

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.10.84

⑤① Int. Cl.³: **D 21 H 3/80**

②① Anmeldenummer: **82101762.1**

②② Anmeldetag: **06.03.82**

⑤④ **Verfahren zum Färben von Papler und gefärbtes Papier.**

③⑩ Priorität: **17.03.81 DE 3110223**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.09.82 Patentblatt 82/38

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

④④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 024 321
GB - A - 630 463

⑦③ Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

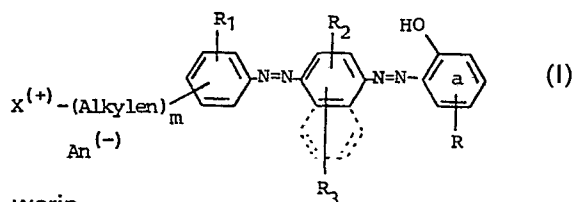
⑦② Erfinder: **Wild, Peter, Dr., Hainstrasse 7, D-6305 Alten**
Buseck (DE)
Erfinder: **Nickel, Horst, Dr., Fontanestrasse 23,**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

EP 0 060 468 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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



worin

X(+) eine gegebenenfalls substituierte Ammoniumgruppe,

m 0 oder 1,

R Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Sulfon- und Carbo-

namido oder Acylamino,

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

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₃-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Acylamino, und

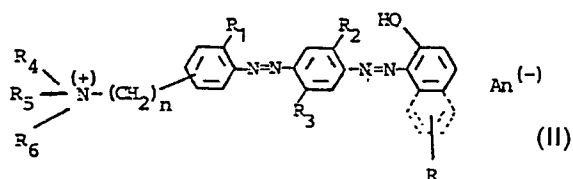
An(-) ein Anion bedeuten,

worin an Ring a weitere carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert sein können, die ihrerseits durch R substituiert sein können, sowie Mittel, die diese Farbstoffe enthalten.

Alkylen steht insbesondere für einen Rest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Unter Acylamino wird vorzugsweise gegebenenfalls durch Halogen oder eine Ammoniumgruppe substituiertes C₁- bis C₃-Alkylcarbonylamino, C₁- bis C₃-Alkylsulfonylamino, Aminocarbonylamino oder Benzoylamino, insbesondere aber Acetylamino, Propionylamino oder Aminocarbonyl verstanden.

Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

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



hervorzuheben, worin

R, R₁, R₂, R₃ und An(-) die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

n 0 bis 2,

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 können, bedeuten, oder

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

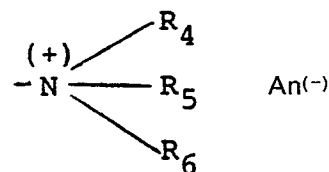
R₄, R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierten Pyridinring bilden.

Besonders geeignet sind Farbstoffe der Formel (II), worin

R für Wasserstoff, Methyl, Sulfon- oder Carbo-

namido, Aminocarbonylamino oder gegebenen-

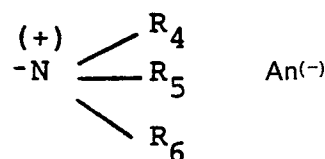
falls durch Halogen oder die Gruppe



substituiertes Acetylamino oder Propionylamino,

R₁ für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Methoxy,

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



substituiertes Acetylamino oder Propionylamino,

R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Benzyl, Allyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten Pyridinring stehen.

