



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 653 358 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 09 B 44/20
D 21 H 1/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

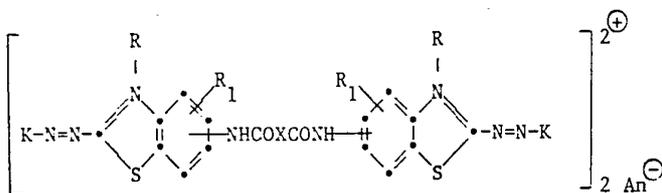
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 5622/82</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 23.09.1982</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.12.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.12.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Ramanathan, Visvanathan, Dr., Basel</p>
---	---

⑤④ **Kationische Disazoverbindungen.**

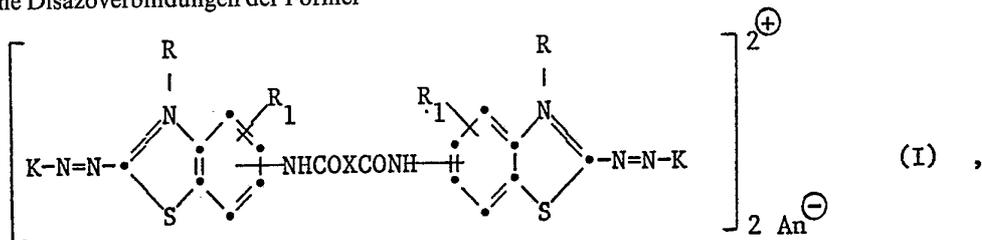
⑤⑦ Die neuen kationischen Disazofarbstoffe entsprechen der Formel



worin die Symbole K, R, R₁, X und An die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Sie eignen sich zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, Leder und vor allem Papier, wobei man Ausfärbungen mit guten Echtheiten, auf Papier vor allem mit guter Lichtechtheit erhält.

PATENTANSPRÜCHE

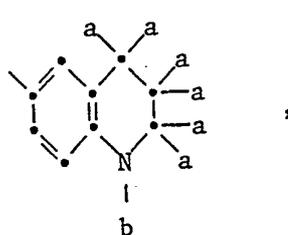
1. Kationische Disazoverbindungen der Formel



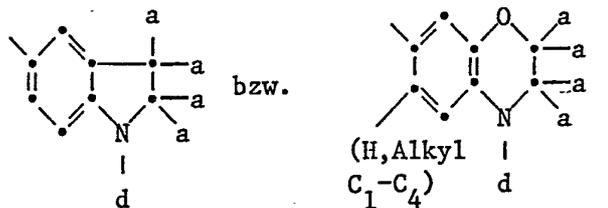
worin bedeuten:

K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,
 R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
 X die direkte Bindung, -(CH₂)_y-, worin y die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, -CH=CH-, einen Phenylrest, einen Naphthylrest, einen heterocyclischen Rest, einen -NH-Alkyl-(C₁-C₆)-NH-Rest oder einen -NH-Arylen-NH-Rest und An ein Anion, mit der Bedingung, wenn die Kupplungskomponente K einen Dimethylaminophenylrest bedeutet, das zweiwertige Brückenglied X nicht die -(CH₂)₂-Gruppe darstellt.

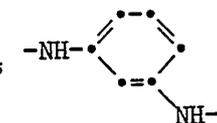
oder den Tetrahydrochinolinrest der Formel



worin die Stellen «a» Wasserstoff oder Alkyl C₁-C₄ bedeuten und «b» für Alkyl C₁-C₄ steht, oder den Indolrest oder Benzomorpholinrest der Formeln



worin die Stellen «a» Wasserstoff oder Alkyl C₁-C₄ bedeuten und «d» für gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl C₁-C₄ steht;
 R eine gegebenenfalls durch OH oder CONH₂ substituierte C₁-C₃-Alkylgruppe,
 R₁ Wasserstoff, CH₃ oder Cl,
 X die direkte Bindung, -CH₂·CH₂-, -CH=CH-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, Rest von Thiophen, -NH-(CH₂)₂-NH-, -NH-(CH₂)₆-NH-, oder



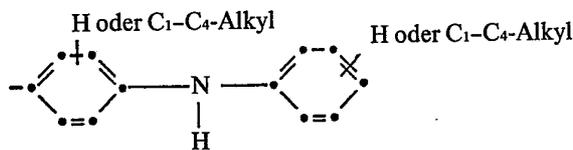
worin der Phenylenrest durch C₁-C₄ Alkyl substituiert sein kann, und

An ein Anion.

