



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B
C 09 B

67/48
43/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

629 529

②① Gesuchsnummer: 13445/77

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

②② Anmeldungsdatum: 04.11.1977

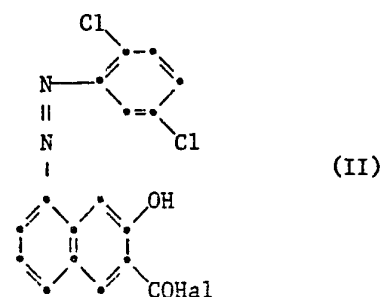
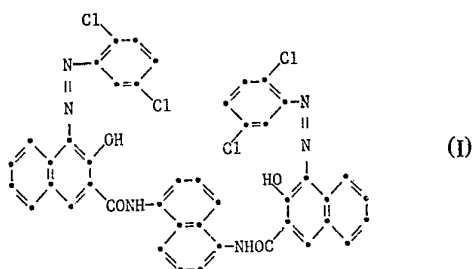
②④ Patent erteilt: 30.04.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1982

⑦② Erfinder:
Paul Müller, Basel

⑤④ Neue Modifikation eines Disazopigmentes.

⑤⑦ Das Disazopigment der Formel I

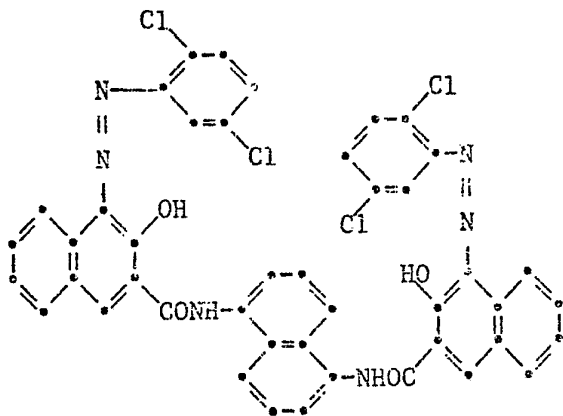


in seiner neuen, braunen β -Modifikation, gekennzeichnet durch ein Röntgenbeugungsdiagramm gemäss Patentanspruch 1, eignet sich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material.

Man erhält die braune β -Modifikation, indem man ungelöstes 1,5-Diaminonaphthalin bei Raumtemperatur einer Suspension des Säurechlorids der Formel II in einem inerten organischen Lösungsmittel zugibt, das so erhaltene Gemisch aufheizt und die Kondensation bei erhöhter Temperatur vollendet.

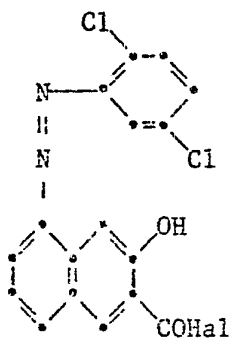
PATENTANSPRÜCHE

1. Disazopigment der Formel



in seiner neuen β -Modifikation gekennzeichnet durch ein Röntgenbeugungsdiagramm, welches auf einem Netzebenenabstand von 3,30, 6,2 und 10,5 Å Linien sehr starker Intensität, 3,38, 3,45 und 3,67 Å Linien starker Intensität, 3,16, 3,26, 4,14, 4,33, 4,78, 5,24 und 6,5 Å Linien mittlerer Intensität und 3,22, 3,50 und 17,2 Å Linien schwacher Intensität aufweist.

2. Verfahren zur Herstellung der neuen β -Modifikation des Disazopigmentes der Formel (I) gemäß Anspruch 1 durch Kondensation eines Carbonsäurehalogenides der Formel



worin Hal ein Halogenatom bedeutet, mit 1,5-Diaminonaphthalin im Molverhältnis 2:1, dadurch gekennzeichnet, dass das ungelöste 1,5-Diaminonaphthalin bei Raumtemperatur einer Suspension des Säurechlorids der Formel (II) in einem inerten organischen Lösungsmittel zugegeben, das so erhaltene Gemisch aufgeheizt und die Kondensation bei erhöhter Temperatur vollendet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zusammen mit dem 1,5-Diaminonaphthalin eine katalytische Menge eines tertiären Amins, insbesondere Pyridin, zur Suspension des Carbonsäurechlorides zugibt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes organisches Lösungsmittel ein chloriertes Benzol verwendet.

