

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 665 075 G A3

⑤ Int. Cl.⁴: C 09 B 29/32  
D 06 P 1/41  
D 21 H 1/46  
D 21 H 3/80

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

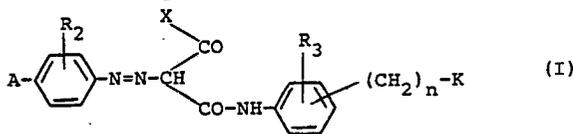
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

<p>⑲ Gesuchsnummer: 4943/82</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 18.08.1982</p> <p>⑳ Priorität(en): 22.08.1981 DE 3133360</p> <p>④② Gesuch bekanntgemacht: 29.04.1988</p> <p>④④ Auslegeschrift veröffentlicht: 29.04.1988</p>	<p>⑦① Patentbewerber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Kunde, Klaus, Leverkusen 1 (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p> <p>⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite</p>
--	--

⑤④ Azofarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

⑤⑦ Die Azofarbstoffe der Formel I



worin

A einen Rest der Formel



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder nichtionische Substituenten,

n 1 oder 2 und

X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten und K im PA 1 definiert ist,

sind neu und zum Färben von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere Papier, geeignet.



Bundesamt für geistiges Eigentum  
Office fédéral de la propriété intellectuelle  
Ufficio federale della proprietà intellettuale

**RAPPORT DE RECHERCHE  
RECHERCHENBERICHT**

Demande de brevet No.:  
Patentgesuch Nr.:  
**CH 49 43 | 82**

HO 14 683

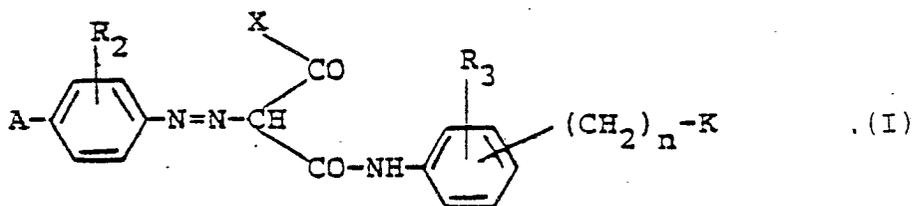
Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	<p align="center"><b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS · EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</b></p> <p align="center">Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile</p>	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	DE-A-1 965 992 (SANDOZ) * Beispiele 1,133,152,159 *	1
A	DE-A-1 965 994 (SANDOZ) * Beispiele 1,79,82,92 *	1

Domaines techniques recherches **C09B**  
 Recherchierte Sachgebiete  
(INT. CL.)

Date d'achèvement de la recherche / Abschlussdatum der Recherche **01-09-1983**      Examineur

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Azofarbstoffe der Formel I

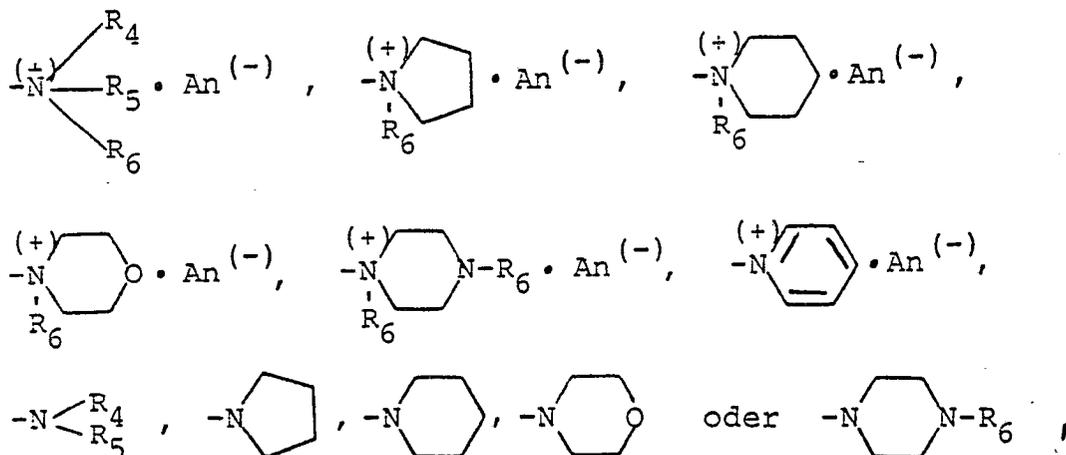


worin

A einen Rest der Formel



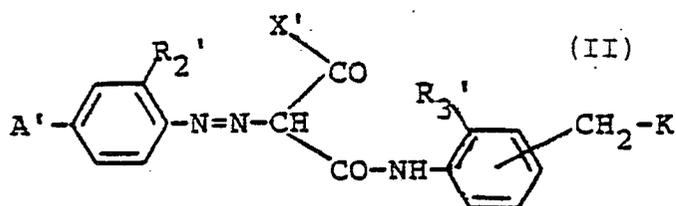
$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten,  
K einen Rest der Formel