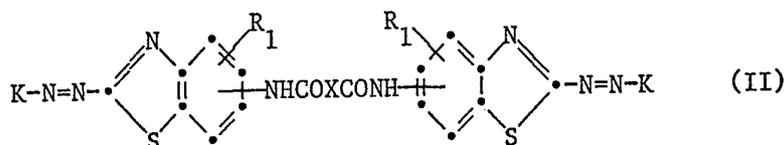
8. Verfahren zur Herstellung der kationischen Disazoverbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man Disazoverbindungen der Formel II

(Alkyl C₁-C₄ gegebenenfalls substituiert durch OH, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, CN, Halogen)
 oder (Alkyl C₁-C₄, Halogen)

oder der Formel

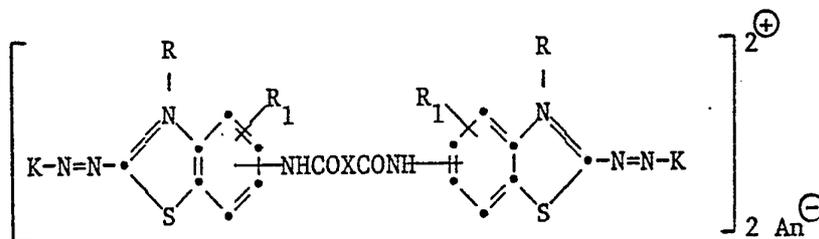


oder C₁-C₄-Alkyl gegebenenfalls substituiert durch OH, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder Halogen



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

9. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



verwendet, worin bedeuten:

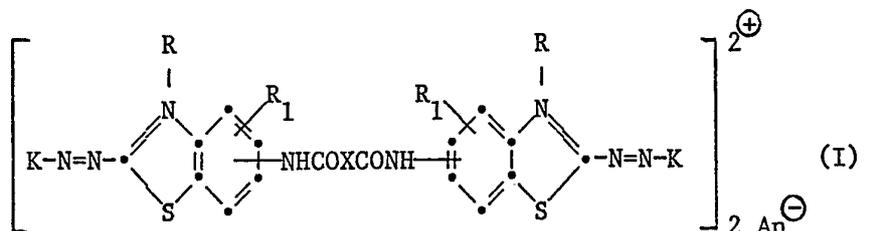
K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,
R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,
R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
X die direkte Bindung, -(CH₂)_y-, worin y die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, -CH=CH-, einen Phenylenrest, einen Naphtylenrest, einen heterocyclischen Rest, einen -NH-Alkylen-(C₁-C₆)-NH-Rest oder einen -NH-Arylen-NH-Rest und An ein Anion.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ligninfreies, gebleichtes und ungeleimtes Papier färbt und bedruckt.

25

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

Die neuen kationischen Disazoverbindungen entsprechen der Formel I



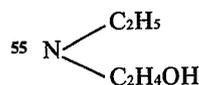
worin bedeutet:

K unabhängig voneinander eine Kupplungskomponente,
R unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,
R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
X die direkte Bindung, -(CH₂)_y-, worin y die Zahlen 1 bis 4 darstellt, -CH=CH-, einen Phenylenrest, einen Naphtylenrest, einen heterocyclischen Rest, einen -NH-Alkylen-(C₁-C₆)-NH-Rest oder einen -NH-Arylen-NH-Rest, und An ein Anion, mit der Bedingung, wenn die Kupplungskomponente K einen Dimethylaminophenylrest bedeutet, das zweiwertige Brückenglied X nicht die -(CH₂)₂-Gruppe darstellt.

Bevorzugte kationische Disazoverbindungen entsprechen der Formel I, worin jeweils die beiden Symbole K, R und R₁ die gleiche Bedeutung haben, sich die -NHCOXCONH-Brücke in p-Stellung zum N-Atom des Benzthiazolrestes befindet und X im Falle eines Phenylenrestes einen 1,3- oder 1,4-Phenylenrest darstellt.

