

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **82101762.1**

⑤① Int. Cl.³: **D 21 H 3/80**

⑳ Anmeldetag: **06.03.82**

③① Priorität: **17.03.81 DE 3110223**

⑤⑦ Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.09.82**
Patentblatt 82/38

⑦② Erfinder: **Wild, Peter, Dr., Hainstrasse 7, D-6305 Alten Buseck (DE)**
Erfinder: **Nickel, Horst, Dr., Fontanestrasse 23, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

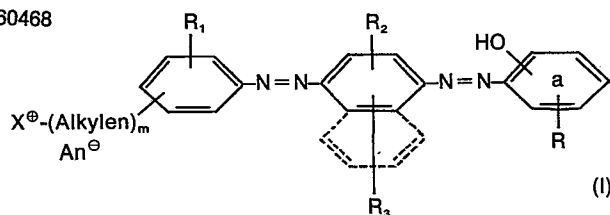
⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB LI**

⑥④ **Verfahren zum Färben von Papier und Azofarbstoffe enthaltende Mittel.**

⑤⑦ Zum Färben von Papier werden kationische Azofarbstoffe der Formel

cyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert sein können, verwendet.

60468



worin

X⁺ eine Ammoniumgruppe,
m 0 oder 1,

R Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Sulfon- und Carbonamido oder gegebenenfalls durch Halogen oder eine quartäre Gruppe substituiertes Acylamino,

R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Halogen oder C₁- bis C₄-Alkoxy,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Acylamino und

An⁻ ein Anion bedeuten, und

worin die Azo- und Hydroxy-Gruppe von Ring a in Nachbarschaft zueinander stehen und an Ring a weitere carbo-

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

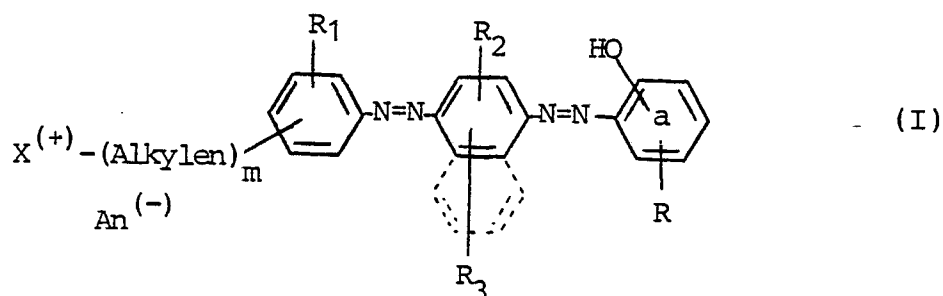
5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Mi/ABc

Verfahren zum Färben von Papier und Azofarbstoffe
enthaltende Mittel

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zum Färben
von Papier mit kationischen Azofarbstoffen der Formel



worin

5 $X^{(+)}$ eine Ammoniumgruppe,

m 0 oder 1,

10 R Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Amino, Sulfon- und Carbonamido oder gegebenenfalls durch Halogen oder eine quartäre Gruppe substituiertes Acylamino,

R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy oder Acylamino und

$An^{(-)}$ ein Anion bedeuten, und

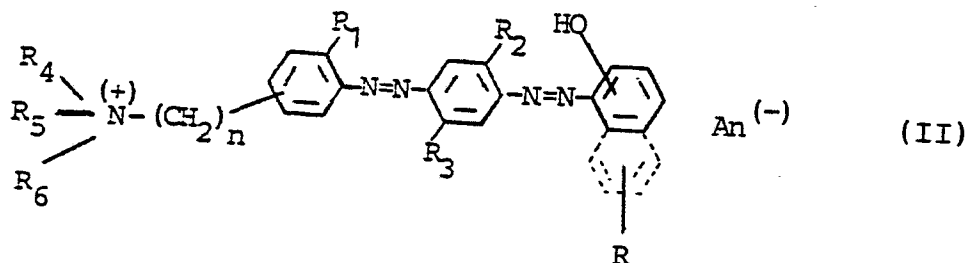
worin die Azo- und Hydroxy-Gruppe von Ring a in Nach-
5 barstellung zueinander stehen und an Ring a weitere carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert sein können,

sowie Mittel, die diese Farbstoffe enthalten.

