(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 241 419 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.05.93**

(51) Int. Cl.5: **C09B 69/00**, C09B 33/02, C09B 3/18, C09B 25/00, C09B 29/20

(21) Anmeldenummer: **87810191.4**

(22) Anmeldetag: **31.03.87**

(54) Piperidylgruppen enthaltende Pigmente.

(30) Priorität: **10.04.86 DE 3612148**
30.05.86 DE 3618216
10.09.86 DE 3630717
20.09.86 DE 3632039
13.11.86 DE 3638763

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.05.93 Patentblatt 93/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 1 120 287

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 24, Dezember 1984, Seite 69, Zusammenfassung nr. 212676d, Columbus, Ohio, US: & JP-A-59 147 054 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD) 23-08-1984

(73) Patentinhaber: **SANDOZ AG**
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel(CH)
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH ES FR GB IT LI NL SE

(73) Patentinhaber: **SANDOZ-PATENT-GMBH**
Humboldtstrasse 3
W-7850 Lörrach(DE)
(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(73) Patentinhaber: **SANDOZ-ERFINDUNGEN Verwaltungsgesellschaft m.b.H.**
Brunner Strasse 59
A-1235 Wien(AT)
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT

(72) Erfinder: **Bitterli, Peter**
Bodmenstrasse 6
CH-4153 Reinach(CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 241 419 B1

D.R. WARING et al. The Chemistry and Application of Dyer, Plenum Press, New York, London, pages 326–330

Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 15, 2nd Ed. pages 555–562

Erfinder: **Geisel, Manfred**
Leuselhardtweg 30
W–7850 Lörrach(DE)
Erfinder: **Goldmann, Jürgen**
Grosse Allee 88
CH–4142 Münchenstein(CH)
Erfinder: **Kaul, Bansi Lal**
Bruckackerstrasse 48
CH–4105 Biel–Benken(CH)

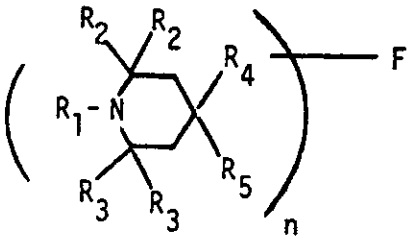
Beschreibung

Es wurde gefunden, dass man mit Pigmenten, die im Molekül eine oder mehrere 2,2,6,6 – Tetraalkylpiperidylgruppen enthalten, nicht nur Kunststoff – und Lack – Ausfärbungen höchster Qualität erhält, sondern auch die Kunststoffe und Lacke gegen die zerstörende Wirkung von Licht, insbesondere UV – Strahlung, und atmosphärische Einflüsse schützen kann.

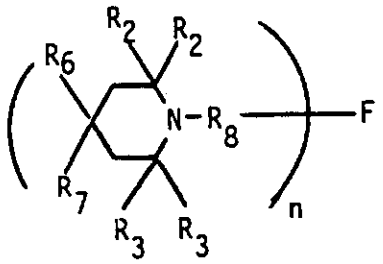
Unter Pigmenten sind hier solche feste, organische Verbindungen zu verstehen, die praktisch in allen Lösungsmitteln unlöslich sind (mit Ausnahme höchstens konzentrierter, starker Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure) und auch in dem Medium oder Substrat, in dem sie verteilt sind, physikalisch und chemisch unverändert, unangegriffen verbleiben.

Während bei wasserlöslichen (Textil –)Farbstoffen und bei Dispersionsfarbstoffen die Einführung von 2,2,6,6 – Tetraalkylpiperidylgruppen praktisch keine Vorteile bringt, ist die Verbesserung von Pigmenten durch die Einführung von 2,2,6,6 – Tetraalkylpiperidingruppen frappant.

Die neuen Pigmente entsprechen im allgemeinen der Formel I oder II



(I),



(II),

worin R_1	Wasserstoff, C_{1-8} – Alkyl, C_{3-10} – Alkenyl, Phenyl, Phenyl – C_{1-4} – alkyl oder Acyl,
die beiden R_2 und die beiden R_3	unabhängig voneinander C_{1-5} – Alkyl oder die beiden R_2 und/oder die beiden R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
R_4	die direkte Bindung oder ein Brückenglied, das gegebenenfalls zusammen mit R_5 einen iso – oder heterocyclischen Ring bildet,
R_5	Wasserstoff, C_{1-2} – Alkyl oder zusammen mit R_4 die zur Bildung eines iso – oder heterocyclischen Ringsystems nötigen Atomgruppen,
R_6	Wasserstoff oder gegebenenfalls weiter substituiertes Hydroxy oder Amino oder mit R_7 ein iso – oder heterocyclisches Ringsystem,
R_7	Wasserstoff, C_{1-2} – Alkyl oder zusammen mit R_6 die zur Bildung eines iso – oder heterocyclischen Ringsystems nötigen Atomgruppen,
R_8	die direkte Bindung oder ein Brückenglied,
F	den Rest eines Pigmentfarbstoffs und
n	1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

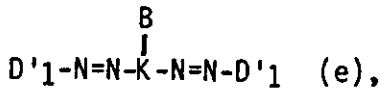
Unter Brückengliedern R_8 sind vor allem mit dem Piperidyl – Stickstoffatom Amidbindungen formende Gruppen, z.B. solche der Formel $-CO-$, $-CH_2-CO-$, $-O-CH_2-CO-$ oder $-SO_2-$ zu verstehen.

In den Formeln I und II bedeutet F vorzugsweise den Rest eines Mono – oder Disazofarbstoffs, wobei der Piperidylrest, bzw. die Piperidylreste als Substituenten an die Diazo – und/oder an die Kupplungskomponenten gebunden sein können.