K in der Bedeutung einer Kupplungskomponente kann beispielsweise darstellen: den Rest von Acetessigsäureaniliden, von Phenolen, Tetrahydrochinolin, Benzomorphenol,

Pyridonen, Chinolonen, Pyrazolonen, Aminopyrazolen, Indolen, Anilinen, Aminpyridinen, Naphtholen, Naphtholcarbonsäureaniliden, Naphthylaminen, Aminthiazolen und Thiophenen. Diese Reste können noch substituiert sein beispielsweise durch C₁-C₄-Alkylgruppen (-CH₃, -C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, -CH₂NH₂, -C₂H₄OH, -C₂H₄Cl), C₁-C₄-Alkoxygruppen (-OCH₃, -OC₂H₅, n-OC₃H₇, iso-OC₃H₇, -OC₂H₄OH, -OC₂H₄Cl), Halogen (F, Cl, Br), NO₂, OH, CN und/oder N (Alkyl)₂ wie z.B.



In den bevorzugten kationischen Disazoverbindungen stellt das Symbol K den Rest von Anilin, Tetrahydrochinolin, Benzomorphenol oder Indolin dar.

R in der Bedeutung eines C₁-C₄-Alkylrestes stellt dar eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe wie die Methyl-, Äthyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, sec.- oder tert.-Butylgruppe; diese Gruppen können substituiert sein beispielsweise durch OH, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, durch CONH₂ oder durch Phenyl. In den bevorzugten Disazoverbindungen bedeutet R eine C₂H₄CONH₂-, -CH₂-CHOH-CH₃-, -C₂H₄OH- oder -CH₃-Gruppe.

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

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

In bevorzugten Disazoverbindungen bedeutet R₁ Wasserstoff.

X in der Bedeutung einer -(CH₂)_y-Gruppe, worin y die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, stellt sowohl eine unverzweigte als auch verzweigte Alkylengruppe dar. Es handelt sich beispielsweise um die -CH₂-, -CH₂·CH₂-, -CH₂·CH₂·CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)·CH₂- und -CH₂·CH₂·CH₂·CH₂-Gruppe.

Bedeutet X eine heterocyclische Gruppe, so handelt es sich sowohl um ein 5- als auch um ein 6-Ringsystem, welches als Heteroatom Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthalten kann; genannt sind vor allem der Thiophen-, Pyrrol-, Furan-, und Pyridinrest.

Bedeutet X eine -NH-Alkyl- (C₁-C₆)-NH-Gruppe, so kann die «Alkylengruppe» unverzweigt oder verzweigt sein. Genannt sind beispielsweise die -NH-CH₂-NH-, -NH-CH₂·CH₂-NH-, -NH-CH₂·CH(CH₃)-NH-, -NH-CH₂·CH₂·CH₂-NH-, -NH-CH₂·CH₂·CH₂·CH₂-NH-, -NH-CH₂·CH₂·CH(CH₃)-NH-, -NH-CH₂·CH(CH₃)·CH₂-NH-, -NH-(CH₂)₅-NH-, -(CH₂)₆-NH- und -NH-CH₂·CH₂·CH(CH₃)·CH₂-NH-Gruppe.

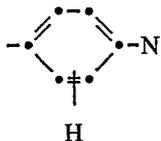
Bedeutet X einen -NH-Arylen-NH-Rest, so kommt beispielsweise ein -NH-phenylen(1,4 und 1,3)-NH- oder auch ein -NH-naphthylen-NH-Rest in Betracht, worin der Phenylen- und Naphthylenrest noch substituiert sein können, beispielsweise durch eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

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

Bevorzugte Anionen An sind das Formiat-, Acetat-, Lactat-, Chlorid-, Bromid-, Phosphat-, Methosulfat- und Tartration.

Besonders interessante kationische Disazoverbindungen entsprechen der Formel I, worin bedeuten:

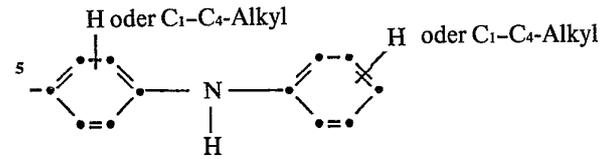
K den Anilinrest der Formel



(Alkyl C₁-C₄ gegebenenfalls substituiert durch OH, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, CN, Halogen) oder (Alkyl C₁-C₄, Halogen)