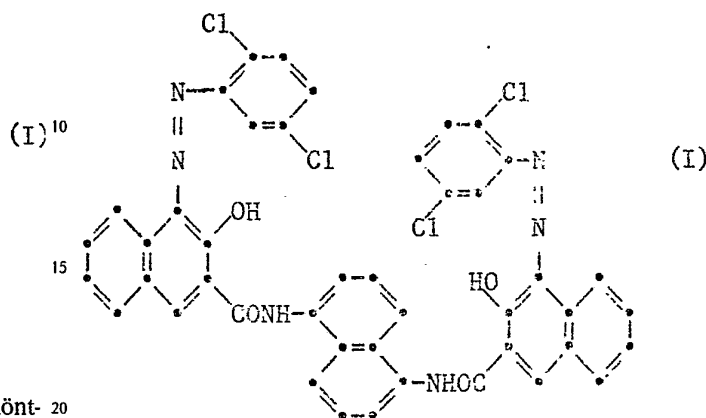
5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man o-Dichlorbenzol verwendet.

6. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C vollendet wird.

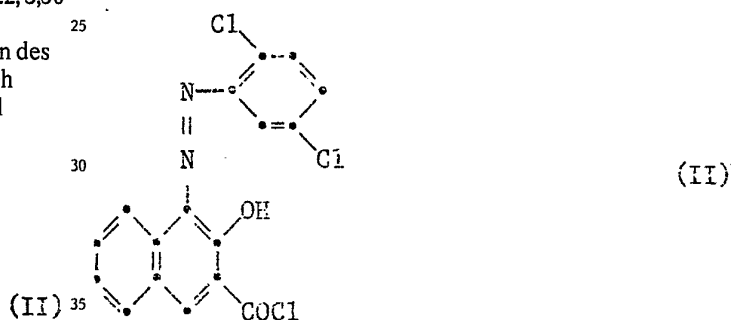
7. Verwendung der β -Modifikation des Disazopigmentes der Formel I gemäß Anspruch 1 zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material.

Die vorliegende Erfindung betrifft die neue braune β -Modifikation eines Disazopigmentes.

In der DE-OS Nr. 2 361 433 ist im Beispiel 1 die Herstellung einer rötlich-braunen Disazopigmentes der Formel (I)



durch Kondensation des Azocarbonsäurechlorids der Formel (II)



im Molverhältnis 2:1 mit 1,5-Diaminonaphthalin in o-Dichlorbenzol beschrieben, wobei das in o-Dichlorbenzol gelöste 1,5-Diaminonaphthalin in eine 110 °C warme Lösung des Carbonsäurechlorids der Formel (II) in o-Dichlorbenzol gegeben und das Gemisch anschließend 18 Stunden auf 145 °C erhitzt wird. Der erhaltene Farbstoff weist zwar gute Echtheitseigenschaften auf, ist jedoch wegen seines stumpfen Farbtons von geringem koloristischem Interesse. Dieses Pigment, das in der Folge als α -Modifikation bezeichnet wird, ist durch ein Röntgenbeugungsdiagramm charakterisiert, welches auf einem Netzebenenabstand von 3,23 und 10,8 Å Linien sehr starker Intensität, 4,32 und 4,99 Å Linien starker Intensität, 3,14, 3,67, 4,09, 4,74, 6,9 und 9,5 Linien mittlerer Intensität und 3,17, 3,33, 3,63, 3,73, 3,87, 3,95, 4,0 und 7,8 Linien schwache Intensität aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass man zu einer neuen, wertvollen, farbstarken und neutralbraunen Kristallmodifikation des Disazopigmentes der Formel (I) gelangt, nämlich der β -Modifikation, die durch ein Röntgenbeugungsspektrum gemäß Anspruch 1 gekennzeichnet ist, wenn man ungelöstes 1,5-Diaminonaphthalin bei Raumtemperatur einer Suspension des Carbonsäurechlorides der Formel (II) in einem inerten organischen Lösungsmittel zugibt, das so erhaltene Gemisch aufheizt und die Kondensation bei erhöhter Temperatur vollendet.