Alkylen steht insbesondere für einen Rest mit 1 bis 3
10 Kohlenstoffatomen. Unter Acylamino wird vorzugsweise gegebenenfalls durch Halogen oder eine Ammoniumgruppe substituiertes C_1 - bis C_3 -Alkylcarbonylamino, C_1 - bis C_3 -Alkylsulfonylamino, Aminocarbonylamino oder Benzoylamino, insbesondere aber Acetylamino, Propionylamino
15 oder Aminocarbonyl verstanden.

Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Von den Farbstoffen der Formel (I) sind die Farbstoffe der Formel



hervorzuheben, worin
 R , R_1 , R_2 , R_3 und $An^{(-)}$ die in Formel I angegebene
 Bedeutung haben, und
 n 0 bis 2,

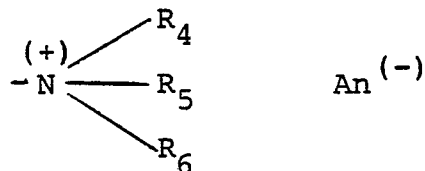
- 5 R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 -
 bis C_4 -Alkyl, C_3 - oder C_4 -Alkenyl, Benzyl oder Phenyl-
 ethyl, die durch Hydroxy, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Chlor
 oder Cyan und der Benzyl- und Phenylethylrest zusätz-
 10 lich durch C_1 - bis C_4 -Alkyl substituiert sein können,
 bedeuten oder

R_4 und R_5 zusammen mit dem Stickstoffatom einen gege-
 benenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten
 Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder Pyrro-
 lin-Ring oder

- 15 R_4 , R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das
 sie gebunden sind, einen gegebenenfalls durch
 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyridinring bilden.

Besonders geeignet sind Farbstoffe der Formel (II),
 worin

- 20 R für Wasserstoff, Methyl, Sulfon- oder Carbonamido,
 Aminocarbonylamino oder gegebenenfalls durch Halo-
 gen oder die Gruppe

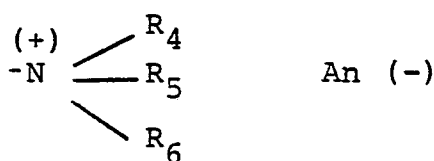


substituiertes Acetylamino oder Propionylamino,

R₁ für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Methoxy,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Aminocarbonylamino oder gegebenen-

5 falls durch Halogen oder die Gruppe



substituiertes Acetylamino oder Propionylamino,

R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Benzyl, Allyl oder

10 zusammen mit dem Stickstoffatom für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten Pyridinring stehen.

Als Anionen An⁽⁻⁾ kommen die für kationische Farbstoffe üblichen farblosen organischen und anorganischen Anionen beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Hydroxyd, Hydrogensulfat, Sulfat, Nitrat, Dihydrogenphosphat, Phosphat, 15 Carbonat, Perchlorat, Fluoroborat, Chlorozinkat, Methosulfat, Ethosulfat, Acetat, Propionat, Lactat, Citrat, Benzolsulfonat und Toluolsulfonat in Betracht.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren gegeben. Vorzugsweise liegen die Farbstoffe 20 als Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methosulfate, Phosphate, Acetate, Lactate, Citrate vor. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen ausgetauscht werden und als Mischungen vorliegen.

Die Farbstoffe (I) werden zum Färben von Papier entweder als Farbstoff-Pulver-Präparationen verwendet oder bevorzugt in Form von konzentrierten Farbstoff-Lösungen zum Einsatz gebracht. Pulver-Präparationen werden in
5 üblicher Weise mit Coupagemitteln wie Natriumsulfat, -phosphaten, -chlorid, -acetat eingestellt oder als Sprühtrocknungsmarken in den Handel gebracht. Die konzentrierten Farbstoff-Lösungen können wäßriger oder wäßrig/organischer Art sein, wobei übliche umweltfreundliche und möglichst gut abbaubare organische Zusätze
10 bevorzugt werden, wie organische Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Harnstoff, Alkohole wie Glykol, Diglykol, Diglykoether, besonders dessen Methyl- oder Ethylether.
15 Die Herstellung der konzentrierten Farbstoff-Lösungen erfolgt in üblicher Weise beispielsweise durch Auflösen des Farbstoffs (als Paste oder Pulver) im geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

Die Farbstoff-Pulver oder -Lösungen werden im allgemeinen nach Verdünnen mit Wasser zum kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Färben von Papier verwendet.
20

Eingesetzt werden die Farbstoffe zum Papiermasse-Färben oder zur Papieroberflächenfärbung. Sie sind geeignet für geleimte und für ungeleimte Papiersorten
25 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 (Raumtemperatur).

