkis Tönen, mit guten Lichtechtheiten.

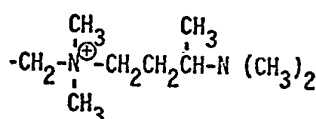
(8)



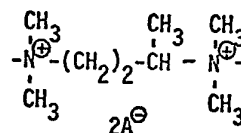
steht, und der Verbindung der Formel



worin R₁ für



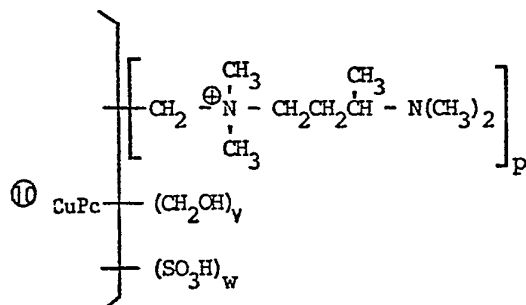
steht, jedes R_x für



steht,

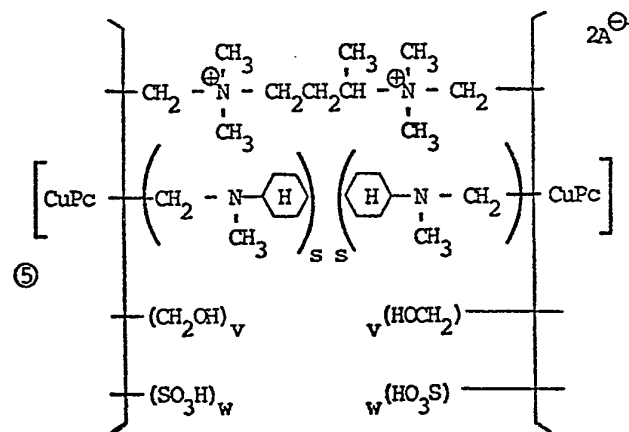
$$\begin{aligned} r &= 0 \text{ bis } 4, \\ s + v &= 2 \\ x &= s-1, \end{aligned}$$

und eine Verbindung der Formel

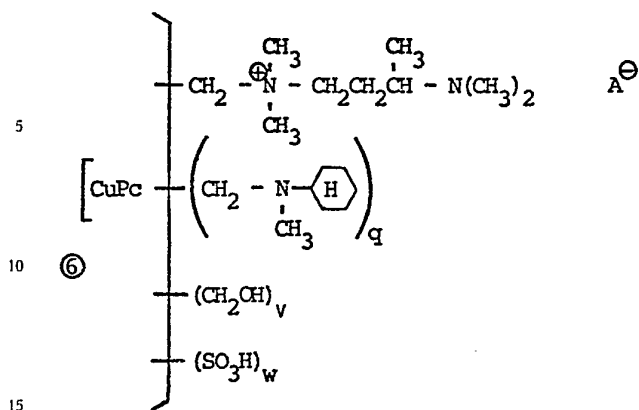
wobei $p + v = 3$ steht.

Beispiel 50

18 Teile ($\frac{1}{40}$ Mol) Tri(chlormethyl)kupferphthalocyanin werden in 50 Teilen Wasser und 5,56 Teilen ($\frac{3}{40}$ Mol) N-Methylcyclohexylamin verrührt. Die Suspension wird 1 Stunde bei 60° und pH 11 gerührt, wonach 1,8 Teile ($\frac{1}{80}$ Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminobutan zugegeben werden und die Temperatur auf $93-95^\circ$ erhöht wird bei zugleich aufrechterhalten des pH-Wertes auf 11. Nach 20stündigem Rühren bei $93-95^\circ$ und pH 11 lässt man auf 60° kühlen und filtriert die Farbstoffsuspension. Das Gemisch besteht zu etwa 90% aus dem Produkt folgender Formel

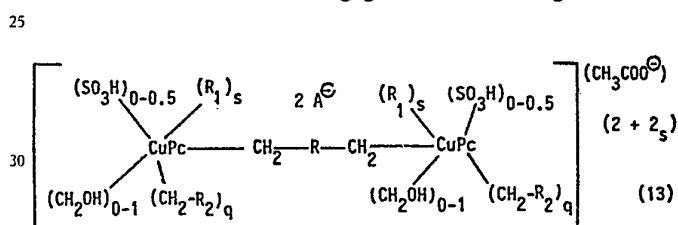
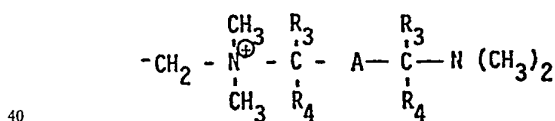


worin $s + v = 2$ und $w = 0-0,5$ ist, und zu etwa 10% aus dem Produkt folgender Formel



worin $q + v = 2$ und $w = 0-0,5$ ist, und färbt Papier aus mineral-saurem oder organisch saurem Medium in Türkis-Tönen mit guten Echtheiten.