Zusammen mit dem 1,5-Diaminonaphthalin kann man eine katalytische Menge eines tertiären Amins, insbesondere Pyridin, zur Suspension des Carbonsäurechlorids zugeben. Durch die Zugabe katalytischer Mengen Pyridin verbessert man die Migrationsechtheiten.

Die Röntgenbeugungsdiagramme wurden nach einer üblichen Pulvermethode erhalten, wobei das Beugungsbild auf Filmen registriert wurde. Zur Aufnahme diente eine Guinier-

DeWolff Nr. 2 Kamera mit CuK α -Strahlung ($\gamma = 1,5418 \text{ \AA}$). Als Eichsubstanz wurde α -Quarz mit d-Werten aus der ASTM-File Nr. 5-0490 verwendet. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt und in vier Stufen unterteilt: sehr stark, stark, mittel, schwach.

Die neue Pigmentmodifikation eignet sich in feinverteilter Form zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material natürlicher oder künstlicher Herkunft.

Die erfindungsgemässe Pigmentmodifikation zeichnet sich durch ihre Farbstärke, durch gute Hitze-, Licht-, Wetter-, Überlackier-, Reib-, Lösungsmittel- und Migrationsechtheit sowie durch gute Dispergierbarkeit aus.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente und die Temperaturen sind in Celsiusgrader angegeben.

Beispiel 1

72,2 Teile des Azofarbstoffes, den man durch Kupplung von diazotiertem 1-Amino-2,5-dichlorbenzol mit 2,3-Hydroxynaphthoesäure erhält, werden in feiner Verteilung im Gemisch mit 520 Teilen o-Dichlorbenzol unter Rühren auf 85° erwärmt. Anschliessend lässt man im Verlauf von 10 Minuten bei 80 bis 90° 32,7 Teile Thionylchlorid zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird weiter erwärmt und während 60 Minuten bei 115 bis 120° gehalten. Nach dem Erkalten auf 20° wird das kristallin ausgefallene Azofarbstoffcarbonsäurechlorid durch Filtration isoliert, mit wenig kaltem o-Dichlorbenzol, dann mit Petroläther nachgewaschen und im Vakuum bei 70° getrocknet. 37,95 Teile des so erhaltenen Azofarbstoffcarbonsäurechlorides werden 650 Teilen trockenem o-Dichlorbenzol bei 20 bis 25° 15 Minuten angerührt. Zur feinen Suspension werden 2,5 Teile Pyridin und 7,9 Teile 1,5-Naphthylendiamin gegeben. Das Gemisch wird erwärmt und 15 Stunden bei 140 bis 145° gerührt. Das ausgefallene Kondensationsprodukt wird bei 100° abfiltriert, zuerst mit 100° warmem o-Dichlorbenzol, dann mit 20° warmem Methanol und anschliessend mit 80° warmem Wasser gewaschen. Zum Schluss wird im Vakuum bei 100° getrocknet. Man erhält 39,4 Teile (93,4% d. Th.) des Pigmentes der Formel (I), dessen Röntgenbeugungsspektrum identisch ist mit dem, welches in der Beschreibung die β -Modifikation charakterisiert. Das erhaltene Pigment der β -Modifikation stellt ein in organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches braunes Pulver dar. Es pigmentiert PVC und Lacke in neutralen farbstarken Brauntönen von sehr guter Migrations-, Licht-, Wetter-, Überlackier- und Hitzebeständigkeit.

Elementaranalyse des erhaltenen Pigmentes.