Beispiele solcher Pigmente sind durch die folgenden Formeln charakterisiert:

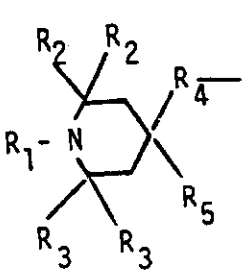
Mono – oder Disazopigmente

$B-D_1-N=N-K'_1$ (a), $D'_1-N=N-K_1-B$ (b), $B-D_1-N=N-K_2-N=N-D_1-B$ (c), $B-K_1-N=N-D_2-N=N-K_1-B$ (d),

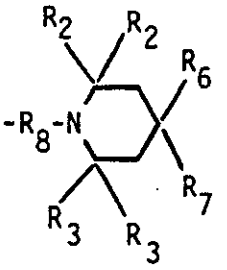


(e),

worin B eine Gruppe der Formel III a oder III b



(III a),



(III b),

D_1 den zweiwertigen Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen Diazokomponente (von einem Monoamin abgeleitet),

D'_1 den Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen Diazokomponente,

D_2 den zweiwertigen Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen Disazokomponente (von einem Diamin abgeleitet),

K den dreiwertigen Rest einer von wasserlöslich machenden Gruppen freien, zweimal kuppelbaren Kupplungskomponente,

K_1 den zweiwertigen Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen (einmal kuppelbaren) Kupplungskomponente

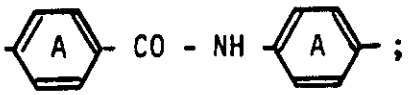
K'_1 den Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen Kupplungskomponente und

K_2 den Rest einer bei Pigmentfarbstoffen üblichen, zweimal kuppelnden Verbindung bedeuten.

D_1 ist zum Beispiel ein bis zu zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkyl, C_{1-2}-Alkoxy, Carboxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl tragender 1,3- oder 1,4-Phenylenrest oder ein 1,4-1,5- oder 1,8-Anthrachinonylenrest, der bis zu zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Hydroxy, C_{1-3}-Alkoxy oder Acylamino tragen kann;

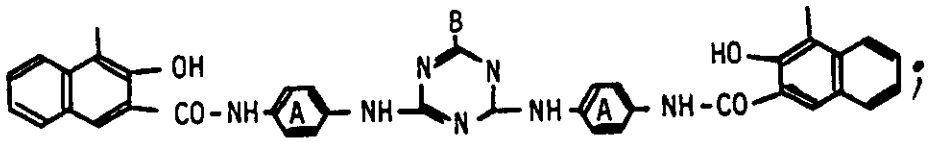
D'_1 ist zum Beispiel ein gegebenenfalls bis zu drei Substituenten tragender Phenylrest, wobei die Substituenten aus der Gruppe (bis zu zwei) Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkoxy, C_{1-4}-Alkoxycarbonyl und (maximal ein) Acylamino sind;

D_2 ist zum Beispiel ein bis zu vier Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkyl und C_{1-2}-Alkoxy tragender 4,4'-Diphenylenrest oder ein Rest der Formel



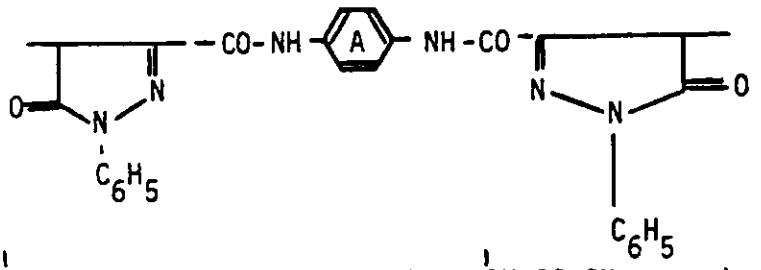
;

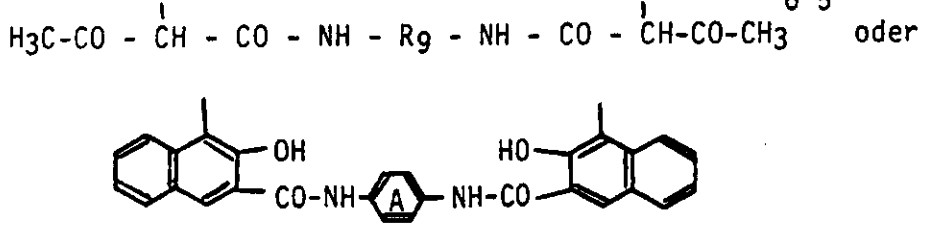
K-B ist zum Beispiel ein Rest der Formel



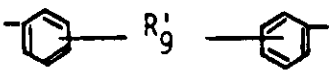
;

K_2 ist zum Beispiel ein Rest der Formel

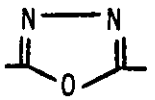




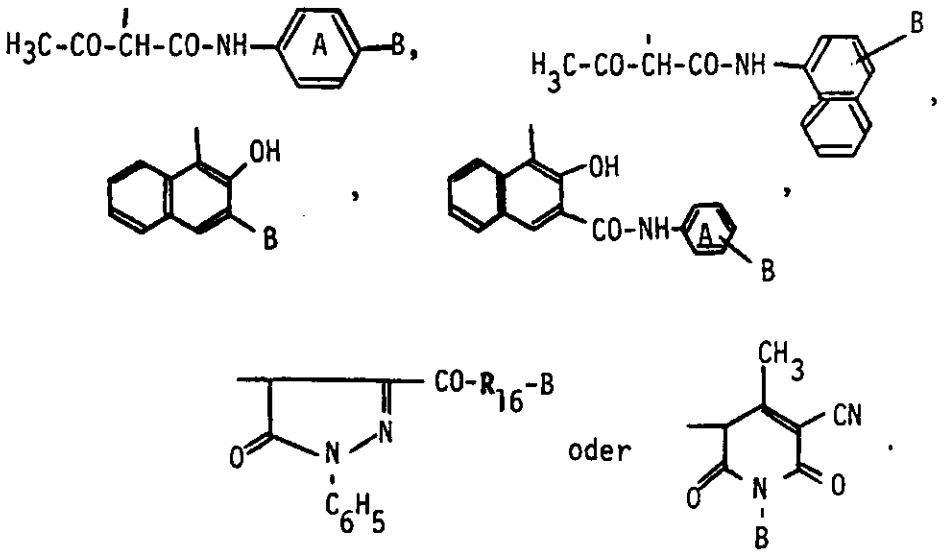
worin R'_9 gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl oder C_{1-2}-Alkoxy tragendes 1,4-Phenylen oder 4,4'-Diphenylen, 1,4- oder 1,5-Naphthylen oder eine Gruppe der Formel