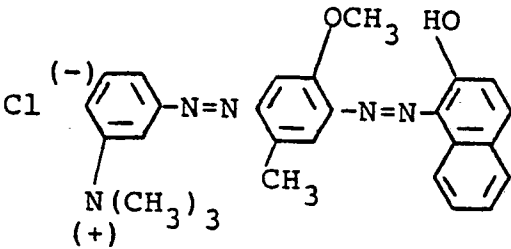
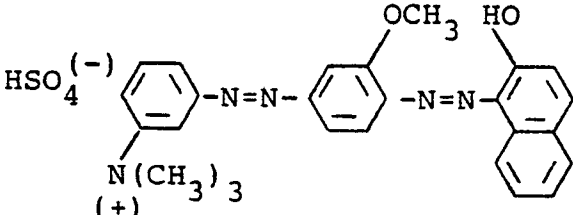
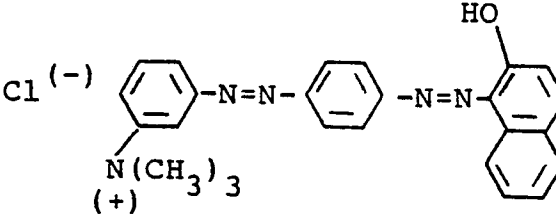
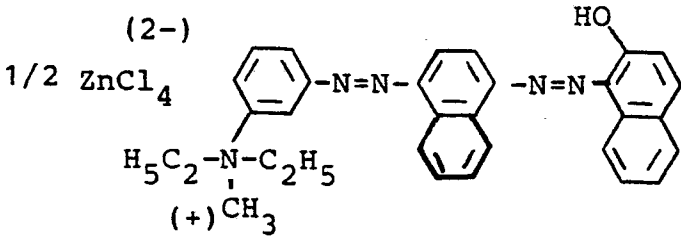
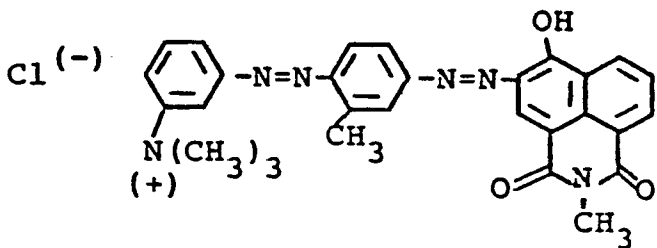
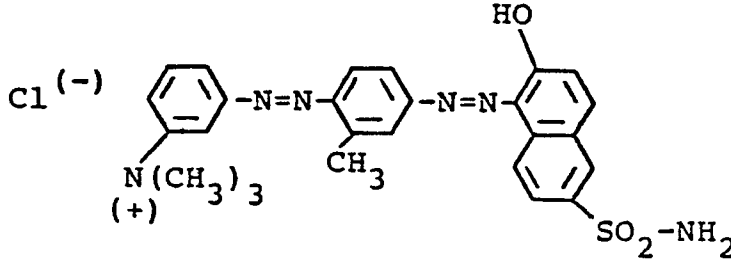
Als Anionen An(-) kommen die für kationische Farbstoffe üblichen farblosen organischen und anorganischen Anionen beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Hydroxyd, Hydrogensulfat, Sulfat, Nitrat, Dihydrogenphosphat, Phosphat, Carbonat, Perchlorat, Fluoroborat, Chlorozinkat, Methosulfat, Ethosulfat, Acetat,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

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren gegeben. Vorzugsweise liegen die Farbstoffe 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.

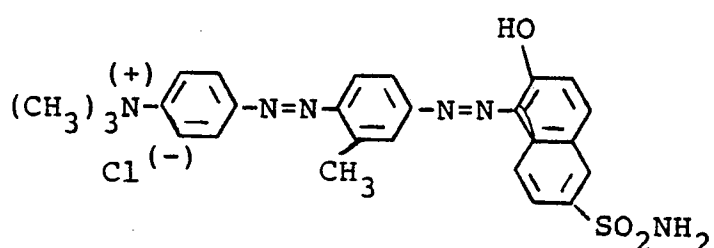
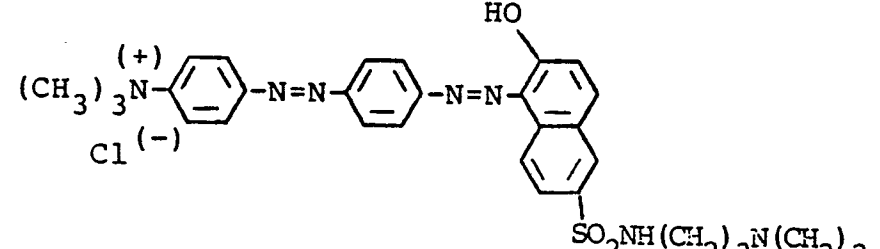
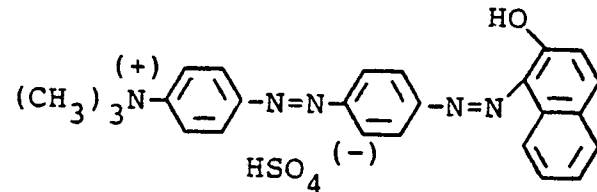
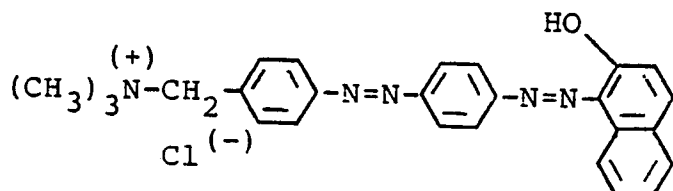
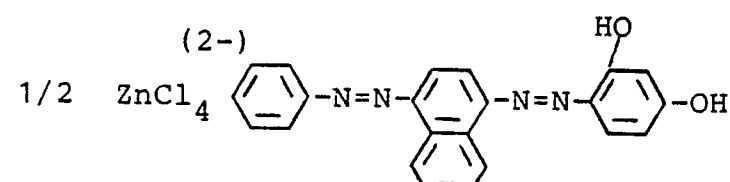
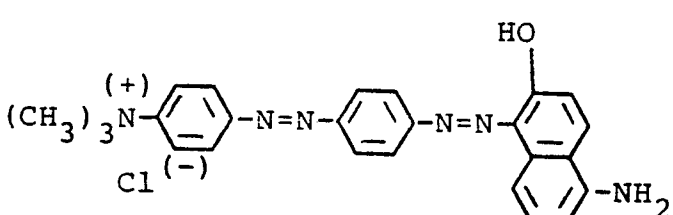
Die Farbstoffe (I) werden zum Färben von Papier entweder als Farbstoff-Pulver-Präparationen verwendet oder bevorzugt in Form von konzentrierten Farbstofflösungen zum Einsatz gebracht. Pulverpräparationen werden in üblicher Weise mit Coupagemitteln wie Natriumsulfat, -phosphaten, -chlorid, -acetat eingestellt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

