



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 679 723 B5**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 09 B 31/08**
C 09 B 43/16
D 06 P 1/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 679 723 G

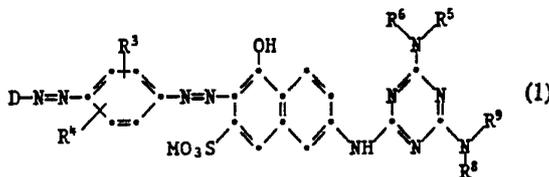
- ⑲ Gesuchsnummer: 889/88
- ⑳ Anmeldungsdatum: 09.03.1988
- ㉔ Gesuch bekanntgemacht: 15.04.1992
- ㉖ Auslegeschrift veröffentlicht: 15.04.1992
- ㉘ Patent erteilt: 15.10.1992
- ㉚ Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1992

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑦② Erfinder:
Monschau, Christian, Mulhouse (FR)
Käser, Adolf, Dr., Bottmingen

⑤④ **Anionische Disazofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.**

⑤⑦ Beschrieben werden neue anionische Disazofarbstoffe der Formel



worin D, R³, R⁴, M, R⁵, R⁶, R⁸ und R⁹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

Die Verbindungen der Formel (1) finden vor allem als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten Verwendung.





SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 679723 G A3

⑤ Int. Cl.⁵: C 09 B 31/08
C 09 B 43/16
D 06 P 1/06

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑳ Gesuchsnummer: 889/88

⑦ Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 09.03.1988

⑦ Erfinder:
Monschau, Christian, Mulhouse (FR)
Käser, Adolf, Dr., Bottmingen

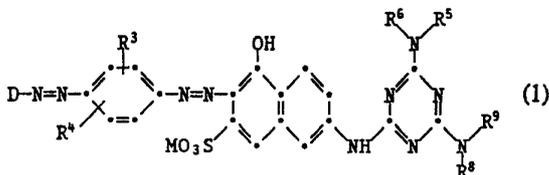
④ Gesuch
bekanntgemacht: 15.04.1992

④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.04.1992

⑤ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤ Anionische Disazofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

⑤ Beschrieben werden neue anionische Disazofarbstoffe der Formel



worin D, R³, R⁴, M, R⁵, R⁶, R⁸ und R⁹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

Die Verbindungen der Formel (1) finden vor allem als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten Verwendung.





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

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 889/88
HO 15420

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | |
|--|--|--|
| Kategorie | Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch |
| A | FR-A-2 309 604 (SANDOZ) * Patentansprüche 1,3,4,6,7,8,15,18,21,22 * --- | 1-3,5-10 |
| A | DE-A-2 062 163 (KAO SOAP) * Patentanspruch 1; Seite 6, Farbstoffe Nr. 7; Seite 7, Farbstoffe Nr. 12; Seite 12, Farbstoffe Nr. 28 * ----- | 1 |
| | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | C 09 B |
| Abschlußdatum der Recherche 28-11-1988 | | EPA Prüfer |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | |

Liegt neben dem Rest X ein weiterer Substituent vor, so sind der Rest X und der Substituent R¹ bzw. R² bevorzugt meta-ständig zueinander, und zwar vorzugsweise in den Stellungen 2 und 4 zur Azogruppe. Ebenso bevorzugt befindet sich der Rest X in 3- bzw. 5- oder 4-Stellung zur Azogruppe und der Rest R¹ bzw. R² ortho- oder para-ständig zum Rest X, d.h. die Reste X und R¹ bzw. R² befinden sich bevorzugt in 2,5- oder 3,4-Stellung zur Azogruppe.

Liegen neben dem Rest X zwei weitere Substituenten vor, so befindet sich der Rest X vorzugsweise in Stellung 4 oder 5 und die beiden Reste R¹ und R² in den Stellungen 2,5 bzw. 2,4 zur Azogruppe.

Bedeutet D einen Rest der Formel (b), so können in diesem zwei sich am gleichen Ring befindliche Sulfogruppen nicht ortho-ständig zueinander sein. Liegt in dem Rest der Formel (b) eine Sulfogruppe vor, so befindet sich diese beispielsweise in den Stellungen 5, 6, 7 oder 8, wobei die Stellungen 5 und 6 bevorzugt sind. Ist der Rest der Formel (b) durch zwei Sulfogruppen substituiert, so befinden sich diese beispielsweise in den Positionen 3,6; 3,7; 4,8; 5,7 oder 6,8, wovon die Positionen 3,6; 4,8 und 6,8 bevorzugt sind.