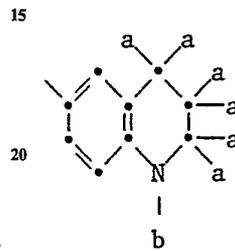
4

oder der Formel

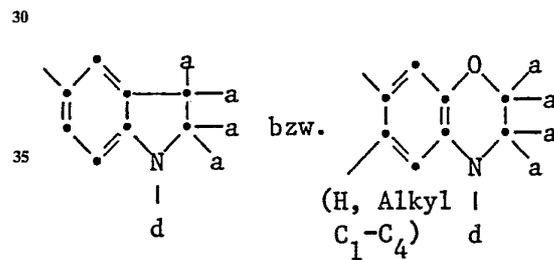


10 oder C₁-C₄-Alkyl gegebenenfalls substituiert durch OH, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder Halogen

oder den Tetrahydrochinolinrest der Formel



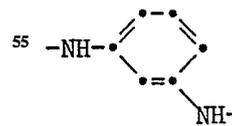
25 worin die Stellen «a» Wasserstoff oder Alkyl C₁-C₄ bedeuten und «b» für Alkyl C₁-C₄ steht; den Indolrest oder den Benzomorpholinrest der Formeln



40 worin die Stellen «a» Wasserstoff oder Alkyl C₁-C₄ bedeutet und «d» für gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl C₁-C₄ steht;

45 R eine gegebenenfalls durch OH oder CONH₂ substituierte C₁-C₃-Alkylgruppe, R₁ Wasserstoff, CH₃ oder Cl,

X die direkte Bindung, -CH₂·CH₂-, -CH=CH-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, Rest von Thiophen, -NH-(CH₂)₂-NH-, -NH-(CH₂)₆-NH-, oder

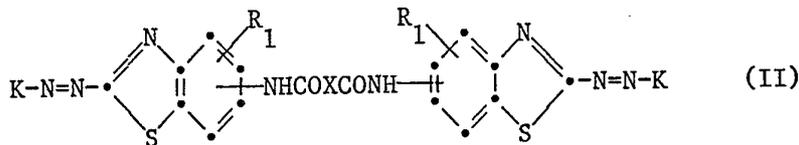


60 worin der Phenylenrest durch C₁-C₄ Alkyl substituiert sein kann, und

An ein Anion.

65

Die Herstellung der neuen kationischen Disazoverbindungen erfolgt nach bekannter Art und Weise beispielsweise derart, dass man Disazoverbindungen der Formel II



worin die Symbole K, R₁ und X die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem den Rest «R» einführenden Quaternierungsmittel behandelt.

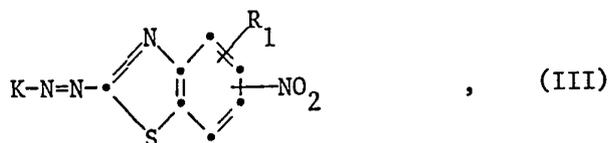
Die Quaternisierungsreaktion erfolgt ebenfalls nach bekannter Art und Weise; sie kann z.B. in Eisessig oder in einem inerten Lösungsmittel wie Chlorbenzol, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base, wie Magnesiumoxyd oder gegebenenfalls in wässriger Suspension, oder ohne Lösungsmittel in einem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

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

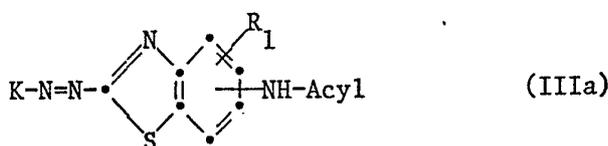
Nach der Quaternisierung werden die neuen kationischen Disazoverbindungen der Formel I vom Reaktionsmedium getrennt und getrocknet. Falls gewünscht oder erforderlich, ist es möglich, in diesen Verbindungen das Anion An gegen ein anderes Anion auszutauschen.

