



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 47/26
C 09 B 67/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 523

⑳ Gesuchsnummer: 14534/77

㉔ Anmeldungsdatum: 28.11.1977

㉓ Priorität(en): 01.12.1976 GB 50054/76

㉔ Patent erteilt: 30.04.1982

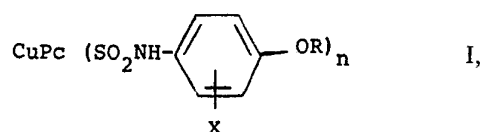
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1982

㉗ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉗ Erfinder:
Alexander McHugh Irvine, Dean
Park/Renfrewsh.Schottland(GB)
John Bryce Blackburn,
Beith/Ayrshire/Schottland (GB)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninderivaten.**

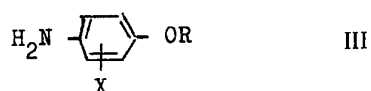
⑤⑦ Kupferphthalocyaninderivate der Formel I



worin die Bedeutung der einzelnen Symbole dem Anspruch 1 zu entnehmen ist, werden hergestellt durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



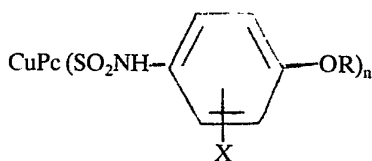
mit einem Amin der Formel III



Die erwähnten Verbindungen eignen sich als Ausflockungsstabilisatoren für Phtalocyaninpigmente.

PATENTANSPRÜCHE

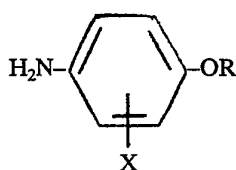
1. Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninderivaten der Formel



worin CuPc den Rest eines Kupferphthalocyaninmoleküls und X Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, n für einen Wert von 1 bis 4 steht und R einen organischen Rest bedeutet, der aus einer geraden oder verzweigten Alkylkette mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren Alkoxy-, Dialkylamino- oder Alkylthiogruppen substituiert ist, wobei die Alkylgruppen wiederum 1 bis 22 Kohlenstoffatome in einer geraden oder verzweigten Kette enthalten sowie im Fall der Dialkylaminoreste verschieden sein können, oder einer Arylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und einem gegebenenfalls durch eine oder mehrere nicht-wasserlöslichmachende Gruppen substituierten Arylteil besteht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin n die angegebene Bedeutung hat, mit n Molekülen eines Amins der Formel



worin X und R die angegebene Bedeutungen haben, umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin n für einen Wert von 1,5 bis 3,0 steht.

3. Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von Aminen der Formel III ausgeht, worin R als nicht-wasserlöslichmachende Gruppe eine Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyalkyl- oder Alkylcarbamoylgruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, eine Arylcarboxyarylamid-, Arylcarbamoyl- oder Nitrogruppe oder ein Halogenatom aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Amin der Formel III 4-Octyloxyanilin, 4-(2-Äthylhexyloxy)-anilin, 4-(3,5,5-Trimethylhexyloxy)-anilin, 4-Decyloxyanilin, 4-Dodecyloxyanilin, 4-Tetradecyloxyanilin, 4-Hexadecyloxyanilin, 4-Octadecyloxyanilin, 4-Eikosoxyloxyanilin, 4-(2-Methoxyäthoxy)-anilin, 4-(2-(2-(2-Butoxyäthoxy)-äthoxy)-äthoxy)-anilin, 4-(2-(N,N-Dimethylamino)-äthoxy)-anilin, 4-(Phenylmethoxy)-anilin, 4-(2-Phenyläthoxy)-anilin, 4-(3-Phenylpropoxy)-anilin, 4-(4-Phenylbutoxy)-anilin, 4-(2-(2- oder 4-Chlor-phenoxy)-äthoxy)-anilin, 3-Chlor-4-dodecylanilin, 3-Chlor-4-hexadecyloxyanilin oder 3-Methoxy-4-hexadecyloxyanilin verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches in einem organischen Lösungsmittel, das unter den Reaktionsbedingungen inert ist, durchführt.

6. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach

2

Patentanspruch 1 zur Stabilisierung von Phthalocyaninpigmenten.