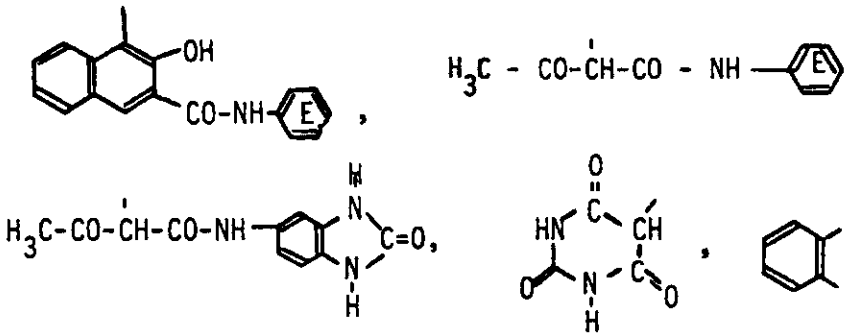
und R'_9 eine Gruppe der Formel $-CH_2-$, $-NH-CO-$, $-NH-CO-NH-$, $-NH-CO-CO-NH-$ oder

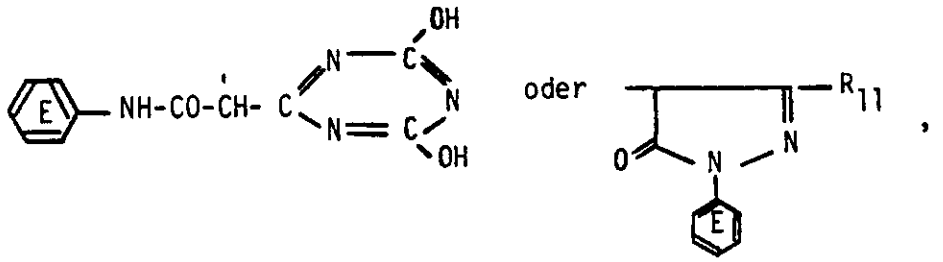


bedeuten, die Gruppe K_1-B ist zum Beispiel ein Rest der Formel



Gruppen K'_1 entsprechen z.B. der Formel





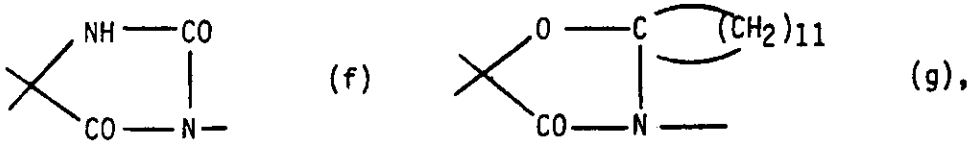
worin R_{11} Methyl oder eine gegebenenfalls mit einem C_{1-4}-Alkohol veresterte Carbonsäuregruppe,
R_{15} eine Sauerstoff- oder -NH-Brücke und
R_{17} Hydroxyl, Methyl oder Phenyl bedeuten, die mit A bezeichneten Kerne gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten und die mit E bezeichneten Kerne gegebenenfalls bis zu drei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, C_{1-2}-Alkyl und C_{1-2}-Alkoxy tragen können.

Vorzugsweise bedeuten in den Gruppen der Formeln I, II, III a und III b

R_1 Wasserstoff oder Acyl, wobei unter Acyl insbesondere Formyl, C_{1-4}-Alkyl-carbonyl oder eine Gruppe der Formel $-CO-CO-O-C_{1-4}$-Alkyl zu verstehen ist,

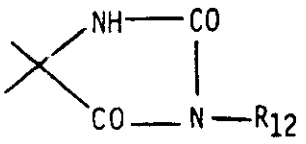
alle R_2 und R_3 Methyl,

R_4 die direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel $-NH-CO-$, $-NH-SO_2-$, $-NH-CO-O-$, $-NHCO-CH_2-O-$, $-NH-CO-CO-$, $-NH-CO-CO-NH-$, $-NH-CO-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-SO_2-$, $-O-CO-CO-$, $-O-CO-CO-O-$, $-O-CO-NH-$ oder $-O-CO-CO-NH-$, vorzugsweise $-NH-CO-$ oder $-NH-CO-CH_2-O-$, oder zusammen mit R_5 und dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom eine Gruppe der Formel f oder g

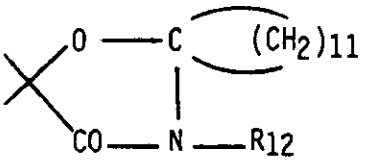


R_5 Wasserstoff oder zusammen mit R4 und dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom eine Gruppe der Formel f oder g, vorzugsweise ein Wasserstoffatom,

R_6 eine Amino-, Mono- oder Di-C_{1-4}-alkylaminogruppe, eine C_{1-2}-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminogruppe, vorzugsweise eine Amino- oder Benzoylaminogruppe oder zusammen mit R_7 und dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom eine Gruppe der Formel h oder i



(h)

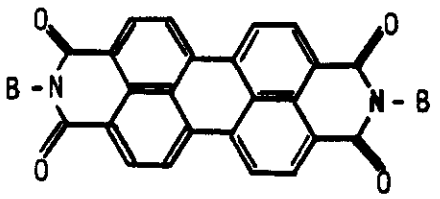


(i)

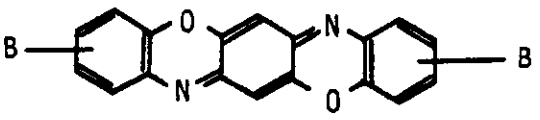
und R_7 Wasserstoff oder zusammen mit R_6 und dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom eine Gruppe der Formeln h oder i, vorzugsweise Wasserstoff,

R_{12} Wasserstoff, C_{1-4} – Alkyl oder C_{1-4} – Alkoxy – carbonyl – C_{1-3} – alkyl.