Bevorzugt steht D für einen Rest der Formel (a).

Bedeutet R³ und/oder R⁴ Alkyl- oder Alkoxygruppen, so handelt es sich z.B. um die bei R¹ und R² gezählten Gruppen. Vorzugsweise bedeuten R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy und insbesondere jeweils Wasserstoff.

Die bevorzugte Bedeutung von R⁵ ist Wasserstoff.

In dem Rest R⁶ in der Bedeutung -B-O-R⁷ stellt B geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen dar, wie z.B. Ethylen, Propylen, Trimethylen, Ethylethylen, 1-Methyl-1,3-trimethylen oder Pentamethylen. Vorzugsweise bedeutet B Ethylen, Propylen oder Trimethylen. R⁷ bedeutet beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxymethyl, Ethoxyethyl oder Methoxypropyl. Vorzugsweise bedeutet R⁷ Methyl oder Ethyl.

R⁵ und R⁶ können auch zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinrest bilden. Dieser kann nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Der bevorzugte Substituent ist Hydroxyethyl.

Besonders bevorzugte Bedeutungen von R⁶ sind Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl oder R⁵ und R⁶ bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinrest.

R⁸ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl oder Methoxyethyl oder R⁸ bildet zusammen mit R⁹ und dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholinrest.

Bevorzugt steht R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl oder Methoxyethoxyethyl.

M bedeutet Wasserstoff oder ein Äquivalent eines farblosen Kations, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium oder die protonierte Form eines C₄-C₁₂-Trialkylamins, C₄-C₁₂-Diamins oder C₂-C₁₂-Alkanolamins.

Bei M in der Bedeutung eines protonierten C₄-C₁₂-Trialkylamins kann es sich z.B. um protoniertes N-Ethyldimethylamin, N,N-Diethylmethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-isobutylamin und insbesondere um Triethylamin oder Tri-isopropylamin handeln; geeignet sind auch Gemische verschiedener protonierter Amine.

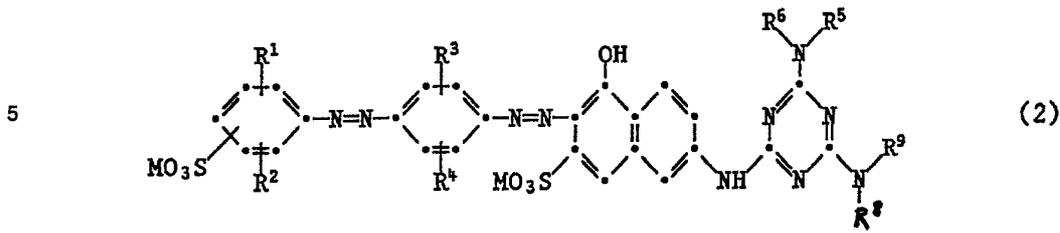
Hat M die Bedeutung protoniertes C₄-C₁₂-Diamin, handelt es sich z.B. um ein Ethylendiamin oder 1,3-Diaminopropan, bei dem eines oder beide N-Atome zusätzlich mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten, substituiert sind. M stellt hierbei bevorzugt ein N,N-Dialkyl-ethylendiamin oder N,N-Dialkyl-1,3-diaminopropan dar.

Beispiele sind: N-Ethylethylendiamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin oder 3-Diethylamino-1-propylamin.

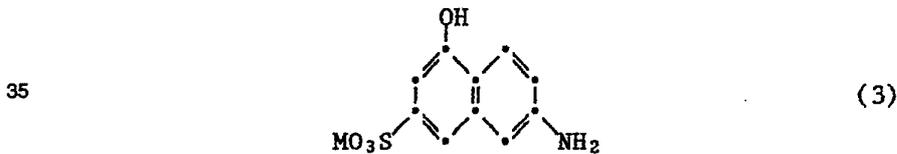
Steht M für ein protoniertes C₂-C₁₂-Alkanolamin, so kann es sich z.B. um die protonierte Form eines Monoalkanol-, Dialkanol-, Monoalkanolmonoalkyl-, Monoalkanoldialkyl-, Dialkanolalkyl- oder Trialkanolamins oder um ein Gemisch verschiedener protonierter Alkanolamine handeln. Beispiele sind protoniertes 2-Aminoethanol, Di-(2-hydroxyethyl)-amin, N-(2-Hydroxyethyl)-dimethylamin, N-(2-Hydroxyethyl)-diethylamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-methylamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-ethylamin oder Tri-(2-hydroxyethyl)-amin, 2-Aminoethoxyethanol oder Diethylaminopropylamin.