$R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  
 $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ - $\beta$ -Hydroxyalkyl oder Benzyl,  
n 1 oder 2,  
X  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy  
und

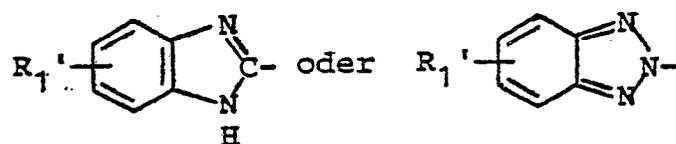
An<sup>(-)</sup> ein Anion bedeuten.

## 2. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel II



worin

A' einen Rest der Formel

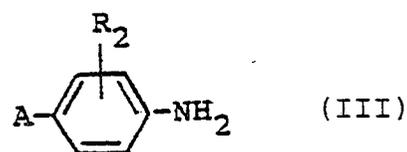


$R_1'$ ,  $R_2'$  und  $R_3'$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  
Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy  
und

X' Methyl bedeuten.

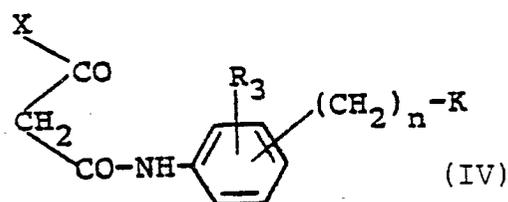
der Rest  $-CH_2-K$  in m- oder p-Stellung zur Carbonamid-  
gruppe steht, und K die in Anspruch 1 genannte Bedeutung  
hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen des An-  
spruchs 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen  
der Formel III



50

worin A und  $R_2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung  
haben, diazotiert und mit Verbindungen der Formel IV



65

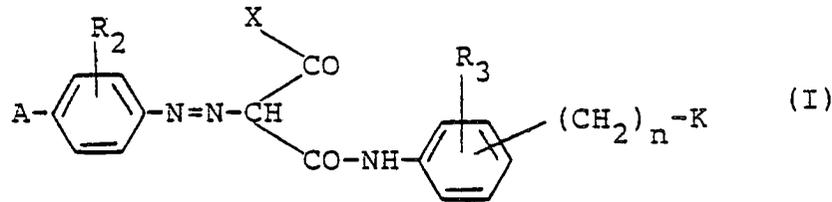
worin  $R_3$ , X, n und K die in Anspruch 1 angegebene Bedeu-  
tung hat, kuppelt.

4. Verfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man Azofarbstoffe des Anspruchs 1 verwendet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4 zum Färben von Papier.  
6. Papier, gefärbt nach dem Verfahren des Anspruchs 5.

BESCHREIBUNG

Gegenstand der Erfindung sind Azofarbstoffe der Formel I

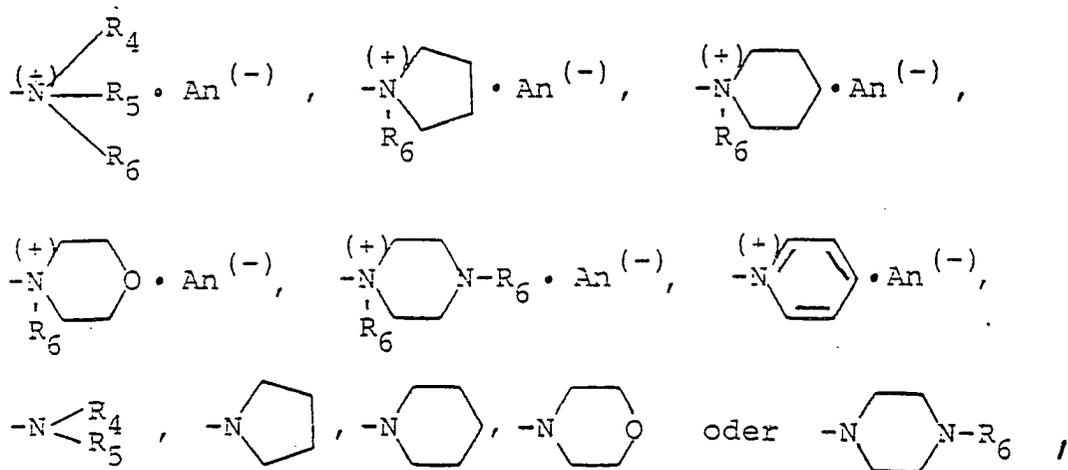


worin

A einen Rest der Formel



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder nichtionische Substituenten,  
K einen Rest der Formel



R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-β-Hydroxyalkyl oder Benzyl, n 1 oder 2.