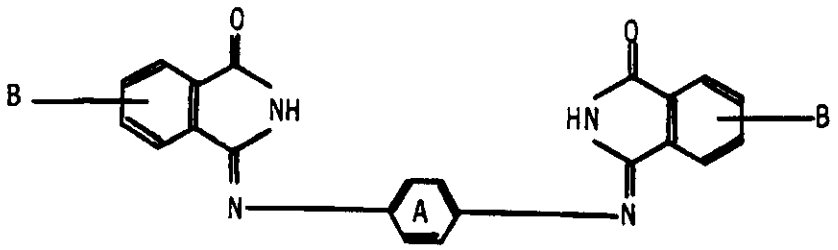
Weitere erfindungsgemässe (keine Azogruppen enthaltenden) Pigmente entsprechen z.B. den Formeln IV bis X



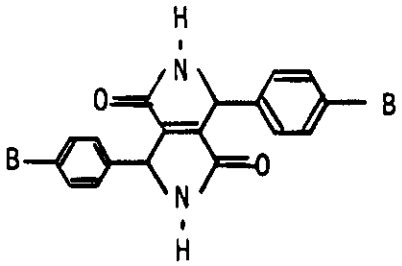
(IV),



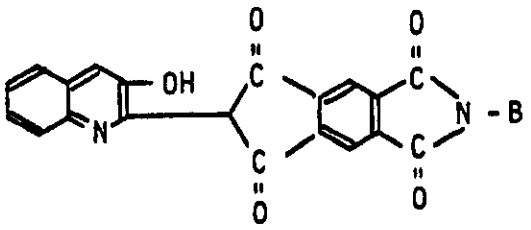
(V),



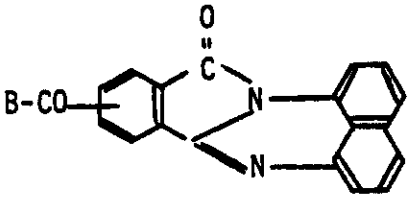
(VI),



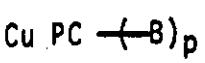
(VII),



(VIII),



(IX) oder

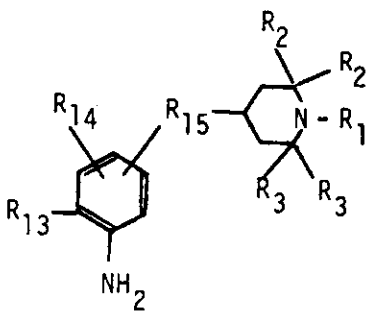


(X),

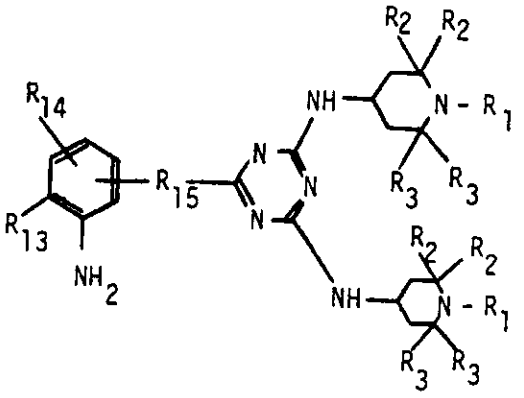
worin B eine Gruppe der Formel III a oder III b (oben),
CuPC ein gegebenenfalls halogenierter Kupfer-Phthalocyaninrest
und p eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten und der Ring A bis zu zwei Substituenten (wie oben angegeben) tragen kann.

Die Herstellung der Piperidylgruppen (der Formel III a und/oder III b) enthaltenden Pigmente erfolgt auf eine dem Fachmann geläufige Weise, meist durch Amidbildung (Bildung einer Amid-Brücke), Esterbildung oder durch Bildung eines Imins, Ketons oder Aethers. Dabei wird z.B. bei Azopigmenten die Vereinigung der Gruppe der Formel III a und/oder III b mit der Diazo- oder Kupplungskomponente vorzugsweise vor dem Diazotieren und Kuppein vorgenommen.

Geeignete Amine für Diazokomponenten, die eine Gruppe der Formel B (= Formel III a oder III b) enthalten, entsprechen z.B. den Formeln p und r



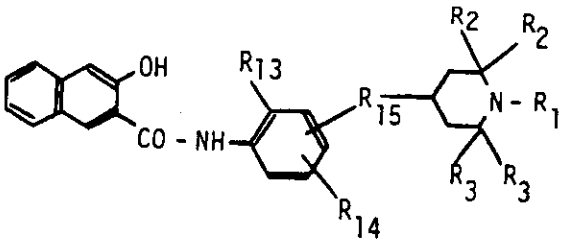
(p)



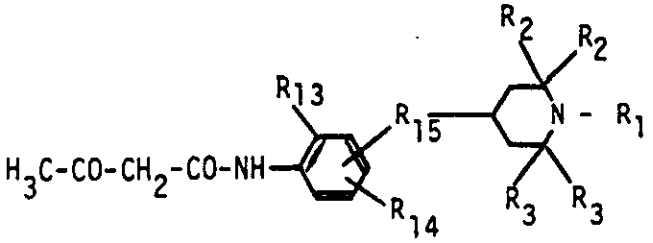
(r),

worin R_1, R_2 und R_3 die obengenannten Bedeutungen besitzen,
R_{13} Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-3}-Alkoxycarbonyl,
R_{14} Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Chlor und
R_{15} eine Gruppe der Formel -CO-NH-, CO-O- oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
bedeuten.

Diese Verbindungen p und r können auch z.B. mit 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure(-chlorid) oder mit Diketen zu Kupplungskomponenten des Typus

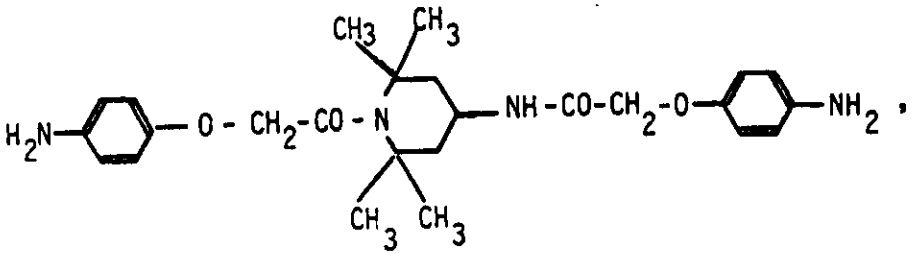


bzw.



umgesetzt werden.