- 5 Die bei der Papierfärbung und -Herstellung üblichen Hilfsmittel und Füllstoffe können beim Einsatz der erfindungsgemäßen Farbstoffe mitverwendet werden.

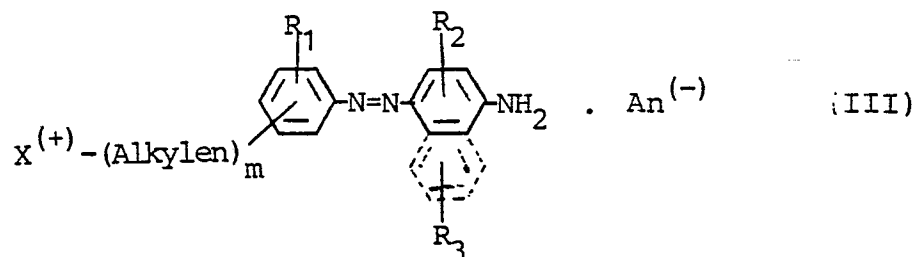
Die Farbstoffe besitzen bei der Papierfärbung ein ausgezeichnetes Ziehvermögen.

- 10 Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen erhaltenen Papierfärbungen zeichnen sich durch sehr gute Wasserechtheit (Ausblutechtheit) sowie Säure-, Alkali- und Alaun-Echtheit aus.

- Auch auf die Brillanz und Klarheit der Farbtöne ist
15 hinzuweisen. Ferner ist das Kombinationsverhalten mit geeigneten Farbstoffen sehr gut.

- Die Farbstoffe der Formel (I) sind bekannt, beispielsweise aus US-PS 602 637, DE-PS 93 499, DE-PS 95 530 und DE-AS 1 005 486 und wurden bisher zum
20 Färben tannierter Baumwolle, Halbwolle und Polyacrylnitril eingesetzt. Daher ist es überraschend, daß sie bei Papierfärbungen auch ohne Hilfsmittel nahezu farblose Abwässer ergeben bei guten Naßeichtheiten der erzielten Färbungen.

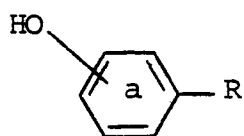
- 25 Die Farbstoffe der Formel (I) werden hergestellt, indem man in bekannter Weise Aminoazoverbindungen der Formel



worin $X^{(+)}$, m , R_1 , R_2 , R_3 und $\text{An}^{(-)}$ die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

diazotiert und mit Verbindungen der Formel

5



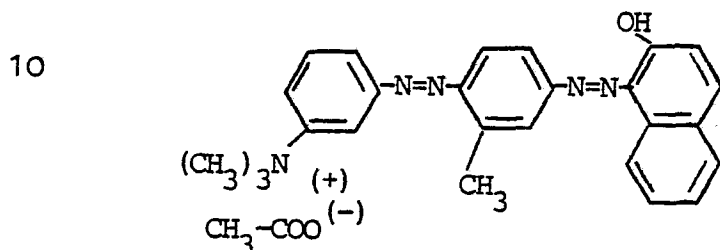
(IV)

worin R und Ring a die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben, kuppelt.

Beispiel 1

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

200 Teile des Dickstoffs werden mit 5 Teilen einer 0,5 %igen wäßrigen Lösung des Farbstoffs der Formel



versetzt, ca. 5 Minuten verrührt, 2 % Harzleim und 4 %
Alaun (bezogen auf Trockenstoff) zugegeben und wiederum
einige Minuten homogen verrührt. Man verdünnt dann
die Masse mit ca. 500 Teilen Wasser und stellt hieraus
15 in üblicher Weise durch Absaugen über einen Blatt-
bildner Papierblätter her. Die Papierblätter weisen
eine kräftige blaustichig rote Färbung auf. Das Ab-
wasser der Färbung ist praktisch farbstoff-frei.