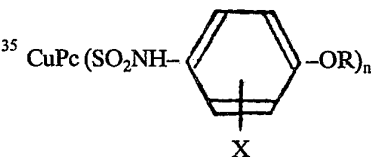
5

Phthalocyaninpigmente, insbesondere Kupferphthalocyanine, sind wegen ihres niedrigen Preises, ihrer hohen Farbstärke, ihren leuchtenden Tönen und ihren ausgezeichneten allgemeinen Echtheitseigenschaften von grosser kommerzieller Bedeutung.

In Anstrich- und Lacksystemen erweisen sich Phthalocyaninpigmente jedoch bezüglich Ausflockung als mangelhaft. Dieser Mangel zeigt sich besonders in nicht-wässrigen Systemen. Werden Anstrichmittel, die ausflockende Phthalocyaninpigmente enthalten, unter verschiedenen Scherkraftbedingungen aufgebracht, so erhält man sehr unterschiedliche Farbstärken. Bei der Lagerung von Anstrichmitteln oder Druckfarben, die ausflockende Phthalocyaninpigmente enthalten, neigen die Pigmentteilchen in ähnlicher Weise zum Zusammenbacken, was zu einem Verlust an Farbstärke und Homogenität des Anstrichmittels oder der Druckfarbe führt.

Es wurden nun neue Kupferphthalocyaninderivate gefunden, welche bei Einarbeitung in ein Phthalocyaninpigment eine Phthalocyaninpigmentformulierung liefern, die in dekorativen und technischen Alkydanstrichlacken und Druckfarbenträgern auf der Grundlage von Lösungsmittel/Harz oder Öl ausgezeichnet widerstandsfähig gegen Ausflockung ist, wobei die so erhaltenen pigmentierten Träger verbessertes Fließverhalten sowie sonstige wünschenswerte Pigmentierungseigenschaften aufweisen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninderivaten der Formel



oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren solchen Derivaten, worin CuPc den Rest eines Kupferphthalocyaninmoleküls und X Wasserstoff Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, n für einen Wert von 1 bis 4, vorzugsweise von 1,5 bis 3,0, und insbesondere von 2,0 bis 2,5, steht und R einen organischen Rest bedeutet, der aus einer geraden oder verzweigten Alkylkette mit 1 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren Alkoxy-, Dialkylamino- oder Alkylthiogruppen substituiert ist, wobei die Alkylgruppen wiederum 1 bis 22 Kohlenstoffatome in einer geraden oder verzweigten Kette enthalten sowie im Fall der Dialkylaminoreste verschieden sein können, oder einer Arylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und einem gegebenenfalls durch eine oder mehrere nicht-wasserlöslichmachende Gruppen substituierten Arylteil besteht.

Unter dem Begriff «nicht-wasserlöslichmachende» Gruppe versteht man irgendeine Gruppe, welche dem Pigmentgrundmolekül keine nennenswerte Wasserlöslichkeit verleiht. Beispiele für solche Gruppen sind Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyalkyl- oder Alkylcarbamoylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Arylcarboxy-arylamid-, Arylcarbamoyl- oder Nitrogruppen oder Halogenatome, insbesondere Chlor- oder Bromatome.

Wie bereits angegeben sind die Verbindungen der Formel I als Ausflockungsstabilisatoren für Phthalocyaninpigmente wertvoll, insbesondere für die alpha- und beta-Formen des Kupferphthalocyanins, und die so erhaltenen, gegen Ausflockung

stabilisierten Pigmentformulierungen verleihen den diese enthaltenden Oberflächenüberzugsmitteln verbessertes Fließverhalten. Man verwendet zweckmässig 2–25, insbesondere 5–15, Gew.-% der Verbindungen der Formel I, bezogen auf das Gewicht des ausflockenden Phthalocyanins.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Teile und Prozentangaben beziehen sich dabei auf das Gewicht.

Beispiel 1

Man erhitzt 10 Teile 4-(3,5,5-Trimethylhexyloxy)-anilin und 10,8 Teile chlorsulfoniertes Kupferphthalocyanin (Chlorgehalt 9,45%) in 150 Volumenteilen Toluol unter Rühren 12 Stunden zum Rückfluss. Das Toluol wird als Azeotrop mit Äthanol entfernt und das Produkt abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 50 °C getrocknet, was 12 Teile blauen Feststoff ergibt.

Beispiel 2

Man erhitzt 77 Teile 4-Cetyloxyanilin und 80,6 Teile chlorsulfoniertes Kupferphthalocyanin (Chlorgehalt 9,22%) in 800 Volumenteilen Toluol unter Rühren 16 Stunden zum Rückfluss. Das Toluol wird dann als Azeotrop mit Äthanol entfernt und das Produkt abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 50 °C getrocknet, was 125 Teile blauen Feststoff ergibt.