In der nachfolgenden Tabelle D entsprechen die Beispiele einem Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Formel 13 und 14, wobei die angegebenen Werte für die SO_3H - oder $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe statische Werte darstellen. Die Symbole haben die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen.

worin R_1 

bedeutet, und Verbindungen der Formel

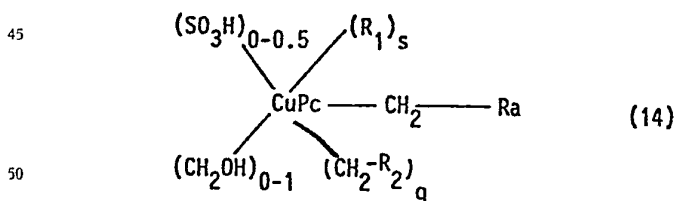
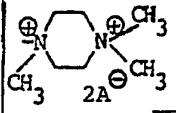
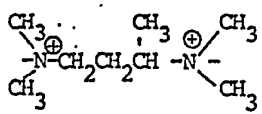
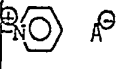
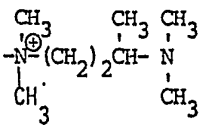
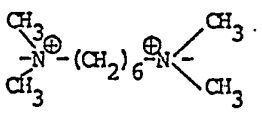
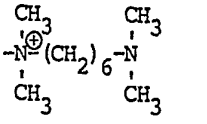
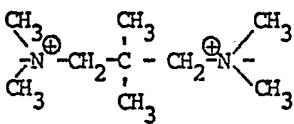
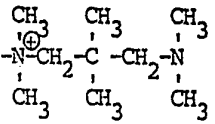
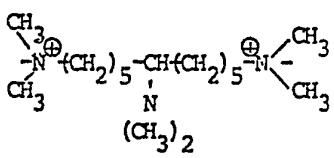
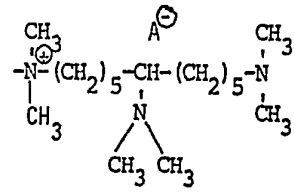
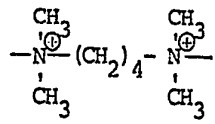
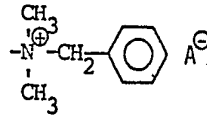
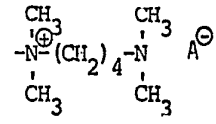
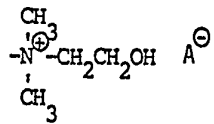
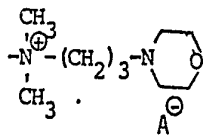


TABELLE D

Bsp. No.	R	s	R ₃	R ₄	A	q	R ₂	R _a
51	CH_3 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ CH_3	2	H	H	dir. Bindung	0	-	CH_3 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ CH_3 A^-
52	do.	2	H	H	$-\text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 -$	0	-	do.
53	do.	0	-	-	-	2	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ A^-	do.

Bsp. No.	R	s	R ₃	R ₄	A	q	R ₂	R _a
54		2	H	H	dir. Bindung	0	-	
55		2	H	H	-CH ₂ -	0	-	
56	do.	0	-	-	-	2		do.
57	do.	0	-	-	-	2		do.
58		0	-	-	-	2		
59	do.	0	-	-	-	2		
60	do.	1	H	H	-(CH ₂) ₂ -	1		
61	do.	0	-	-	-	2		do.
62	do.	0	-	-	-	2		do.
63	do.	0	-	-	-	2		do.
64	do.	1	H	H	-(CH ₂) ₂ -	1		do.
65		2	H	H		0	-	
66	do.	0	-	-	-	2		do.
67	do.	0	-	-	-	2		do.
68	do.	0	-	-	-	2		
69	do.	2	H	H	-CH ₂ -	0	-	
70		0	-	-	-	2		
71	do.	0	-	-	-	2		do.