Vorzugsweise hat M die Bedeutung Na[⊕], Li[⊕] oder protoniertes C₄-C₆-Alkanolamin, wobei bei den C₄-C₆-Alkanolaminen Tri-(2-hydroxyethyl)-amin, Di-(2-hydroxyethyl)-amin oder ein Gemisch dieser beiden Amine bevorzugt ist.

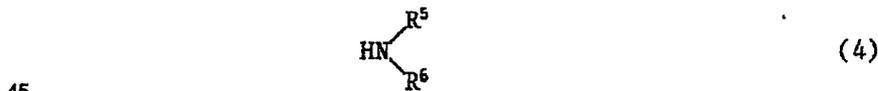
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind die Disazofarbstoffe der Formel



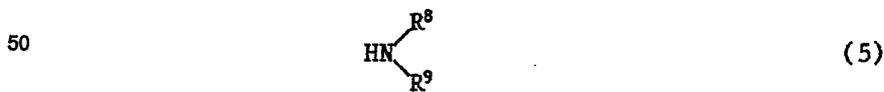
10 worin
 R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy,
 R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy,
 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wobei die beiden Reste R³ und R⁴, wenn diese eine andere
 15 Bedeutung als Wasserstoff haben, paraständig zueinander sind,
 R⁵ Wasserstoff,
 R⁶ Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl oder R⁵ und R⁶ bilden zusammen mit dem N-
 Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholinrest,
 R⁷ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl oder Methoxyethyl,
 20 R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Hy-
 droxyethoxyethyl oder Methoxyethoxyethyl oder R⁸ bildet zusammen mit R⁹ und dem N-Atom, an welches
 sie gebunden sind, einen Morpholinrest
 M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines farblosen Kations bedeuten.
 Unter diesen sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen R¹ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
 25 R² Wasserstoff oder Methyl, R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Meth-
 oxy oder Ethoxy, R⁵ Wasserstoff, R⁶ Methoxyethyl oder Methoxypropyl, R⁷ Wasserstoff, Methyl,
 Ethyl, Methoxyethyl oder Hydroxyethyl, R⁸ Wasserstoff, Methyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl
 oder Methoxypropyl M Na[⊕], Li[⊕] oder protoniertes C₄-C₆-Alkanolamin bedeuten.
 Die Herstellung der Azofarbstoffe der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Art und Weise, bei-
 30 spielsweise, indem man ein Cyanurhalogenid mit einer Verbindung der Formel



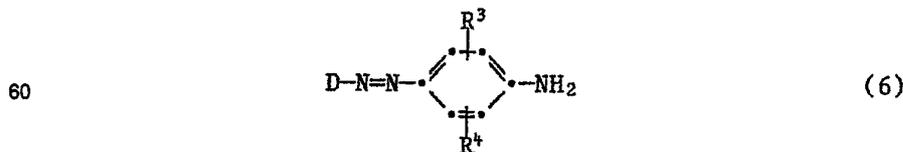
40 einer Verbindung der Formel



und einer Verbindung der Formel



55 umsetzt, wobei man entweder die Verbindung (3) oder eines der Umsetzungsprodukte, welches die Ver-
 bindung (3) enthält, mit einem diazotierten Amin der Formel



65 kuppelt. In den Formeln (3) bis (6) weisen M, R⁵, R⁶, R⁸, R⁹, D, R³ und R⁴ die unter der Formel (1) angege-
 bene Bedeutung auf.

Die Reihenfolge, in der die Amine (3), (4) und (5) mit dem Cyanurhalogenid umgesetzt werden, ist an sich beliebig, es muss jedoch jeweils so viel von den einzelnen Aminen zugesetzt werden, dass stufenweise immer nur ein Halogenatom des Cyanurhalogenids ausgetauscht wird. Der dabei aus dem Cyanurhalogenid freigesetzte Halogenwasserstoff muss in allen Fällen gebunden werden, wozu beispielsweise ein Überschuss an der Aminkomponente oder auch die Neutralisation durch Zusatz von Basen oder von alkalisch hydrolysierbaren Salzen dienen kann.