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

a) die Nitrogruppe der Benzthiazol-Verbindung der Formel III

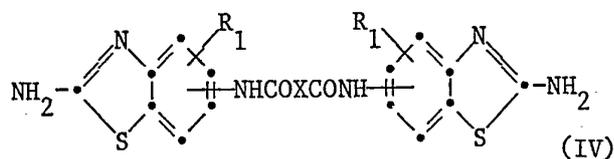


zur entsprechenden Aminogruppe reduziert (z.B. mittels Natriumsulfid) oder die Acylaminogruppe der Benzthiazol-Verbindung der Formel IIIa

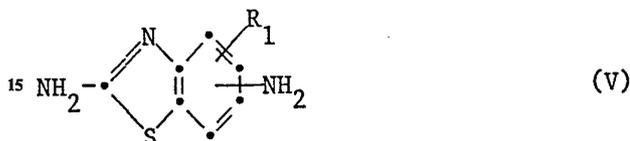


zur entsprechenden Aminoverbindung verseift (z.B. mittels verd. H₂SO₄) und die jeweils erhaltene Aminoverbindung mit einem Dicarbonsäurehalogenid oder mit einem Diisocyanat kondensiert; in diesen Formeln haben die Symbole K, R₁ und X die unter Formel I angegebene Bedeutung; oder

b) indem man eine Diaminoverbindung der Formel IV

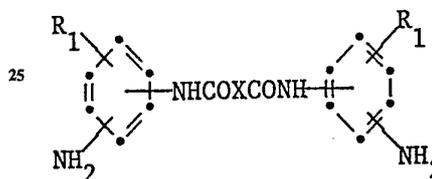


tetrazotiert und mit 2 Mol derselben oder je 1 Mol zweier verschiedener Kupplungskomponenten kuppelt. Die Diaminoverbindung der Formel IV wiederum erhält man, indem man z.B. 2 Mol der Aminoverbindung der Formel V



mit einem Dicarbonsäurehalogenid oder mit einem Diisocyanat kondensiert, oder

c) indem man eine Diaminoverbindung der Formel



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

Als Dicarbonsäurehalogenide kommen beispielsweise in Frage: Fumarsäuredichlorid, Bernsteinsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid und Thiophen-2.5-dicarbonsäuredichlorid.

Als Diisocyanate sind beispielsweise genannt: Toluol-2.4-diisocyanat und 1.6-Hexylendiisocyanat.

Die Disazoverbindungen der Formel II können als Dispersionsfarbstoffe verwendet werden.

Verwendung finden die neuen kationischen Disazoverbindungen der Formel I vor allem als Farbstoffe zum Färben und unter Zusatz von Binde- und gegebenenfalls Lösungsmitteln zum Bedrucken von mit basischen und kationischen Farbstoffen anfärbaren Materialien, insbesondere Textilmaterialien, die z.B. vorteilhaft aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bestehen, oder synthetische Polyamide oder Polyester, welche durch saure Gruppen modifiziert sind. Man färbt vorzugsweise in wässrigem, neutralem oder saurem Medium nach dem Ausziehverfahren, gegebenenfalls unter Druck oder nach dem Kontinuerverfahren. Das Textilmaterial kann dabei in verschiedenartigster Form vorliegen, beispielsweise als Faser, Faden, Gewebe, Gewirke, Stückware und Fertigware wie Hemden oder Pull-over.

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

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

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

Des weiteren dienen die neuen Disazoverbindungen zum Färben von Polyacrylnitrilmaterialien in der Spinnmasse und zum Färben von Polyacrylnitril-Nasskabel. Sie können auch für Stempelfarben und im Jet-Printing eingesetzt werden.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der neuen Disazoverbindungen der Formel I und auch solcher Verbindungen der Formel I, worin die Kupplungskomponente K einen Dimethylaminophenylrest bedeutet und das zweiwertige Brückenglied X die $-(CH_2)_2$ -Gruppe darstellt, liegt in der Anwendung zum Färben von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem, ungeleimtem und geleimtem ligninfreiem Papier. Ganz besonders geeignet sind diese Verbindungen zum Färben von ungeleimtem Papier (Tissues) als Folge ihrer sehr hohen Affinität zu diesem Substrat.

Die neuen Disazoverbindungen der Formel I ziehen auf diese Substrate sehr gut auf, wobei die Abwasser farblos bleiben, was ein grosser ökologischer Vorteil insbesondere im Hinblick auf die heutigen Abwasser-Gesetze ist.

Die erhaltenen Färbungen sind sehr gut lichtecht und nass-echt, d.h., sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbtes Papier in nassem Zustand mit feuchtem weissem Papier in Berührung gebracht wird. Diese Eigenschaft ist besonders für sogenannte «Tissues» erwünscht, bei denen vorhersehbar ist, dass das gefärbte Papier in nassem Zustand (z.B. getränkt mit Wasser, Alkohol, Tensid-Lösung etc. .) in

Berührung mit anderen Flächen wie Textilien, Papier und dergleichen kommt, die gegen Verschmutzung geschützt werden müssen.