Ein sehr interessantes, für die Herstellung von Disazofarbstoffen brauchbares Diamin entspricht der Formel



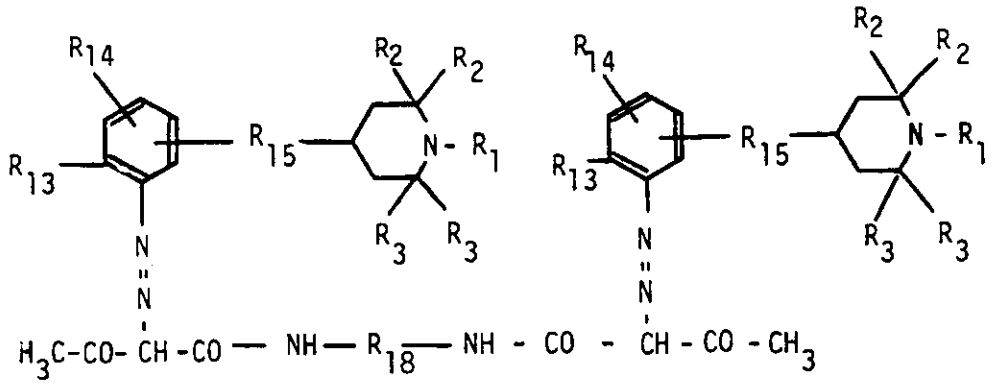
es wird hergestellt durch Umsetzen von 2,2,6,6 – Tetramethyl – 4 – amino – piperidin mit Chloressigsäure – chlorid, das Umsetzungsprodukt wird mit para – Nitrophenol kondensiert und schliesslich (z.B. mit Fe/C_2H_5OH) zum Diamin reduziert.

Wenn auch aus preislichen Gründen Verbindungen (der Formeln I und II) in denen R_1 Wasserstoff ist, vielfach bevorzugt sind, zeigen die Verbindungen, in denen R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Acyl ist, oft bessere Stabilisator – Wirkung. Solche Verbindungen erhält man zum Beispiel aus 2,2,6,6 – Tetramethyl – 4 – (3' – nitro – 4' – chlorbenzoylamino) – piperidin, das mit KNCO/HCl umgesetzt, die 1 – Carbonamid – Verbindung, mit Acetylchlorid die 1 – Acetyl – Verbindung, mit Chlorameisensäure – methyle – ster diel – Methoxy – carbonyl – Verbindung, mit Oxalsäuredichlorid die Struktur der Formel

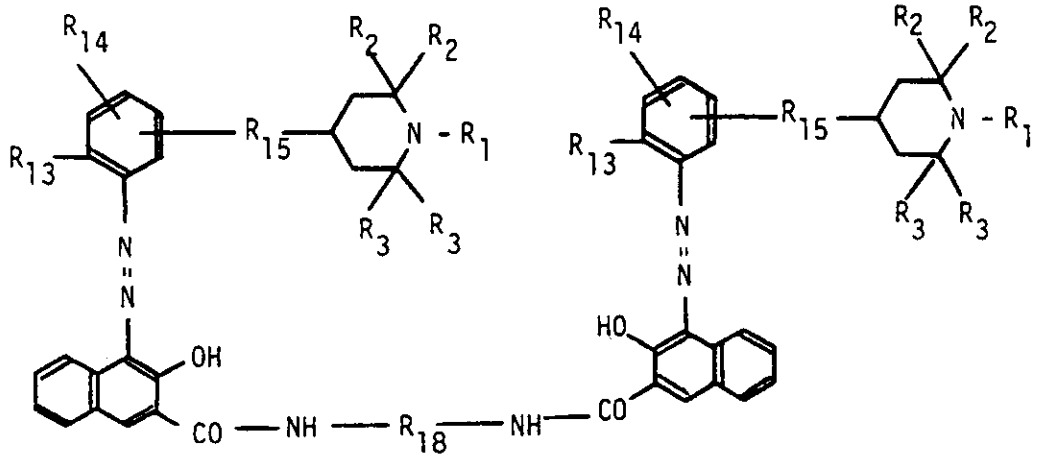
>N – CO – CO – N<

und durch Umsetzung mit $ClCH_2CH_2OH$ 1 – β – Hydroxyäthyl – 2,2,6,6 – tetramethyl – 4 – (3' – nitro – 4' – chlorbenzoylamino)) – piperidin. Nach Reduktion der 3' – Nitrogruppe erhält man leicht das entsprechende, diazotierbare Amin, dieses kann aber auch (wie schon oben beschrieben z.B. mit 2 – Hydroxynaphthalin – 3 – carbonsäure oder mit Diketen) zu Kupplungskomponenten umgesetzt werden.

Bevorzugte neue Pigmente entsprechen den Formeln XII und XIII



(XII),



(XIII),

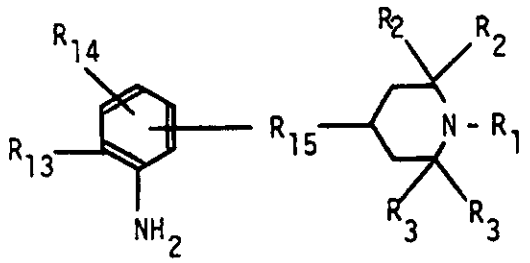
worin (in beiden Formeln)

alle R_1	Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3	unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13}	unabhängig vonenander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15}	eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18}	ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclisch-aromatisches Brückenglied bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten in den Formeln XII und XIII (jeweils unabhängig von den übrigen Substituenten)

alle R_1	Wasserstoff,
alle R_2 und R_3	Methyl,
alle R_{13}	Chlor, Methyl, Methoxy oder C_{1-2}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14}	Wasserstoff, Chlor oder C_{1-2}-Alkoxycarbonyl, insbesondere Wasserstoff,
alle R_{15}	eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$ oder $-SO_2-NH-$, insbesondere $-CO-NH-$ und
R_{18}	gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy tragendes 1,4-Phenylen oder 4,4'-Diphenylen, oder unsubstituiertes 1,4- oder 1,5-Naphthylen.