Beim Färben ungeleimter Papiermasse unter sonst glei-
20 chen Färbebedingungen erhält man ebenfalls eine
kräftige blaustichig rote Färbung mit praktisch
farbstoff-freien Abwasser.

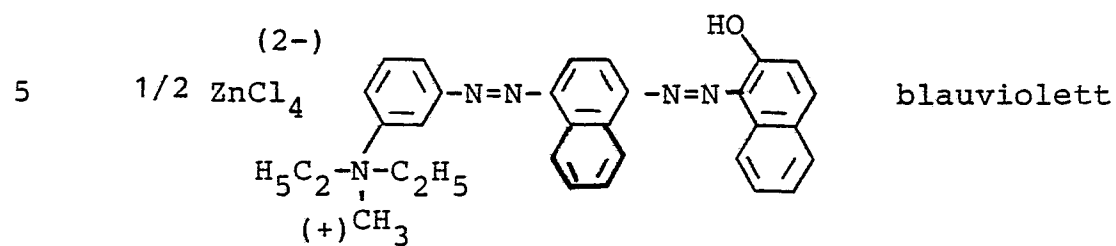
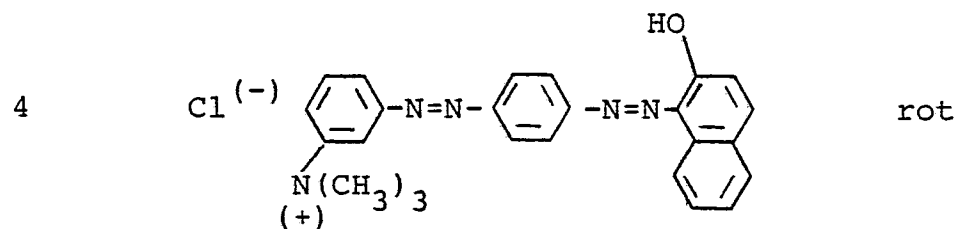
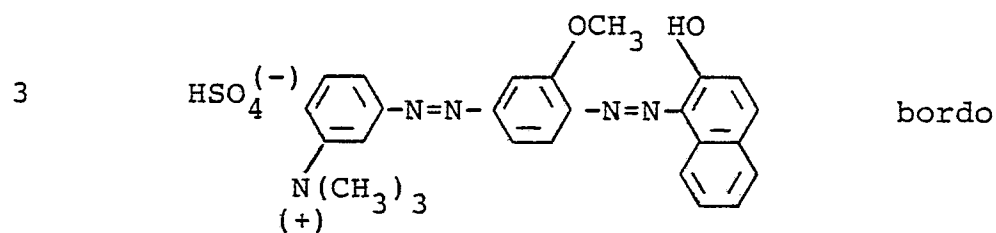
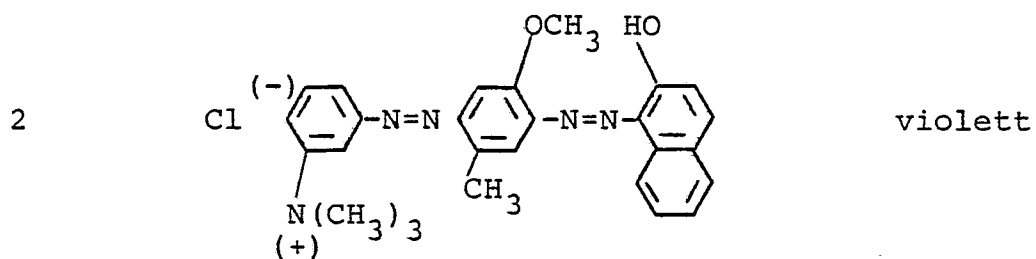
Verwendet man gebleichten Sulfitzellstoff zur Herstellung des Dickstoffs und setzt diesen Dickstoff zur Färbung ein, so erhält man nach den oben angegebenen Verfahren blaustichig rote Papier-Färbungen und
5 praktisch farbstoff-freies Abwasser.

Verwendet man anstelle obigen Farbstoffs entsprechende Mengen der Farbstoffe bzw. Farbstoff-Lösungen, die in den nachfolgenden Beispielen beschrieben werden, so erhält man Papierfärbungen, deren Nuancen bei den einzelnen Farbstoff-Beispielen angegeben sind.
10

Beispiel- Farbstoff

Farbton

Nr.