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

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.

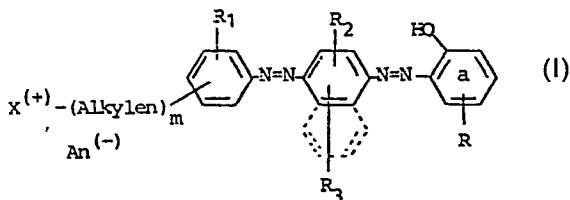
Beispiel Farbstoff Nr.		Farbton
2		violett
3		bordeaux
4		rot
5		blauviolett
6		blaurot
7		blaustichig rot

Beispiel Farbstoff Nr.		Farbton
8	$\text{Cl}^{(-)} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_3^{(+)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{HO} \quad \text{SO}_2\text{—NH}_2$	blautichig rot
9	$\text{ZnCl}_4^{(2-)} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_3^{(+)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{HO} \quad \text{NH—C(=O)—CH}_2\text{—N(C}_2\text{H}_5)_3^{(+)}$	scharlach
10	$\text{(CH}_3)_3\text{N}^{(+)} \quad \text{Cl}^{(-)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{HO}$	rot
11	$\text{(CH}_3)_3\text{N}^{(+)} \quad \text{Cl}^{(-)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{HO} \quad \text{HN—CH}_3 \quad \text{—CO—}$	blaurot
12	$\text{(CH}_3)_3\text{N}^{(+)} \quad \text{Cl}^{(-)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3$	bordeaux
13	$\text{(CH}_3)_3\text{N}^{(+)} \quad \text{Cl}^{(-)} \quad \text{—N=N—} \quad \text{—N=N—} \quad \text{OH} \quad \text{O}_2\text{S—CH}_2\text{—C—O}$	bordeaux

Beispiel Farbstoff Nr.		Farbton
14		rot
15		scharlach
16		blaurot
17		rot
18		braunviolett
19		violett

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Papier mit Ammoniumgruppen enthaltenden Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Azofarbstoffe solche der Formel



worin

X⁽⁺⁾ eine gegebenenfalls substituierte Ammoniumgruppe, m 0 oder 1,

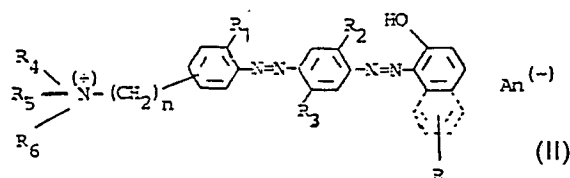
R Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₄- Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Sulfon- und Carbonamido oder Acylamino,

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, worin an Ring a weitere carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert sein können, die ihrerseits durch R substituiert 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, n 0 bis 2,

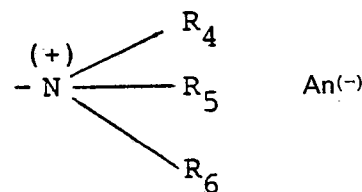
R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₃- oder C₄-Alkenyl, Benzyl oder Phenylethyl, die durch Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Cyan und der Benzyl- und Phenylethylrest zusätzlich durch C₁- bis C₄-Alkyl substituiert sein können, bedeuten, oder

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

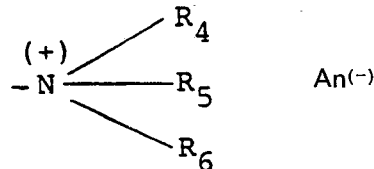
R₄, R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierten Pyridinring bilden, verwendet.