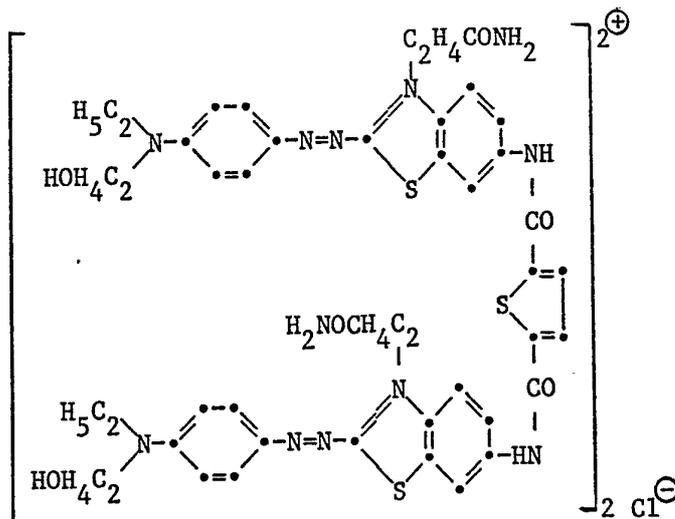
Die hohe Affinität für Papier und die grosse Ausziehgeschwindigkeit der neuen Farbstoffe ist für das Kontinuierliche Färben von Papier von grossem Vorteil und ermöglicht einen viel breiteren Einsatz dieses bekannten wirtschaftlichen Verfahrens.

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

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile (T), sofern nichts anderes angegeben, Gewichtsteile, und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

8,2 Teile 2,5-Thiophendicarbonsäure-N,N'-bis[2-{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)-aminophenylazo}benzthiazol-6-yl]amid, 7,6 Teile Acrylamid, 80 Vol.-Teile Eisessig und 3,5 Vol.-Teile konzentrierter Salzsäure werden langsam auf 95-100° erhitzt und bei dieser Temperatur während 1 Stunde gerührt. Das Gemisch wird unter Vakuum eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und nach dem Filtrieren der Lösung wird aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



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

Die Ausgangssubstanz 2,5-Thiophendicarbonsäure-N,N'-bis[2-{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)-aminophenylazo}benzthiazol-6-yl]amid wird wie folgt erhalten:

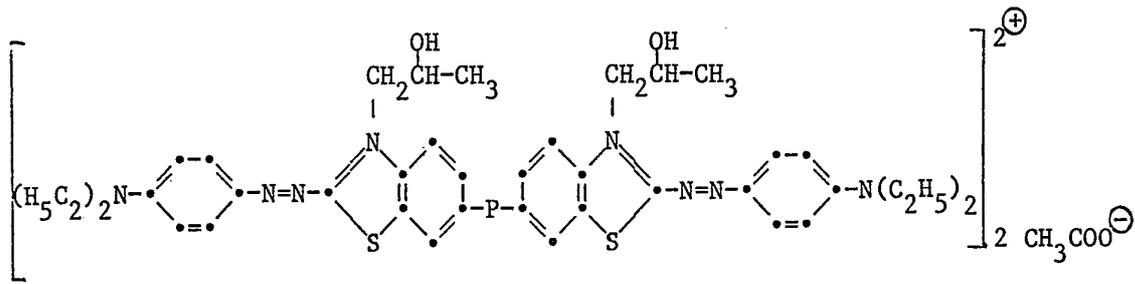
37 Teile 2-[4'-(N-Äthyl-N-hydroxyäthyl)aminophenylazo]-6-nitrobenzthiazol werden in 200 Vol.-Teile Methylalkohol eingerührt und portionenweise mit 34 Teilen Natriumhydrogensulfid versetzt. Nach 2stündigem Nachrühren ist die Ausgangssubstanz im Dünnschichtchromatogramm nicht mehr nachweisbar. Die Mischung wird abfiltriert, die Nutschkuchen mit Methylalkohol und dann mit Wasser nachgewaschen. (Die für die obige Reduktion verwendete Substanz wird nach bekanntem Verfahren z.B. durch Kupplung von diazotiertem 2-Amino-6-nitrobenzthiazol auf N-Äthyl-N-hydroxyäthylanilin hergestellt.)