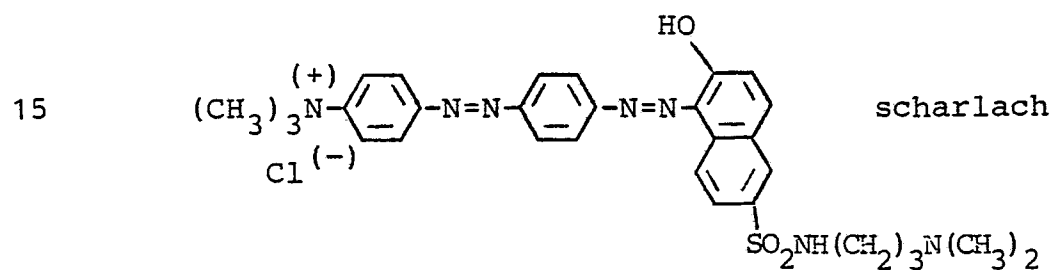
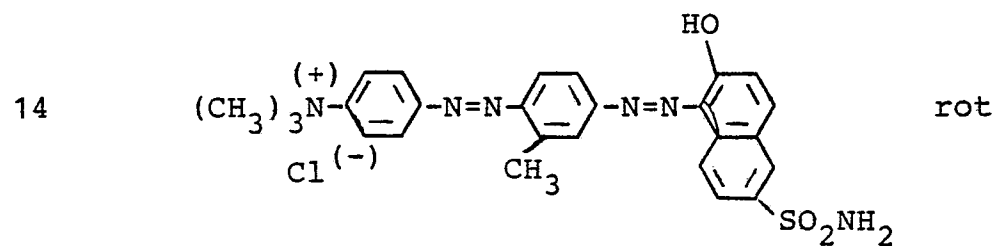
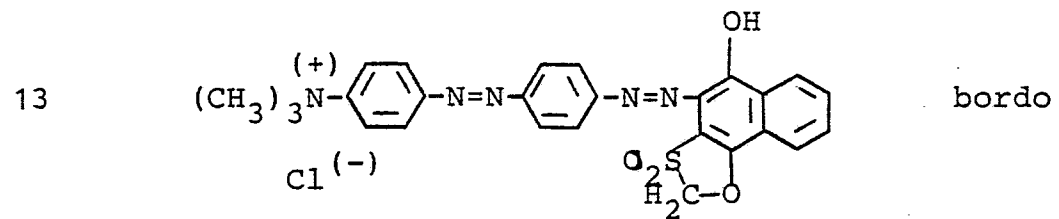
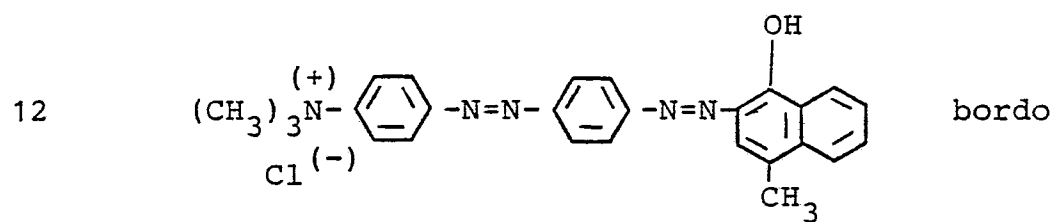
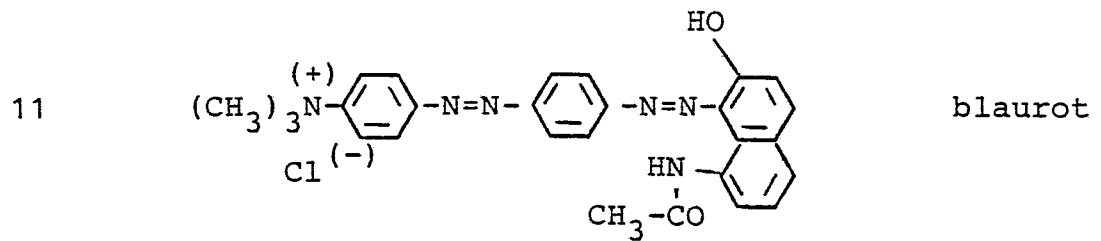
Beispiel- Farbstoff
Nr.