Die Pigmente der Formeln XII und XIII können 1. durch Kuppeln zweier Mol eines diazotierten Amins oder eines Gemisches solcher Amine, der Formel p'

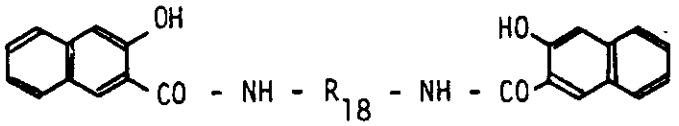


(p)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel XIV

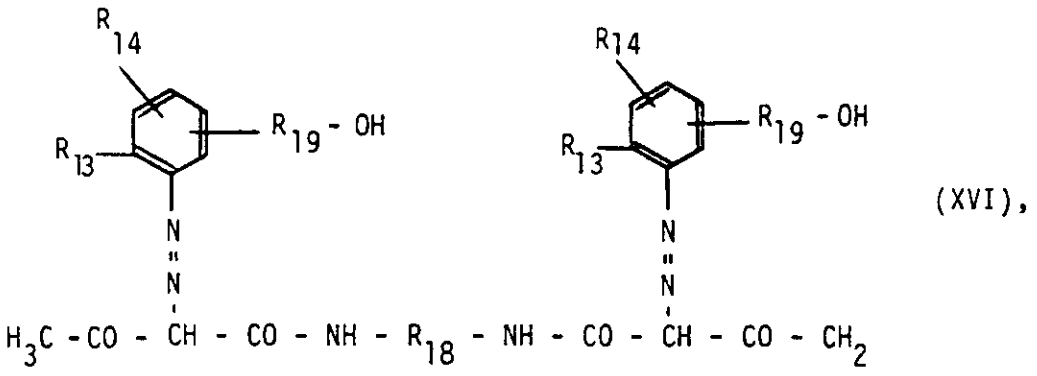
$$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3 \quad (XIV)$$

bzw. (für Pigmente der Formel XIII) mit einem Mol einer Verbindung der Formel XV

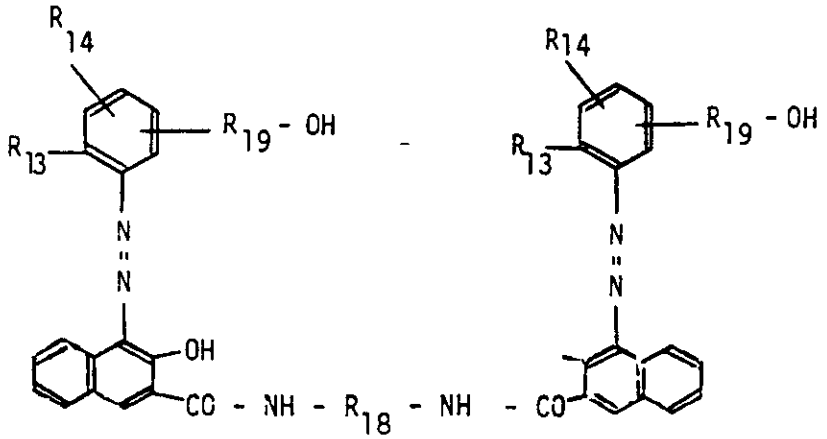


(XV),

oder 2. durch Kondensation eines Mol einer Disazodicarbon- oder Disazodisulfonsäureverbindung der Formel XVI oder XVII

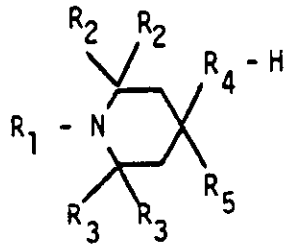


(XVI),



(XVII),

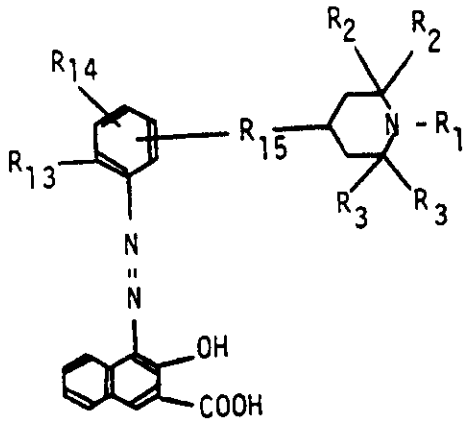
worin in beiden Formeln R_{19} eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe bedeutet, bzw. eines funktionellen Säurederivats, vorzugsweise dem Säurechlorid dieser Verbindungen, mit 2 Mol einer 4-Amino- oder 4-Hydroxypiperidinverbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke und
R_5 Wasserstoff bedeuten,
hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel XIII erhält man auch durch Kondensation zweier Mol einer Azocarbonsäureverbindung der Formel XVIII



(XVIII)

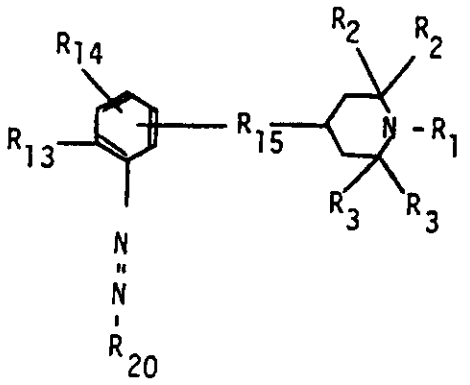
oder eines funktionellen Säurederivats, vorzugsweise dem Säurechlorid dieser Verbindung, mit einem Mol eines Diamins der Formel XIX

$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX).

Diazotieren und Kuppeln finden anlog zu den bekannten, ähnlichen Synthesen statt. Die Kondensationsreaktionen finden vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem, Alkylbenzol (Toluol, Xylol etc.) einem Halogenbenzol (vorzugsweise ortho-Dichlorbenzol) oder einem anderen höhersiedenden Kohlenwasserstoff, bei Temperaturen zwischen 80 °C und 150 °C statt.

Die Verbindungen der Formeln XIV, XV, XVI, XVII, XIX und III'a sind bekannt, die Verbindungen p' und XVIII lassen sich analog zu bekannten Methoden (Kondensation) aus bekannten Zwischenprodukten leicht herstellen (siehe auch Beispiel 1).