6,82 Teile des so gewonnenen und getrockneten Reduktionsproduktes werden in 50 Teile N-Methylpyrrolidon

gelöst, und zu dieser Lösung werden 2,09 Teile Thiophen-2,5-dicarbonsäurechlorid zugegeben. Das Gemisch wird während 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschliessend auf Wasser ausgetragen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 150 Teilen n-Butylalkohol eingerührt. Die Suspension wird abfiltriert, die Nutschkuchen mit Butylalkohol gewaschen und getrocknet, wobei man 2,5-Thiophendicarbonsäure-N,N'-bis-[2-{4'-(N-äthyl-N-hydroxyäthyl)-aminophenylazo}benzthiazol-6-yl]amid als Ausgangssubstanz erhält.

Beispiel 2

8,2 Teile Hexamethylen-1,6-diamino-N,N'-biscarbonsäure-N'',N'''-bis[2-{4'-diäthylaminophenylazo}benzthiazol-6-yl]amid werden in 80 Teile Eisessig eingerührt. Dann werden 10 Teile Propylenoxid zugetropft. Das Gemisch wird auf 60-65° erhitzt und bei dieser Temperatur während 5 Stunden gerührt. Anschliessend wird es im Vakuum eingedampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und klarfiltriert. Die Lösung enthält den Farbstoff der Formel:



P = NHCONH(CH₂)₆NHCONH

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

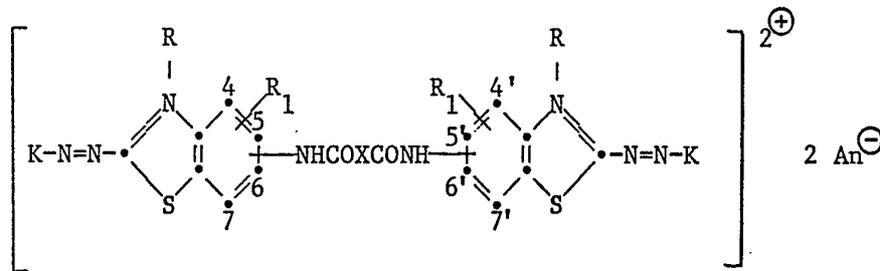
Die Ausgangssubstanz für die obige Quaternierung wird wie folgt erhalten:

6,5 Teile 2-[4'-Diäthylaminophenylazo]-6-aminobenzothiazol, 1,7 Teile Hexamethylen-1,6-diisocyanat und 25 Teile

N-Methylpyrrolidon werden auf 100° erhitzt und bei dieser Temperatur während 4 Stunden gerührt. Nach beendeter Kondensation (ersichtlich im Dünnschichtchromatogramm) wird die Mischung abgekühlt und auf Wasser ausgetragen. Das ausgefallene Produkt (Ausgangssubstanz) wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die folgende Tabelle veranschaulicht weitere Farbstoffe, die nach der Arbeitsweise analog der Beispiele 1 oder 2 erhalten werden können.

Tabelle



Bsp.	Brückenstellung X	R ₁	K	R	An	Farbe auf Papier
3	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	H		-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃ Acetat	Blau
4	6,6'	-CH=CH-	H		-C ₂ H ₄ CONH ₂ Chlorid	Blau
5	6,6'		H		-C ₂ H ₄ CONH ₂ Chlorid	Blau
6	6,6'		H		-CH ₂ CH(OH)-CH ₃ Acetat	Blau
7	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	5,5'-CH ₃		-CH ₃ Methosulfat	Blau

Tabelle (Fortsetzung)