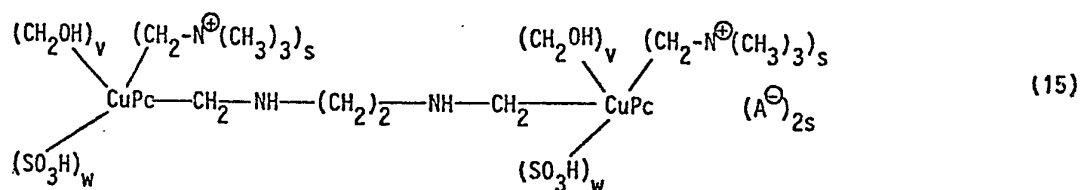
Bsp. No.	R	s	R ₃	R ₄	A	q	R ₂	R _a
72	do.	0	-	-	-	2		do.
73	do.	0	-	-	-	2	$\text{-N(CH}_3)_3^+$	do.
74	do.	2	H	H	$\text{-CH}_2\text{-}$	0	-	do.
75	do.	1	H	H	$\text{-(CH}_2)_2\text{-}$	1	$\text{-N(CH}_3)_3^+ \text{ A}^-$	do.
76	do.	0	-	-	-	2		do.
77		0	-	-	-	2		
78	do.	2	CH ₃ /H	H	$\text{-CH}_2\text{-}$	0	-	do.
79	do.	0	-	-	-	2		do.
80		2	H	H	$\text{-(CH}_2)_4\text{-}$	-	-	
81	do.	0	-	-	-	2		do.
82		2	H	H	$\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$	-	-	
83		2	H	H	$\text{-(CH}_2)_4\text{-CH-(CH}_2)_4\text{-}$	-	-	
84		0	H	H	H	2		
85	do.	0	H	H	H	2		do.
86	do.	0	H	H	H	2		do.

Beispiel 87

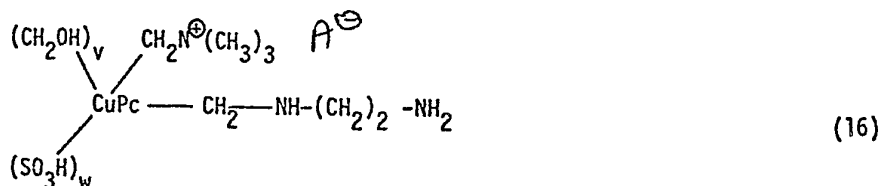
18 Teile ($\frac{1}{40}$ Mol) Tri-(chloromethyl)-kupferphthalocyanin, hergestellt nach bekannten Methoden, werden in 30 Teilen Wasser und 0,75 Teilen 1,2-Diaminoäthan ($\frac{1}{80}$ Mol) verrührt. Nach Erkalten der homogenen Suspension gibt man 2,95 Teile Trimethylamin ($\frac{1}{20}$ Mol) und 20 Teile einer etwa 30%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung zu. Die Suspension

wird innerhalb 2 Stunden auf 93–95° erhitzt und 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60° wird der Farbstoff abgenutzt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral abfließt. Der Farbstoff löst sich in Mineral- sowie in organischen Säuren und färbt Papier in Türkis-Tönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

Das Gemisch besteht aus den Produkten der Formel (15),



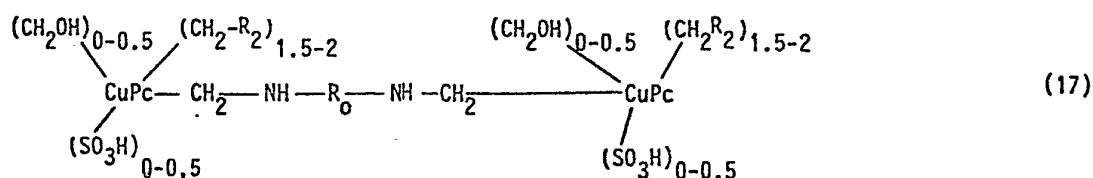
und der Formel (16)



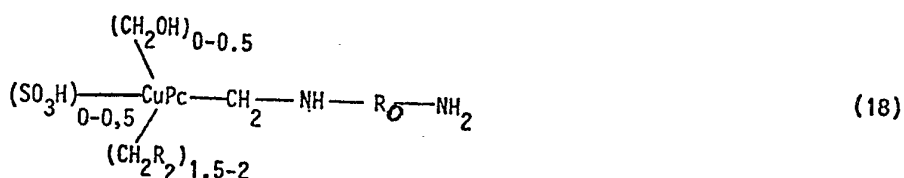
worin $s + v = 2$ und $w = 0-0,5$ ist.

Beispiele 88 bis 107

Farbstoffgemische, enthaltend die Verbindungen der Formel (17)



und die Verbindungen der Formel (18)



können nach den Angaben im Beispiel 87 hergestellt werden.

R_0 und R_2 haben die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen.