Die einzelnen Umsetzungsschritte sind beliebig vertauschbar und können nach an sich üblichen Methoden durchgeführt werden.

So erfolgt beispielsweise die Umsetzung des Cyanurhalogenids mit einer Verbindung der Formel (3) als erste Stufe bei schwach sauren Reaktionsbedingungen, vorzugsweise bei pH 5–6, und in einem vorzugsweisen Temperaturbereich von 0–20°C.

Die daran anschliessende Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (4) erfolgt in einem Temperaturbereich von vorzugsweise 20–60°C, bei einem pH-Bereich von etwa 6–8.

Der Ersatz des dritten Halogenatoms durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (5) erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von etwa 60–100°C und bei einem pH-Wert von etwa 8–10.

Auch die Kupplungsreaktion erfolgt auf an sich bekannte Art und Weise, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 0 und 75°C, vorzugsweise zwischen 0 und 35°C und bei einem pH-Wert zwischen 5 und 9.

Vorzugsweise setzt man Cyanurchlorid zunächst mit einem Amin der Formel (3), dann mit einem Amin der Formel (4) und schliesslich mit einem Amin der Formel (5) um und kuppelt danach das erhaltene Produkt mit einem diazotierten Amin der Formel (6), wobei alle diese Reaktionen ohne Isolierung der Zwischenstufen durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formeln (3) bis (6) sind bekannt oder können auf bekannte Weise erhalten werden.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel (1) können auf an sich bekannte Weise isoliert werden, z.B. durch Aussalzen.

Verwendung finden die neuen Verbindungen der Formel (1) vor allem als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten.

Dienen die erfindungsgemässen Azofarbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, so kommen vor allem solche aus Baumwolle in Frage. Die neuen Farbstoffe haben ein gutes Ziehvermögen auf diese Textilmaterialien, einen guten Ausziehgrad und guten Aufbau. Man erhält rote Färbungen, welche gute Echtheiten, vor allem gute Nassechtheiten und Lichtechtheiten aufweisen.

Die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (1) liegt in der Anwendung zum Färben und Bedrucken von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem und geleimtem ligninfreiem Papier.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe ziehen sehr gut auf diese Substrate, wobei das Abwasser – auch bei tiefen Nuancen (bis über 1/1 RT = Richttyptiefe) – praktisch farblos bleibt, was ein eminenter technischer und ökologischer Vorteil ist. Der gute Ausziehgrad ist auch für eine gute Reproduzierbarkeit der Nuance von Vorteil. Die Färbungen sind nassecht, d.h., sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbte Papiere 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.

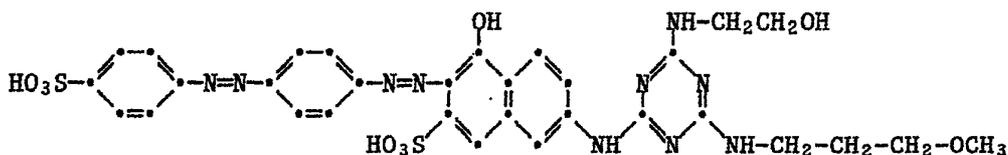
Die roten Ausfärbungen sind brillant und haben sehr gute Echtheiten, vor allem Lichtechtheit.

Weiter dienen die Farbstoffe der Formel (1) zum Färben von Ledermaterialien nach den verschiedensten Applikationsverfahren, wie Sprühen, Bürsten und Tauchen und zur Bereitung von Tinten aller Art, wie für Kugelschreiber und Drucktinten.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben, Teile (T) bedeuten Gewichtsteile und %-Angaben sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1:

19,8 Teile Cyanurchlorid und 24,4 Teile I-Säure werden in 100 Teilen Eis und 100 Teilen Wasser angeschlämmt, wobei der pH mit 2N-Natronlauge zwischen 2 und 3 gehalten wird. Wenn die Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr zeigt, werden 11,6 Teile 3-Methoxypropylamin bei Raumtemperatur zugesetzt und der pH wird mit 2N-Natronlauge zwischen 6 und 7 gehalten. Wenn die Reaktion fertig ist, lässt man noch 9 Teile Ethanolamin bei 80° zutropfen, wobei der pH mit 2N-Natronlauge zwischen 9 und 10 gehalten wird. Man rührt noch sechs Std. bei dieser Temperatur, kühlt auf 0–5° ab und kuppelt mit 27 Teilen diazotierter 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure. Der pH wird dabei mit 2N-Natronlauge zwischen 6 und 7 gehalten. Anschliessend wird der Farbstoff der Formel



10 mit NaCl ausgesalzen. Er färbt Papier in blaustichigen roten Tönen. Die färberischen Eigenschaften, wie Lichtechtheit, Ausblutechtheit und Ausziehvermögen auf Papier, sind ausgezeichnet.