Farbton

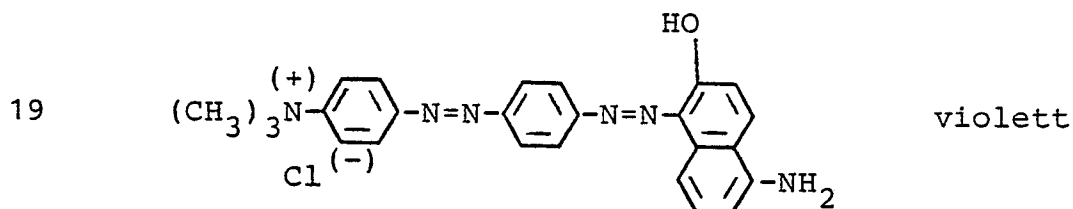
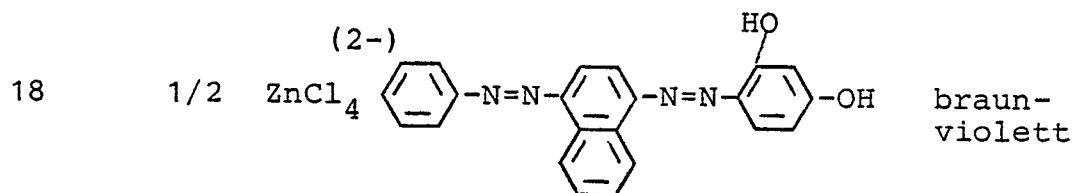
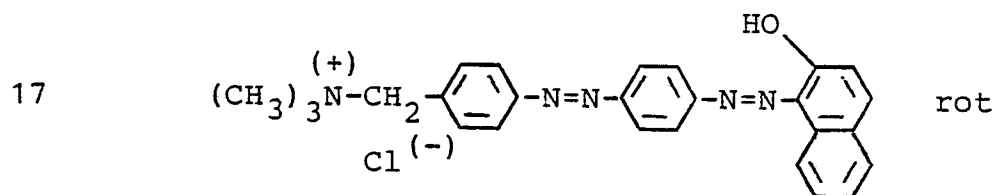
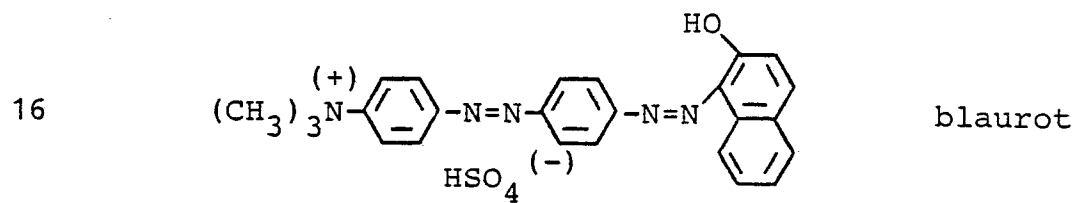
- | | | |
|----|------------------------|--------------------|
| 6 | $\text{Cl}^{(-)}$ | blaurot |
| 7 | $\text{Cl}^{(-)}$ | blaustichig
rot |
| 8 | $\text{Cl}^{(-)}$ | blaustichig
rot |
| 9 | $\text{ZnCl}_4^{(2-)}$ | scharlach |
| 10 | | rot |

0060468

Beispiel-Nr.	Farbstoff	Farbton
--------------	-----------	---------

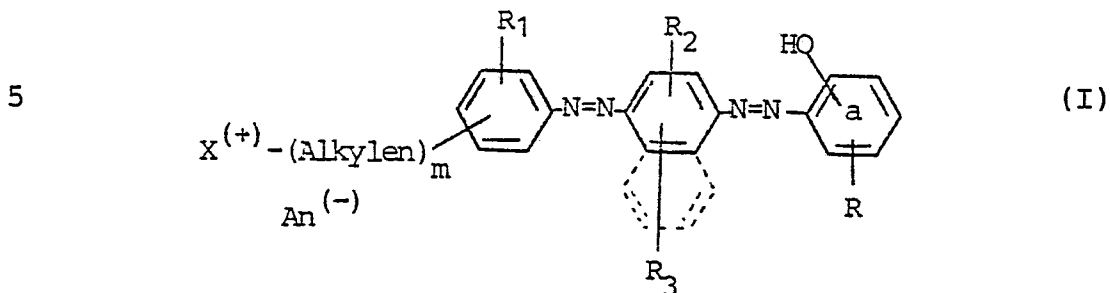


Beispiel-Nr.	Farbstoff	Farbton
--------------	-----------	---------



Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man kationische Azofarbstoffe der Formel