X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

An<sup>(-)</sup> ein Anion bedeuten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben von kationisch anfärbaren Materialien, insbesondere Papier.

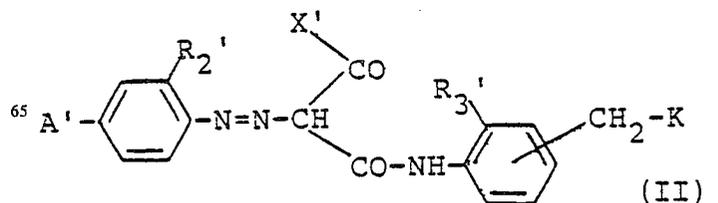
Unter einem nichtionischen Substituenten R<sub>1</sub> wird vorzugsweise Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy verstanden.

Als Anion<sup>(-)</sup> kommen übliche farblose organische und anorganische Anionen, beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Hydroxyl, Hydrogensulfat, Sulfat, Nitrat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Carbonat, Metho-

sulfat, Ethosulfat, Formiat, Acetat, Propionat, Benzolsulfonat und Toluolsulfonat in Betracht.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren gegeben. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen ausgetauscht werden. Vorzugsweise liegen die Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methosulfate, Phosphate, Formiate, Acetate oder Hydroxide vor.

Bevorzugt werden Farbstoffe der Formel II





Solche Lösungsmittel sind z. B. wässrige Lösungen von Mineralsäuren und/oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Methansulfonsäure. Als Lösungsmittel können aber auch organische Lösungsmittel wie z. B. Ethylenglykol, Diglykol, Triglykol, Glycerin, Ethylenglykolmonoethylether, Diglykolmonoethylether, Diglykolmono-butylether verwendet oder mitverwendet werden.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe, welche basische Aminogruppen enthalten, werden vorzugsweise vor ihrer Verwendung zum Färben durch Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure in ihre entsprechenden Ammoniumverbindungen überführt.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe färben kationisch anfärbbare Materialien (Substrate, Massen) wie z. B. Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyester und Polyamid, Wolle und Leder, aber auch cellulosehaltige Materialien wie z. B. Baumwolle und Cellulose regenerat-Fasern, insbesondere Papier mit guten Echtheiten in gelben Tönen.

Die Farbstoffe können zum Papiermasse-Färben oder zur Papieroberflächenfärbung eingesetzt werden. Sie sind geeignet für geleimte und für ungeleimte Papiersorten ausgehend von gebleichtem oder ungebleichtem Zellstoff verschiedener Provenienz wie Nadel- oder Laubholz-Sulfit- und/oder -Sulfat-Zellstoff.

Das Färben erfolgt vorzugsweise bei pH-Werten von 4 bis 8, insbesondere pH 5 bis 7. Die Färbetemperatur beträgt im allgemeinen 10° bis 50 °C, vorzugsweise etwa 20 °C.

Die bei der Papierfärbung und -herstellung üblichen Hilfsmittel und Füllstoffe können beim Einsatz der erfindungsgemässen Farbstoffe mitverwendet werden. Die Farbstoffe besitzen bei der Papierfärbung ein ausgezeichnetes Ziehvermögen.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen erhaltenen Papierfärbungen zeichnen sich durch sehr gute Wasserechtheit (Ausblutechtheit) wie Säure-, Alkali- und Alaun-Echtheit aus. Hervorzuheben ist aber die überraschend hohe Lichtechtheit der Papierfärbungen. Auch auf die Brillanz und Klarheit der Farbtöne ist hinzuweisen. Ferner ist das Kombinationsverhalten mit geeigneten Farbstoffen sehr gut.

Die Farbstoffe können auch zum Färben von Baumwolle und von Cellulose regenerat-Fasern eingesetzt werden, ohne dass die bisher üblichen Hilfsmittel wie z. B. die Tanin-Vorbehandlung angewendet werden müssen; auch auf die Zugabe von Salz kann verzichtet werden.

Das Färben erfolgt dann vorzugsweise bei Werten von 4 bis 8, insbesondere bei pH 5 bis 7. Die Färbetemperatur beträgt im allgemeinen 60° bis 130 °C, vorzugsweise 80° bis 100 °C.