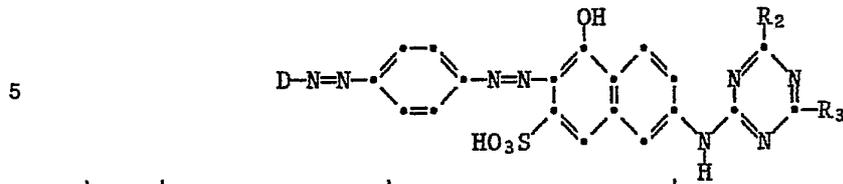
Beispiel 2:

15 19,8 Teile Cyanurchlorid und 24,4 Teile I-Säure werden in 100 Teilen Eis und 100 Teilen Wasser angeschlämmt, wobei der pH Wert mit 2N-Natronlauge zwischen 2 und 3 gehalten wird. Wenn die Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsmaterial mehr anzeigt, wird bei 0–5° mit 27 Teilen diazotierter 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure gekuppelt. Der pH-Wert wird dabei mit 2N-Natronlauge bei 6–7 gehalten. Anschliessend wird mit 11,6 Teilen 3-Methoxypropylamin versetzt und bei 30–40°C durch Zugabe von 2N-NaOH der pH-Wert bei 7–8 gehalten. Nach beendeter Reaktion werden noch 9 Teile Diethanolamin zugegeben. Dann wird während vier Std. bei 80° verrührt und der pH-Wert mit 2N-Natronlauge bei 9–10 gehalten. Anschliessend wird die Farbstofflösung dialysiert und auf 400 Teile eingeeengt. Man erhält eine stabile Farbstofflösung, welche Papier in blaustichig roten Tönen färbt. Die färberischen Eigenschaften sind gleich wie bei Beispiel 1.

25 Beispiele 3–42:

In der folgenden Tabelle sind weitere Disazofarbstoffe aufgeführt, die nach den vorstehenden Beispielen hergestellt werden können, wobei die Symbole R₁, R₂, R₃ die in der Tabelle 1 angegebene Bedeutung haben. Die damit erhaltenen Färbungen auf Papier sind rot bis blaustichig rot.

CH 679 723G A3

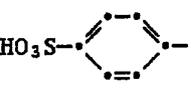
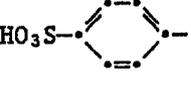
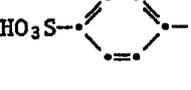
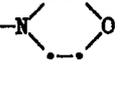
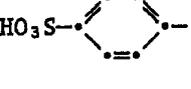
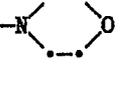
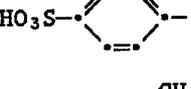
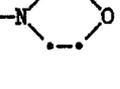
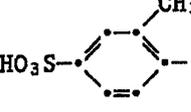
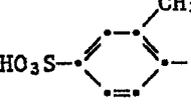
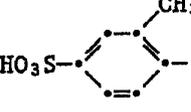
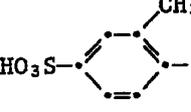
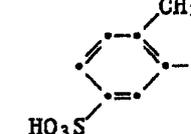
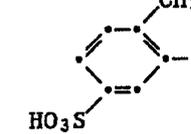


10

| Bsp. | D | R ₂ | R ₃ |
|------|---|--|---|
| 3 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 4 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 5 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |
| 6 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 7 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | |
| 8 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 9 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 10 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 11 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 12 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 13 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 14 | | $\begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | |

65

CH 679 723G A3

| Bsp. | D | R ₂ | R ₃ |
|------|--|---|--|
| 5 | 15  | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $-\text{NH}_2$ |
| 10 | 16  |  | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 15 | 17  |  | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 20 | 18  |  |  |
| 25 | 19  |  | $\begin{array}{c} -\text{NC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 30 | 20  | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 35 | 21  | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 40 | 22  | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 45 | 23  | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 50 | 24  | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 55 | 25  | $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 60 | 26  | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 65 | | | |