	C	H	Cl	N	O
% gefunden:	62,3	3,2	17,0	9,8	7,5
% berechnet:	62,5	3,1	16,8	9,9	7,6

Beispiel 2

36,1 Teile des Azofarbstoffes, den man durch Kupplung von diazotiertem 1-Amino-2,5-dichlorbenzol mit 2,3-Hydroxynaphthoesäure erhält, werden in feiner Verteilung im Gemisch mit 700 Teilen trockenem o-Dichlorbenzol unter Rühren auf 85° erwärmt. Anschliessend lässt man im Verlauf von 10 Minuten bei 80 bis 90° 16,4 Teile Thionylchlorid zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird erwärmt und während 60 Minuten bei 115 bis 120° gehalten. Dann wird der Überschuss an Thionylchlorid zusammen mit 50 Teilen o-Dichlorbenzol unter schwachem Vakuum abdestilliert. Man kühlt das gebildete Azofarbstoffcarbonsäurechlorid auf 20° ab und gibt dann gleich 2,5 Teile Pyridin und 7,9 Teile 1,5-Naphthylendiamin zu. Die rote Suspension wird erwärmt und 15 Stunden bei 140 bis 145° gerührt. Das gebildete braune Pigment wird bei 100° abfiltriert und wie in

Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 40,3 Teile (95,6% d. Th.) des Pigmentes der Formel (I), das die gleiche β -Modifikation (charakterisiert durch Röntgenbeugungsspektrum), die gleiche Nuance und die gleichen Echtheiten wie das 5 Pigment von Beispiel 1 aufweist.

Beispiel 3

65 Teile Polyvinylchlorid, 35 Teile Dioctylphthalat und 0,2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Pigmentes werden miteinander vermischt und dann auf einem Zweiwalzenkalandar während 7 Minuten bei 140° hin- und hergewalzt. Man erhält eine neutral braun gefärbte Folie von starkem Farbton und sehr guten Licht-, Wetter-, Migrations- und Überlackierechtheit.

Beispiel 4

In einer Stangenmühle werden 40 Teile eines Nitrocelluloselackes, 2,375 Teile Titandioxyd und 0,125 Teile des im Beispiel 1 erhaltenen Pigmentes während 16 Stunden gemahlen. 20 Der erhaltene Lack wird auf eine Aluminiumfolie in dünner Schicht aufgetragen. Man erhält einen neutral braunen Lackanstrich mit ausgezeichneten Echtheiten.

Beispiel 5

In einem Knetter behandelt man unter Kühlung eine Mischung aus 25 Teilen des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Pigmentes, 25 Teile Acetylcellulose (34,5% gebundene Essigsäure), 100 Teile Natriumchlorid und 50 Teile Diacetonalkohol bis zur Erreichung des gewünschten Feinheitsgrades des Pigmentes. 30 Dann gibt man 25 Teile Wasser hinzu und knetet so lange, bis eine feinkörnige Masse entstanden ist. Diese wird auf eine Nutse gebracht und mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Chlorionen mehr nachweisbar sind. Man trocknet im Vakuum bei 85° und mahlt dann in einer Hammermühle. Zu einer aus 35 100 Teilen Acetylcellulose und 376 Teilen Aceton bestehenden Acetatseidespinnmasse gibt man 1,33 Teile des erhaltenen Pigmentpräparates. Man verrührt 3 Stunden, was zur vollständigen Verteilung des Pigmentes führt. Der nach der üblichen Weise nach dem Trocknungsverfahren aus dieser Masse erhaltene Faden weist eine neutral braune Färbung auf, die sehr gute Echtheiten besitzt.

Beispiel 6

0,25 Teile des Pigmentes gemäss Beispiel 1 werden mit 40 45 Teilen eines Alkyd-Melamin-Einbrennlackes, welcher 50% Farbstoff und 4,75 Teile Titandioxyd enthält, während 24 Stunden in einer Stangenmühle gemahlen. Der erhaltene Lack wird auf eine Aluminiumfolie in dünner Schicht ausgezogen und während einer Stunde bei 120° eingebrannt. Man erhält einen 50 braunen Lackanstrich mit guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

Beispiel 7

4,8 Teile des Pigmentes gemäss Beispiel 1 werden mit 4,8 55 Teilen des Natriumsalzes der 1,1'-Dinaphthylmethan-2,2'-disulfonsäure und 22,1 Teilen Wasser so lange in einer der gebräuchlichen Kolloidmühlen gemahlen, bis alle Pigmentteilchen kleiner als 1 μ sind. Die so erhaltene Pigmentsuspension weist einen Pigmentgehalt von etwa 15% auf. Gibt man diese wässrige Suspension zur Viskose-Spinnmasse, so erhält man nach 60 dem üblichen Spinnverfahren einen neutral braunen gefärbten Cellulosefaden mit sehr guten Echtheiten.