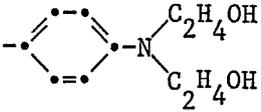
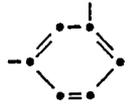
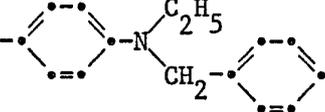
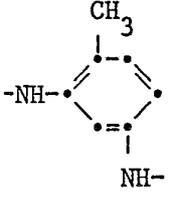
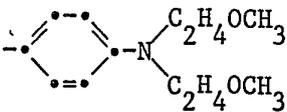
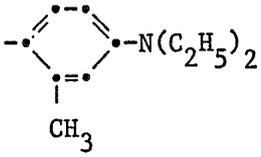
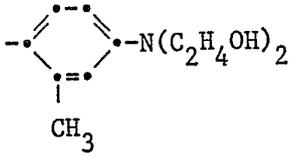
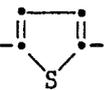
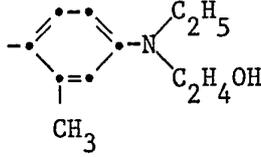
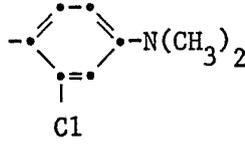
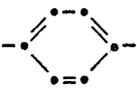
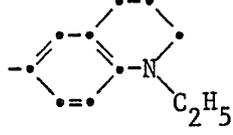
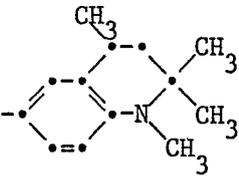
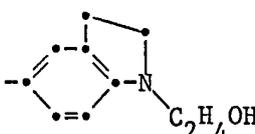
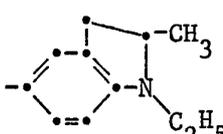
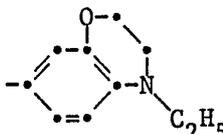
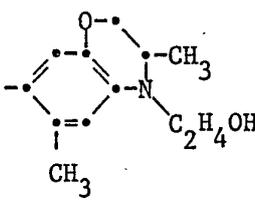
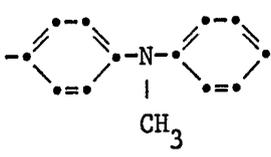
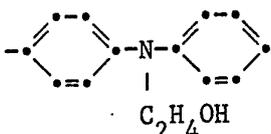
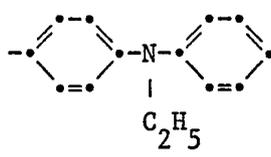
Bsp.	Brückenstellung X	R ₁	K	R	An	Farbe auf Papier	
8	6,6'	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	H		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Chlorid	Blau
9	5,5'		H		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Lactat	Blau
10	6,6'		H		-CH ₂ CH ₂ OH	Formiat	Blau
11	6,6'	-CH=CH-	H		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Phosphat	Blau
12	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	5,5'-Cl		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Chlorid	Blau
13	6,6'		H		-CH ₂ -CH-CH ₃ OH	Acetat	Blau
14	6,6'	-NH(CH ₂) ₆ NH-	H		-CH ₂ CH ₂ OH	Acetat	Blau
15	6,6'		H		-CH ₂ CH ₂ OH	Lactat	grünstichig Blau
16	6,6'	-CH=CH-	H		-CH ₂ -CH-CH ₃ OH	Acetat	grünstichig Blau

Tabelle (Fortsetzung)

Bsp.	Brückenstellung X -NHCOXCONH-	R ₁	K	R	An	Farbe auf Papier	
17	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	H		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Bromid	grünstichig Blau
18	6,6'	-CH=CH-	5,5'-CH ₃		-CH ₂ CH-CH ₃ OH	Tartrat	grünstichig Blau
19	6,6'	-CH=CH-	H		-CH ₂ CH-CH ₃ OH	Acetat	grünstichig Blau
20	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	5,5'-Cl		-CH ₂ CH-CH ₃ OH	Formiat	grünstichig Blau
21	6,6'	-CH ₂ CH ₂ -	H		-C ₂ H ₄ CONH ₂	Chlorid	grünstichig Blau
22	6,6'	-CH=CH-	H		-CH ₂ CH-CH ₃ OH	Acetat	grünstichig Blau
23	6,6'	direkte Bindung	H		-CH ₂ CH-CH ₃ OH	Acetat	Blau

Beispiel 24

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

Das Papier ist in einer sehr intensiven Blaunance gefärbt. Das Abwasser ist völlig farblos. Der Ausziehgrad erreicht

60 praktisch 100%. Die Nassechtheiten und Lichtechtheiten sind ausgezeichnet.

Beispiel 25

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

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

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

Beispiel 26

10 Teile Baumwollgewebe (gebleichte mercerisierte Baumwolle) werden in einem Labor-Baumfärbeapparat in 200 Teile einer Flotte (Wasserhärte 10° dH, pH 4, 3 Umwälzungen der Färbeflotte pro Minute), die 0.05 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 enthält, gefärbt. Die Temperatur

wird in 60 Minuten von 20° auf 100° aufgeheizt, dann während 15 Minuten konstant gehalten.

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

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