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

R für Wasserstoff, Methyl, Sulfon- oder Carbonamido, Aminocarbonylamino oder gegebenenfalls durch Halogen 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 gegebenenfalls durch Halogen oder die Gruppe

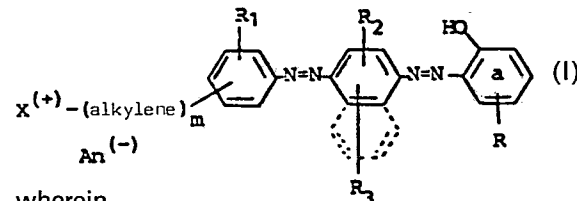


substituiertes Acetylamino oder Propionylamino R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Chloethyl, Cyanethyl, Benzyl, Allyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten Pyridinring stehen.

4. Papier, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem kationischen Azofarbstoff des Anspruchs 1 gefärbt wurde.

Claims

1. Process for dyeing paper with azo dyestuffs containing ammonium groups, characterised in that the azo dyestuffs used are those of the formula



wherein

X⁽⁺⁾ denotes an optionally substituted ammonium group, m denotes 0 or 1,

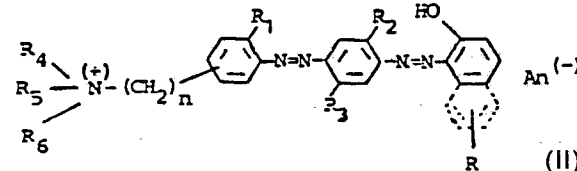
R denotes hydrogen, halogen, C₁- to C₄-alkyl, C₁- to C₄-alkoxy, hydroxyl, amino, sulphonamido and carboxamido, or acylamino,

R₁ denotes hydrogen, C₁- to C₄-alkyl, halogen or C₁- to C₄-alkoxy,

R₂ and R₃ independently of one another denote hydrogen, C₁- to C₄-alkyl, C₁- to C₄-alkoxy or acylamino, and

An⁽⁻⁾ denotes an anion, wherein further carbocyclic or heterocyclic rings, which can in their turn be substituted by R, can be fused to ring a.

2. Process according to Claim 1, characterised in that cationic azo dyestuffs of the formula



wherein

R, R₁, R₂, R₃ and An⁽⁻⁾ have the meaning indicated in Claim 1,

n denotes 0 to 2,

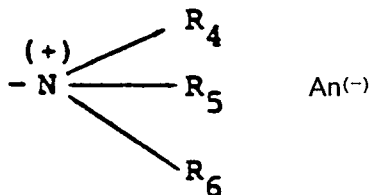
R₄, R₅ and R₆ independently of one another denote hydrogen, C₁- to C₄-alkyl, C₃- or C₄-alkenyl, benzyl or phenylethyl, which can be substituted by hydroxyl, C₁- to C₄-alkoxy, chlorine or cyano, and the benzyl and phenylethyl radical can, in addition, be substituted by C₁- to C₄-alkyl, or

R₄ and R₅, together with the nitrogen atom, form a piperidine morpholine, piperazine or pyrrolidine ring which is optionally substituted by C₁- to C₄-alkyl, or

R₄, R₅ and R₆, together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a pyridine ring which is optionally substituted by C₁- to C₄-alkyl, are used.

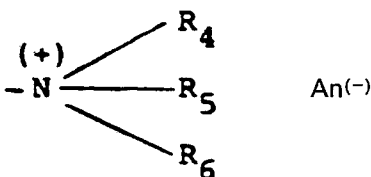
3. Process according to Claim 1, characterised in that cationic dyestuffs of the formula of Claim 2 are used, wherein

R represents hydrogen, methyl, sulphonamido or carboxamido, aminocarbonylamino or acetylamino or propionylamino which is optionally substituted by halogen or the group



R₁ represents hydrogen, methyl, chlorine or methoxy,

R₂ and R₃ independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy, aminocarbonylamino or acetylamino or propionylamino which is optionally substituted by halogen or the group