Beispiel 8

Eine stabilisierte Mischung aus 100 g eines Suspensionspolyvinylchlorids («Hostalit C 260», Farbwerke Hoechst AG, K-Wert = 60), 1,5 g eines Komplexes aus Barium- und Cadmiumsalzen höherer Fettsäuren, Komplexbildnern und Antioxy-

dantien als Stabilisator («Advastab B C 26», Ciba-Geigy, Basel), 0,5 g eines Costabilisators auf der Basis organischer Phosphitverbindungen («Advastab CH 300», Ciba-Geigy, Basel), 3,0 g eines epoxydierten Sojaöles («Advaplast 29», Ciba-Geigy AG, Basel), 0,5 g eines Gleitmittels («E-Wachs», BASF AG, Ludwigshafen), 2,0 g Titandioxid («Titandioxid Kronos C1 220», Titangesellschaft GmbH, Leverkusen) und 0,1 g des Pigmentes nach Beispiel 1 wird während 8 Minuten bei 180° auf einem Mischwalzwerk mit einer Walzendrehzahl von 20:24 (Friktion 1:1,2) und einem Walzenspalt von 0,3 mm verarbeitet und anschliessend bei einer Temperatur von 180° zu einer Platte von 1 mm gepresst. Die braune Färbung der so erhaltenen Hartpolyvinylchloridplatte ist ausgezeichnet reib-, hitze-, migrations-, licht- und wetterecht.

Beispiel 9

Aus 10 g des Pigmentes nach Beispiel 1, 30 g Tonerdehydrat und 60 g eines auf Leinöl-Standöl-Basis hergestellten Druckfirnisses stellt man auf einem Dreiwalzenstuhl eine graphische Druckfarbe her. Die damit im Buchdruckverfahren erhaltenen Drucke zeichnen sich durch eine schöne braune Nuance von ausgezeichneter Lichteinheit und sehr guter Lösungsmittel- und Überlackierbarkeit aus.

Beispiel 10

Eine stabilisierte Mischung aus 65 g eines Emulsionspolyvinylchlorids mit einem K-Wert von 72-74 («Lonza GD», Lonza AG, Basel), 32 g Dioctylphthalat, 3 g eines epoxydierten Soja-

öles als Weichmacher («Advaplast 39», Ciba-Geigy AG, Basel), 1,5 g eines Komplexes aus fettsauren Barium- und Cadmiumsalzen, Komplexbildnern und Antioxydantien als Stabilisator («Advastab B C 26», Ciba-Geigy AG, Basel), 0,5 g eines Costabilisators auf der Basis organischer Phosphitverbindungen («Advastab CH 300», Ciba-Geigy AG, Basel), 5 g Titandioxid («Titandioxid Kronos RN 56», Titangesellschaft GmbH, Leverkusen) und 0,5 g des Pigmentes nach Beispiel 1 wird während 8 Minuten bei 160° auf einem Mischwalzwerk mit einer Walzendrehzahl von 20:24 (Friktion 1:1,2) und einem Walzenabstand von 0,3 mm verarbeitet. Die braune Färbung der so erhaltenen Weichpolyvinylchloridfolie weist eine sehr gute Migrations-, Reib-, Hitze- und Lichteinheit auf.

15 Beispiel 11

Ein Einbrennlack aus 20 g Titandioxid (z. B. «Titandioxid Kronos RN 57» der Titangesellschaft GmbH, Leverkusen), 40 g einer 60%igen Lösung eines Cocosalkydarzes (Mischpolykondensat aus Cocosölsäure, Phthalsäure und Pentaerythrit) in Xylol, 24 g einer 50%igen Lösung eines Melaminharzes (z. B. «Superbeckamin 852» der Reichhold-Chemie, Hamburg) in Butanol, 8 g Xylol, 7 g Äthylenglykolmonomethyläther und 1 g des Pigmentes nach Beispiel 1 wird in einer Kugelmühle fein gemahlen, auf eine Aluminiumfolie aufgespritzt, trocknen gelassen und dann während 30 Minuten bei 120° eingebrannt. Die braune Färbung ist sehr gut wetter-, überlackier- und hitzeecht.