CH 679 723G A3

| Bsp. | D | R ₂ | R ₃ |
|------|---|---|--|
| 5 | | | |
| 27 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 10 | | | |
| 28 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 15 | | | |
| 29 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 20 | | | |
| 30 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---N---CH---CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |
| 25 | | | |
| 31 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 30 | | | |
| 32 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 35 | | | |
| 33 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 40 | | | |
| 34 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 45 | | | |
| 35 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 50 | | | |
| 36 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 55 | | | |
| 37 | | $\begin{array}{c} \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 60 | | | |
| 65 | | | |

| Bsp. | R ₁ | R ₃ | R ₂ |
|----------|----------------|---|---|
| 5 38 | | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{-N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 10 39 | | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{-N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 15 40 | | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 20 41 | | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| 25 42 | | $\begin{array}{c} \text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | -NH_2 |
| 35 | | | |

Beispiel 43:

200 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 werden in Form der salzarmen freien Farbstoffsäure in 500 Teilen Wasser homogen verrührt und durch Zugabe von 58 Teilen Diethanolamin und 100 Teilen Harnstoff bei 40° gelöst. Die Lösung wird unter Zusatz eines Filterhilfsmittels klärfiltriert. Das Filtrat lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und stellt es mit Wasser auf 1000 Teile ein. Man erhält eine stabile Farbstofflösung.

Anstelle von Diethanolamin können auch Monoethanolamin, Triethanolamin, 2(2-Amino-ethoxy)-ethanol, Polyglykolamin, Ammoniak, Tetramethylammoniumhydroxid, Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat eingesetzt werden.

Eine Farbstofflösung ähnlicher Stabilität und Konzentration kann auch erhalten werden durch Dialyse des Farbstoff-Natriumsalzes aus Beispiel 1.

Beispiel 44:

In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichte Sulfzellulose aus Nadelholz und 30 Teile chemisch gebleichte Sulfzellulose aus Birkenholz in 2000 Teilen Wasser gemahlen. Zu dieser Masse streut man 0,2 Teile des im Beispiel 43 beschriebenen Farbstoffpräparates. Nach 20 Minuten Mischzeit wird aus dieser Masse Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene saugfähige Papier ist rot gefärbt. Das Abwasser ist praktisch farblos.

Beispiel 45:

0,5 Teile des Farbstoffpulvers aus Beispiel 1 werden in 100 Teilen heissem Wasser gelöst und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfzellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurden. Nach 15 Minuten Durchmischung wird auf übliche Art mit Harzleim und Aluminiumsulfat geleimt. Papier, das aus diesem Stoff hergestellt wird, besitzt eine rote Nuance mit guten Nassechtheiten.

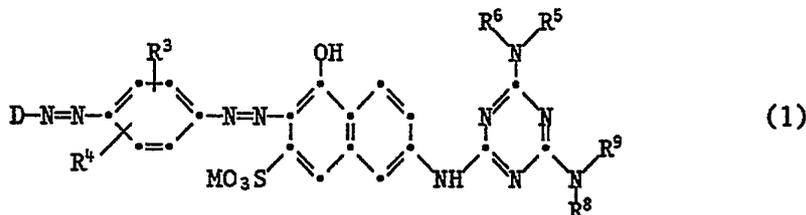
65

Patentansprüche

1. Disazofarbstoffe der Formel

5

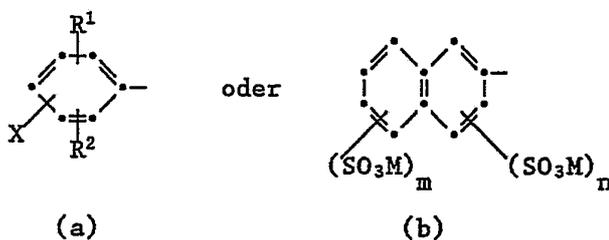
10



15

worin
D einen Rest der Formel

20



25

30

X -COOM oder -SO₃M,
R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy bedeuten,
m für 0, 1 oder 2,
n für 0 oder 1 und
m + n für 1 oder 2 stehen, wobei zwei sich am gleichen Ring befindende Sulfogruppen nicht orthoständig zueinander sind,
R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy,
R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wobei die beiden Reste R³ und R⁴, wenn diese eine andere Bedeutung als Wasserstoff haben, paraständig zueinander sind,
R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder R⁶,
R⁶ -B-O-R⁷, worin B geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkyl und R⁷ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-Alkyl bedeutet, oder
R⁵ und R⁶ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinrest, der gegebenenfalls am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-Alkyl oder Amino-C₁-C₄-Alkyl substituiert ist,
R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, einen Rest R⁶ oder einen Rest -CHR¹⁰-CHR¹⁰-O-(CHR¹¹-CHR¹¹-O)_p-R⁴, worin die Reste