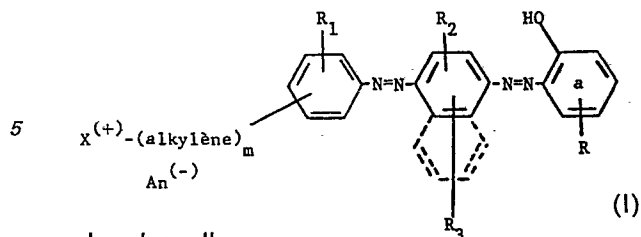


R₄, R₅ and R₆ independently of one another represent methyl, ethyl, hydroxyethyl, chloroethyl, cyanoethyl, benzyl, allyl, or, together with the nitrogen atom, a pyridine ring which is optionally substituted by methyl.

4. Paper, characterised in that it has been dyed with a cationic azo dyestuff of Claim 1.

Revendications

1. Procédé pour colorer du papier à l'aide de colorants azoïques contenant des groupes ammonium, procédé caractérisé en ce que l'on utilise comme colorants azoïques ceux répondant à la formule



dans laquelle

X⁽⁺⁾ représente un groupe ammonium éventuellement substitué,

m vaut 0 ou 1,

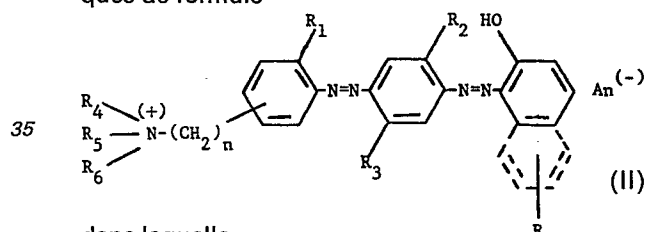
R représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄, alcoxy en C₁ à C₄, hydroxyle, amino, sulfonamido ou carboxamido ou acylamino,

R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en C₁ à C₄,

R₂ et R₃ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, alcoxy en C₁ à C₄ ou acylamino, et

An⁽⁻⁾ est un anion, d'autres noyaux carbocycliques ou hétérocycliques peuvent être condensés sur le noyau a, et ils peuvent pour leur part porter R comme substituant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des colorants azoïques cationiques de formule



dans laquelle

R, R₁, R₂, R₃ et An⁽⁻⁾ ont le sens indiqué à la revendication 1,

n vaut 0 à 2,

R₄, R₅ et R₆ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, alcényle en C₃ ou C₄, benzyle ou phényléthyle, qui peuvent être substitués par un groupe hydroxyle, alcoxy en C₁ à C₄, par du chlore ou par un groupe cyano, le radical benzyle et le radical phényléthyle pouvant en outre être substitués par un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou

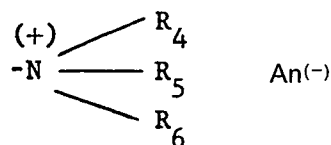
R₄ et R₅, lorsqu'ils sont pris avec l'atome d'azote, peuvent représenter un noyau de pipéridine, de morpholine, de pipérazine ou de pyrrolidine éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou

R₄, R₅ et R₆, lorsqu'ils sont pris avec l'atome d'azote auquel ils sont fixés, peuvent former un noyau pyridine éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des colorants cationiques répondant à la formule de la revendication 2, dans laquelle

R représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, sulfonamido ou carboxamido, amino-

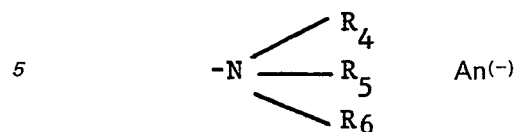
carbonylamino ou acétylamino ou propionyl-
amino éventuellement substitué par de l'halogène
ou par le groupe



R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe
méthyle, un atome de chlore ou un groupe
méthoxy,

R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de
l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle,
méthoxy, aminocarbonylamino ou bien un groupe

acétylamino ou propionylamino éventuellement
substitué par de l'halogène ou par le groupe



R_4 , R_5 et R_6 représentent, indépendamment
l'un de l'autre, un groupe méthyle, éthyle,
hydroxyéthyle, chloréthyle, cyanéthyle, benzyle
ou allyle ou bien, lorsqu'ils sont pris avec l'atome
d'azote, ils peuvent former un noyau pyridine
éventuellement substitué par un groupe méthyle.

4. Papier, caractérisé en ce qu'il a été coloré à
l'aide d'un colorant azoïque cationique selon la
revendication 1.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65