#### Beispiel 1

15 g 4-Aminobenzyl dimethylamin werden in 700 ml Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und mit 9 g Diketen versetzt. (Temp. 10°).

20,9 g 2-(4'-Aminophenyl)-benzimidazol werden mit 30 ml 30%iger Salzsäure und 50 g Eis in 200 ml Wasser verrührt und mit 6,9 g Natriumnitrit diazotiert.

Die Lösung dieser Diazoniumverbindung wird zu der Lösung der Diketenumsetzung zugegeben, nachdem diese beendet ist. Durch Zugabe von 20%iger Natriumacetat-Lösung wird der pH-Wert auf 3,5—4 gebracht und gehalten.

Nach Beendigung der Kupplung wird der ausgefallene Farbstoff isoliert; die Paste wird in 350 ml 50%iger Essigsäure aufgelöst.

Man erhält eine Lösung, die Papier in der Masse in gelben Tönen anfärbt.

#### Beispiel 2

Verwendet man statt der in Beispiel 1 eingesetzten Edukte die äquimolaren Mengen von 3-Aminobenzyl dimethylamin und 2-(4'-Aminophenyl)-4-methylbenzimidazol, so erhält man ebenfalls eine Lösung eines gelben Farbstoffs.

#### Beispiel 3

Verwendet man statt der in Beispiel 1 eingesetzten Edukte die äquimolaren Mengen von 4-Aminobenzyl trimethylammoniumacetat und 2-(4'-Aminophenyl)-5-methylbenzimidazol, so erhält man ebenfalls eine Lösung eines gelben Farbstoffs.

#### Beispiele 4 und 5

Verwendet man statt der in Beispiel 1 eingesetzten Edukte äquimolare Mengen eines 70/30-Gemisches 4- und 3-Aminobenzyl dimethylamin bzw. eines 70/30-Gemisches 4- und 3-Aminobenzyl trimethylammoniumhydrogensulfat und eines 50/50-Gemisches 2-(4'-Aminophenyl)-4-methyl- und -5-methylbenzimidazol, so erhält man ebenfalls Lösungen gelber Farbstoffe.

#### Beispiele 6 und 7

Verwendet man statt der in Beispiel 2 eingesetzten Diazokomponente äquimolare Mengen 2-(4'-Aminophenyl)-benzotriazol oder 2-(5'-Methoxy-4'-aminophenyl)-benzotriazol, so erhält man ebenfalls Lösungen gelber Farbstoffe.

#### Beispiel 8

Verwendet man statt der in Beispiel 1 für die Kupplungskomponente eingesetzten Edukte eine äquimolare 4-Aminobenzyl-2'-hydroxypropyl-(1)-dimethylammoniumhydroxid, so erhält man ebenfalls eine Lösung eines gelben Farbstoffes.

#### Beispiele 9 und 10

Verwendet man statt der in den Beispielen 3 und 5 eingesetzten Essigsäure dieselbe Menge 10%ige Methansulfonsäure, so erhält man ebenfalls Lösungen gelber Farbstoffe.

#### Beispiel 11

Ein aus 60% Holzschliff und 40% ungebleichtem Sulfitzellstoff bestehender Trockenstoff wird im Holländer mit Wasser angeschlagen und bis zum Mahlgrad 40° SR gemahlen, so dass der Trockengehalt etwas über 2,5% liegt. Anschliessend wird mit Wasser auf 2,5% Trockengehalt des Dickstoffs eingestellt.

200 Teile dieses Dickstoffs werden mit 5 Teilen einer 0,5%igen essigsauren wässrigen Lösung des Farbstoffs aus Beispiel 1 versetzt, ca. 5 Minuten verrührt, mit 2% Harzleim und 3% Alaun (bezogen auf Trockenstoff) versetzt und wieder einige Minuten bis zur Homogenität verrührt. Man verdünnt die Masse nur mit ca. 500 Teilen Wasser und stellt hieraus in üblicher Weise durch Absaugen über einen Blattbildner Papierblätter her. Die Papierblätter weisen eine gelbe Färbung auf. Das Abwasser der Färbung ist praktisch farbstofffrei.

#### Beispiel 12

Verwendet man statt des in Beispiel 11 eingesetzten Farbstoffs den Farbstoff aus Beispiel 5, so erhält man ebenfalls grünstichig gelb gefärbte Papierblätter und ein praktisch farbstoffreies Abwasser.

#### Beispiele 13 und 14

Auch beim Färben von ungebleichter Papiermasse unter sonst gleichen Färbebedingungen und bei der Verwendung von gebleichtem Sulfitzellstoff erhält man gelbe Papierfärbungen und praktisch farbstofffreie Abwässer.