35

40

45

50

R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei jedoch ein Rest R¹⁰ und ein Rest R¹¹ Wasserstoff sein müssen, oder
R⁸ und R⁹ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einer Pyrrolidin, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinrest, der gegebenenfalls am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-Alkyl oder Amino-C₁-C₄-Alkyl substituiert ist,
p 0 oder eine ganze Zahl bis maximal 3 und
M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines farblosen Kations bedeuten.

55

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass D einen Rest der Formel (a) bedeutet.

3. Farbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵ Wasserstoff bedeutet.

60

4. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass R⁶ einen Rest -B-O-R⁷ darstellt, worin B Ethylen, Propylen, Trimethylen, Ethylethylen, 1-Methyl-1,3-trimethylen oder Pentamethylen und R⁷ Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxymethyl, Ethoxyethyl oder Methoxypropyl bedeutet.

65

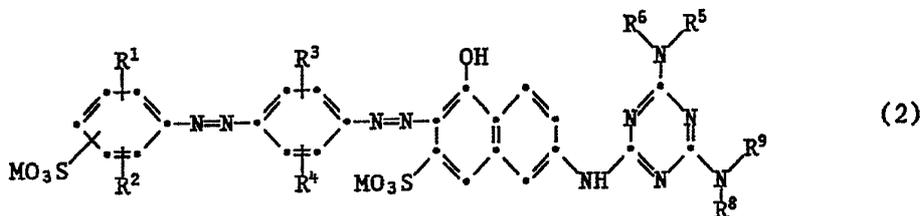
5. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl oder Methoxyethyl bedeutet oder worin R⁸ zusammen mit R⁹ und dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholinrest bildet.

6. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass R⁹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl oder Methoxyethoxyethyl bedeutet.

7. Farbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel

5

10



15

worin

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁–C₄-Alkyl oder -Alkoxy,

R³ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder -Alkoxy,

R⁴ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wobei die beiden Reste R³ und R⁴, wenn diese eine andere Bedeutung als Wasserstoff haben, paraständig zueinander sind,

20

R⁵ Wasserstoff,

R⁶ Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl oder R⁵ und R⁶ bilden zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholinrest,

R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl oder Methoxyethyl,

25

R⁹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Hydroxyethoxyethyl oder Methoxyethoxyethyl oder R⁸ bildet zusammen mit R⁹ und dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen Morpholinrest und

M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines farblosen Kations bedeuten.

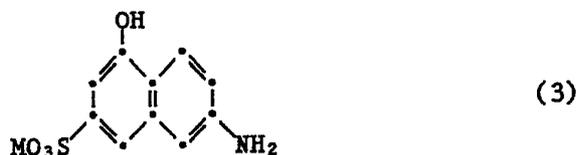
30

8. Farbstoffe gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, R² Wasserstoff oder Methyl, R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy, R⁵ Wasserstoff, R⁶ Methoxyethyl oder Methoxypropyl, R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxyethyl oder Hydroxyethyl, R⁹ Wasserstoff, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl oder Methoxypropyl, M Na[⊕], Li[⊕] oder protoniertes C₄–C₆-Alkanolamin bedeuten.

35

9. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cyanurhalogenid mit einer Verbindung der Formel

40



45

einer Verbindung der Formel

50



55

und einer Verbindung der Formel

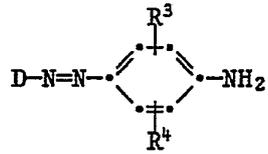
60



65

umsetzt, wobei man entweder die Verbindung (3) oder eines der Umsetzungsprodukte, welches die Verbindung (3) enthält, mit einem diazotierten Amin der Formel

5



(6)

10

kuppelt, wobei M, R⁵, R⁶, R⁸, R⁹, D, R³ und R⁴ die unter der Formel (1) angegebene Bedeutung aufweisen.

10. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Papier, Leder und zur Bereitung von Tinten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65