worin

$X^{(+)}$ eine Ammoniumgruppe,

m 0 oder 1,

10 R Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Amino, Sulfon- und Carbon-amido oder gegebenenfalls durch Halogen oder eine quartäre Gruppe substituiertes Acylamino,

R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy,

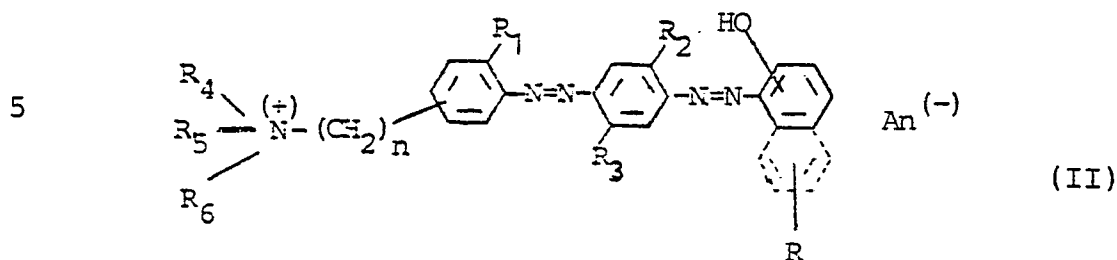
15 R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy oder Acylamino und

$An^{(-)}$ ein Anion bedeuten, und

20 worin die Azo- und Hydroxy-Gruppe von Ring a in Nachbarstellung zueinander stehen und an Ring a weitere

carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert sein können, verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man kationische Azofarbstoffe der Formel



worin

R, R₁, R₂, R₃ und An⁽⁻⁾ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und

n 0 bis 2,

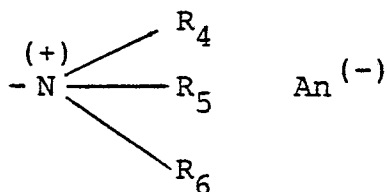
- 10 R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₃- oder C₄-Alkenyl, Benzyl oder Phenylethyl, die durch Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Cyan und der Benzyl- und Phenylethylrest zusätzlich durch C₁- bis C₄-Alkyl substituiert sein
- 15 können, bedeuten oder

R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Piperidin-, Morpholin-, Piperazin- oder Pyrrolin-Ring oder

- 20 R₄, R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyridinring bilden, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man kationische Farbstoffe der Formel des Anspruchs 2 verwendet, worin

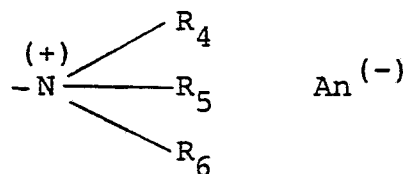
5 R für Wasserstoff, Methyl, Sulfon- oder Carbon-amido, Aminocarbonylamino oder gegebenenfalls durch Halogen oder die Gruppe



substituiertes Acetylamino oder Propionylamino,

R₁ für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Methoxy,

- 10 R₂ und R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Aminocarbonylamino oder gegebenenfalls durch Halogen oder die Gruppe



substituiertes Acetylamino oder Propionylamino

- 15 R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Benzyl, Allyl oder zusammen mit den Stickstoffatom

für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten
Pyridinring stehen.

4. Mittel zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen kationischen Azofarbstoff des Anspruchs
5 1 enthalten.
5. Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem
kationischen Azofarbstoff des Anspruchs 1 gefärbt
wurde.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0060468
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgebenden Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	EP-A-0 024 321 (BAYER) * Seiten 1-9 *	1	D 21 H 3/80
A	GB-A- 630 463 (V.G. MORGAN et al.) * Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 09 B D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-04-1982	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			