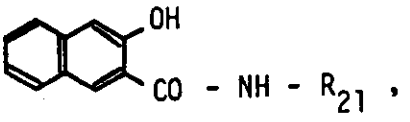
Weitere bevorzugte neue Pigmente entsprechen der Formel XX



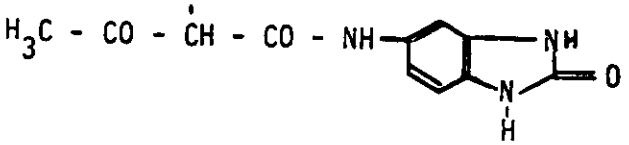
(XX),

worin R_1,R_2,R_3,R_{13},R_{14} und R_{15} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

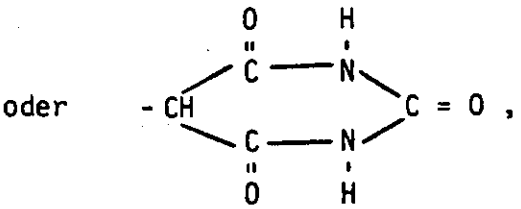
R_{20} eine Gruppe der Formel



,



oder



oder

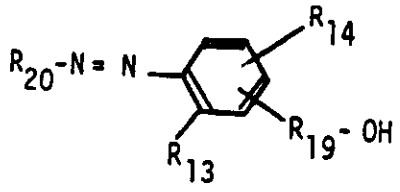
,

und R_{21} Benzimidazolonyl-5 oder gegebenenfalls bis zu drei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy oder eine Benzoylaminogruppe tragendes Phenyl bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt (in Analogie zu den oben beschriebenen Methoden) entweder durch Kuppeln eines Mol eines diazotierten Amins der Formel p mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXI

R_{20} - H (XXI)

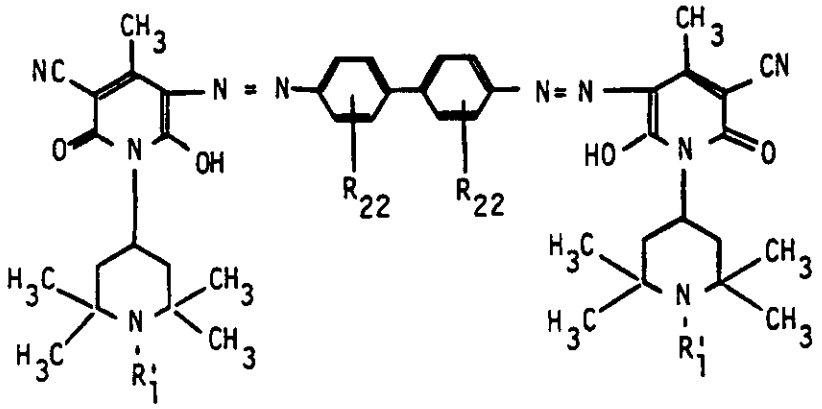
oder durch Kondensation eines Mol einer Monoazocarbon- oder -sulfonsäure (beziehungsweise eines funktionellen Derivats einer solchen Säure, vorzugsweise des Säurechlorids) der Formel XXII



(XXII)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel III'a (oben).

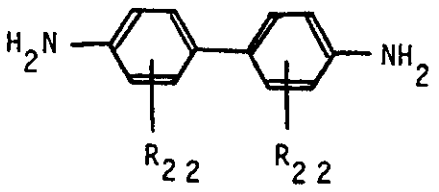
Weitere bevorzugte Pigmente entsprechen der Formel XXIII



(XXIII),

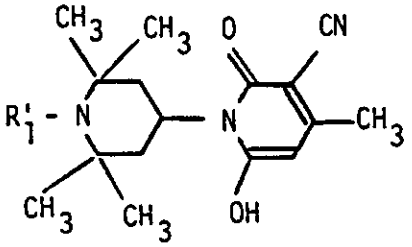
worin die beiden R_1' Wasserstoff oder C_{1-2}-Alkylcarbonyl, insbesondere Wasserstoff und die beiden R_{22} Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy, insbesondere Chlor bedeuten.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII erfolgt durch Kuppeln eines Mol eines tetrazotierten Diamins der Formel XXIV



(XXIV)

mit zwei Mol einer Verbindung der Formel XXV

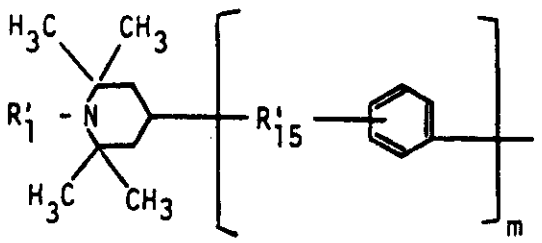


(XXV),

was in Analogie zu bekannten, ähnlichen Verfahren erfolgt.

Die Verbindung der Formel XXV kann auf eine dem Fachmann geläufige Weise leicht hergestellt werden, z.B. durch Kondensation von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin mit Cyanessigsäuremethylester und Acetessigsäureäthylester und gegebenenfalls anschliessende Acylierung (gemäss der Bedeutung von R'_1) oder Acetoacetylierung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin mit Diketen und Cyclisierung zum Pyridon mit Cyanessigsäuremethylester.

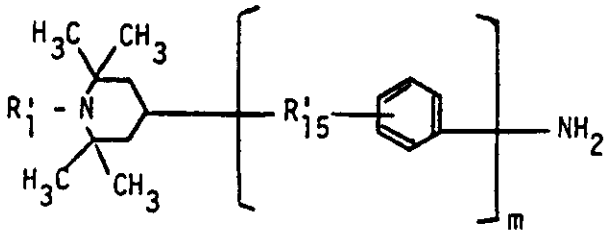
Weitere wertvolle Pigmente entsprechen der Formel IV,
worin B jeweils eine Gruppe der Formel



(XXVI),

R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl,
R'_{15} eine Gruppe der Formel $-NH-$, $-NH-CO-$ oder $-NH-SO_2-$ (die Aminogruppe an den Piperidylrest gebunden)
und m 0 oder 1 bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt durch Kondensation eines Mol 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure, oder eines funktionellen Derivats dieser Verbindung, vorzugsweise dem Dianhydrid, mit 2 Mol einer Verbindung der Formel XXVII

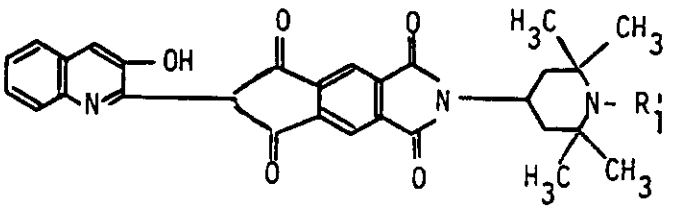


(XXVII)

Diese Kondensation wird in Analogie zu den bekannten Herstellungsmethoden von Perylentetracarbonsäurediimiden durchgeführt (siehe auch Beispiel 4).

Auch die Herstellung der Verbindungen der Formel XXVII erfolgt auf eine dem Fachmann geläufige Weise.