Beispiel 3

Ersetzt man das 4-(3,5,5-Trimethylhexyloxy)-anilin in Beispiel 1 durch eine äquivalente Menge 4-Stearoxyanilinhydrochlorid und verfährt danach wie in Beispiel 1, so erhält man ein Kupferphthalocyaninderivat, welches dann wie folgt verwendet wird:

Man mahlt 10,8 Teile unmodifiziertes 100% β -Kupferphthalocyaninpigment, 1,2 Teile des obigen Derivats, 48 Teile einer 50%igen Lösung von Alsynol RL30 (einem handelsüblichen Phenolharz) in Toluol sowie 40 Teile Toluol 16 Stunden in einer Kugelmühle. Dies ergibt eine fließfähige Tiefdruckfarbe, von der 90% aus der Mühle ausgetragen werden, während das unmodifizierte Pigment allein bei der Mahlung in der gleichen prozentualen Pigmentierung weniger als 10% Austrag ergibt. Weiterhin weist die Farbe beim Druck bessere Farbstärke und höheren Glanz auf.

Beispiel 4

Ersetzt man das 4-Stearoxyanilin in Beispiel 3 durch eine äquivalente Menge 4-Octyloxyanilin, so erhält man eine ähnliche Druckfarbe mit 85% Austrag.

Die nachfolgende Tabelle erläutert eine Reihe von Alkoxyarylaminen mit dem jeweiligen prozentualen Austrag, die auf diese Weise verwendet werden.

Amin

% Austrag

4-Dodecyloxyanilin	88%
4-(2-Methoxyäthoxy)-anilin	71%
4-2-(2-(2-Butoxyäthoxy)-äthoxy)-äthoxy)-anilin	88%
4-(3-Phenylpropoxy)-anilin	93%
4-(2-(4-Chlorphenoxy)-äthoxy)-anilin	88%
4-(2-(N,N-Dimethylamino)-äthoxy)-anilin	90%

10

Beispiel 5

Man mahlt 500 Teile rohes β -Kupferphthalocyanin in Gegenwart von 40 Teilen Phthalimid zu einem pigmentären Gemisch von alpha- und beta-Kupferphthalocyanin mit einem Gehalt von 65% an alpha-Phasematerial. Dieses Gemisch wird dann unter Rühren in 3000 Volumenteilen Isopropanol-azeotrop 5 1/2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man ergibt 50 Teile Produkt aus Beispiel 2 und danach 50 Volumenteile Diäthylanilin dazu und erhitzt weitere 15 Minuten zum Rückfluss. Man versetzt mit 3000 Teilen Wasser und destilliert das Isopropanol/Wasserazeotrop ab. Nach Zugabe von 410 Teilen 5n-Salzsäure wird die Aufschlämmung 30 Minuten gerührt, filtriert, gründlich mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, was 25 525 Teile blaues Pigment ergibt, welches nach der Einarbeitung in einen Tiefdruckfarbenträger, beispielsweise des in Beispiel 3 beschriebenen Typus, gegenüber dem wie oben, aber ohne den Zusatz des Derivats aus Beispiel 2 hergestellten Pigment in 30 Fließverhalten, Widerstandsfähigkeit gegen Ausflockung, Farbstärke und Glanz verbessert ist.

Beispiel 6

Man erhitzt 30 Teile Kupferphthalocyanin, das 2,25% Chlor enthält und in Gegenwart von Natriumacetat zu einem rötlichblauen Pulver vermahlen worden ist, in 200 Volumenteilen Isopropanol/Wasser-azeotrop, das 3 Teile Produkt aus Beispiel 2 enthält, unter Rühren zum Rückfluss. Nach 2 Stunden werden 200 Teile Wasser dazugegeben und das Isopropanol/Wasser-azeotrop abdestilliert. Man versetzt mit 30 Teilen 5n-Salzsäure, rührt die Aufschlämmung 30 Minuten, filtriert, wäscht mit heissem Wasser und trocknet bei 50 °C. Beim Anreiben dieses Produkts zu einem typischen dekorativen Alkydanstrichaufbau erhält man ein rötlichblaues Anstrichmittel, welches im Vergleich zu einem ähnlichen unmodifizierten Pigment gutes Fließverhalten, gute Widerstandsfähigkeit gegen Ausflockung und gute Farbstärke aufweist.

50