TABELLE E

Bsp. No.	R_0	R_2
88	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	$\text{---N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \quad \text{A}^{\ominus}$
89	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---N}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{A}^{\ominus}$
90	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---N}^{\oplus}\text{---} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{A}^{\ominus}$

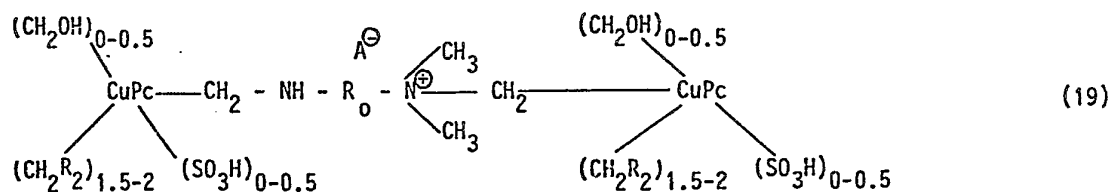
Bsp. No.	R ₀	R ₂
91	$-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-$ CH_3	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
92	do.	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{A}^-$
93	$-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
94	$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
95	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
96	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
97	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
98	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
99	do.	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2 \quad \text{A}^-$
100	$-\text{E}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}-\text{CH}_2)_2-\text{I}_2\text{NH}-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
101	$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \quad \text{A}^-$
102	$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{A}^-$
103	$-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$	do.
104	do.	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \quad \text{A}^-$
105	do.	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{A}^-$

Bsp. No.	R ₀	R ₂
106	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^{\ominus}$
107	$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^{\ominus}$

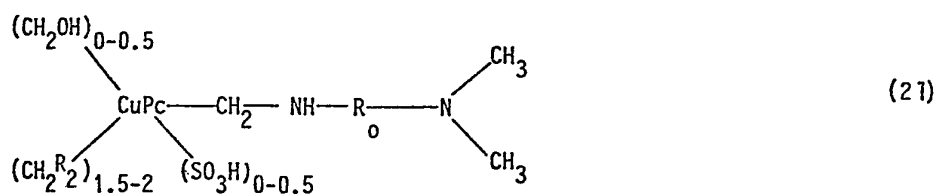
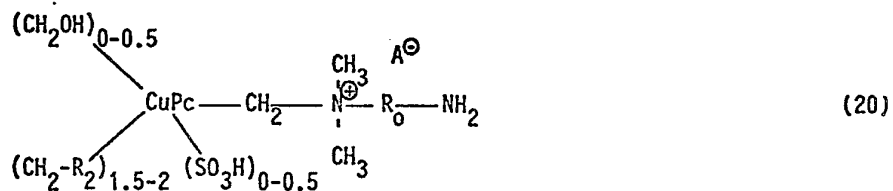
Beispiele 108 bis 111

Verbindungsgemische enthaltend eine Verbindung der Formel (19)

15



und Verbindungen der Formeln (20) und (21)



können nach den Angaben im Beispiel 61 hergestellt werden.

R₀ und R₂ haben die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen.

45

Bsp. No.	R ₀	R ₂
108	$-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{\oplus}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^{\ominus}$
109	do.	$-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{A}^{\ominus}$
110	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{A}^{\ominus}$
111	$-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^{\ominus}$

Färbevorschrift A

In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Nadelholz) und 30 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Birkenholz) in 2000 Teilen Wasser gemahlen.

Zu dieser Masse streut man 0,2 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs. Nach 20 Minuten Mischzeit wird aus dieser Masse Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene, saugfähige Papier ist türkis gefärbt. Das Abwasser ist praktisch farblos.

An Stelle des Gemisches aus Beispiel 1 können auch die Gemische der Beispiele 1d und 33 bis 111 mit ähnlich guten Resultaten verwendet werden.

Färbevorschrift B

0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 werden in 100 Teilen heissem Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfitcellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung erfolgt die Leimung.

Papier, das aus diesem Stoff hergestellt wird, besitzt eine Türkis-Nuance von mittlerer Intensität mit guten Nassechtheiten.

An Stelle des Gemisches von Beispiel 1 können auch die Gemische der Beispiele 1d und 33 bis 111 verwendet werden.

Färbevorschrift C

Eine saugfähige Papier aus ungeleimtem Papier wird bei 40–50° durch eine Farbstofflösung der folgenden Zusammensetzung gezogen: 0,5 Teile des Farbstoffs aus 1; 0,5 Teile Stärke und 99,0 Teile Wasser. Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist türkis und mit guten Echtheiten gefärbt.

An Stelle des Gemisches von Beispiel 1 können auch die Gemische der Beispiele 1d und 33 bis 111 verwendet werden.

10 Dieselben guten Papierfärbungen erhält man, wenn man in den obigen Färbevorschriften A, B und C äquivalente Mengen einer flüssigen Präparation oder ein Granulatpräparat zugibt.

15 Färbevorschrift D

2 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 werden in 4000 Teilen enthärtetem Wasser bei 40° gelöst. Man bringt 100 Teile vorgezogenes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt das Bad 30 Minuten auf Kochtemperatur. Man hält 20 das Bad 1 Stunde bei Kochtemperatur und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Der Farbstoff zieht praktisch quantitativ auf die Faser auf; das Färbebad ist praktisch farblos. Man erhält eine Tür-
25 kisfärbung mit guter Lichtechtheit und guten Nassechtheiten.