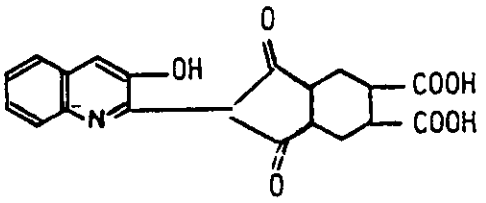
Weitere interessante Pigmente entsprechen der Formel XXVIII



(XXVIII),

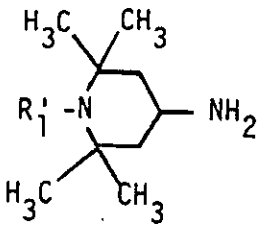
worin R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl, vorzugsweise Wasserstoff ist.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt durch Kondensation eines Mol einer Verbindung der Formel XXIX



(XXIX)

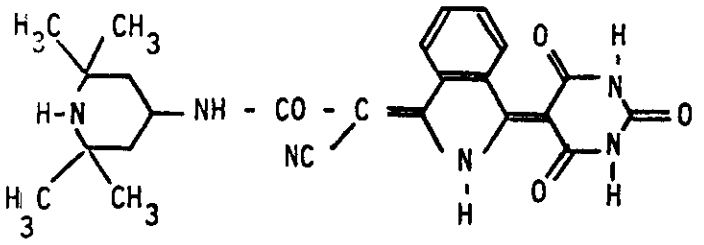
oder eines funktionellen Säurederivats, vorzugsweise des Anhydrids dieser Dicarbonsäure, mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXX



(XXX)

Die Chinophthalonverbindung der Formel XXIX und die Verbindungen der Formel XXX sind bekannt, die Kondensationsreaktion erfolgt analog zu bekannten Methoden zur Herstellung ähnlicher Imide (siehe auch Beispiel 5).

Ein weiteres interessantes Pigment entspricht der Formel XXXI



(XXXI),

es wird hergestellt durch Kondensation eines Mol Phthalimid mit 1 Mol 2,2,6,6-Tetramethyl-4-cyanacetylaminopiperidin und 1 Mol Barbitursäure. Die Bedingungen dieser Reaktion sind im Beispiel 3 beschrieben.

Die Anwendung der neuen Pigmente erfolgt auf übliche Weise. Die Lichtechtheit der so gefärbten Kunststoffe ist ausgezeichnet. Speziell ist die Reissfestigkeit von Polypropylenfasern, die mit den erfindungsgemässen Pigmenten gefärbt wurden, nach der Belichtung besser als bei einer Färbung mit herkömmlichen Pigmenten.

Oft erhält man bessere applikatorische Eigenschaften der Pigmente, wenn man nach der Herstellung der Pigmente den trockenen oder feuchten Filterkuchen in einer sodaalkalischen, wässrigen Lösung bei 100 °C rührt, danach das Pigment abfiltriert, neutral wäscht und trocknet.

Von Vorteil kann es auch sein, die Pigmente vor ihrer Applikation in einem hochsiedenden Lösungsmittel (in dem die Pigmente selbst nicht gelöst werden) zur Reinigung auszukochen. Als bevorzugtes Lösungsmittel für diesen Zweck kann z.B. Dimethylformamid verwendet werden.

In der JP-A-59147054 sind Dispersionsfarbstoffe, die im Molekül eine 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidylgruppe enthalten, beschrieben. Gemäss den Angaben in diesem Dokument werden mit diesen Dispersionsfarbstoffen aus wässrigem Milieu, in dem sie fein verteilt sind, oder aus einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel, hydrophobe Fasern aus synthetischen oder halbsynthetischen Materialien bei Temperaturen über 105 °C gefärbt.

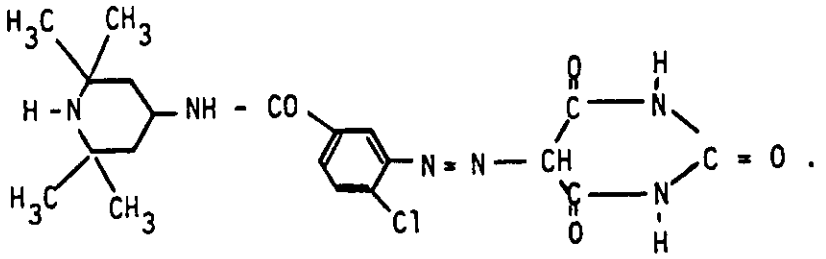
Die anmeldungsgemässen Verbindungen sind in Wasser und anderen üblichen Lösungsmitteln unlösliche Pigmente, die wie andere Pigmente appliziert werden und in den mit ihnen gefärbten Kunststoffen und Lacken nicht nur selbst höchsten Echtheits-Anforderungen entsprechen, sondern auch diese Kunststoffe gegen die zerstörende Wirkung von Licht und anderen atmosphärischen Einflüssen schützen.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Unter Volumenteilen ist das Volumen gleicher Gewichtsteile Wasser zu verstehen.

BEISPIEL 1

61,9 Teile 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamid werden 1 Stunde in 100 Teilen Wasser und 105 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 75 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 100 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 51 Volumenteilen 4-N-wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weiter gerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

25,6 Teile Barbitursäure werden in 100 Teilen Wasser und 20 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumhydroxidlösung gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 100 Teilen Wasser und 21 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene gelbe Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen, bei 80° getrocknet und gemahlen. Man erhält so das Pigment der Formel

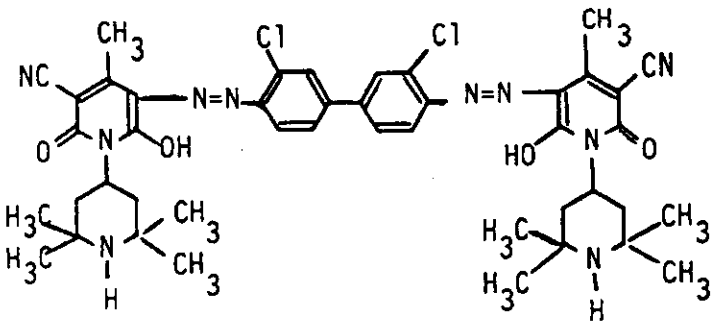


das Polypropylen in gelben Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt, wobei der gefärbte Kunststoff auch zu Fasern mit sehr guter Reissfestigkeit verarbeitet werden kann.

BEISPIEL 2

25,3 Teile 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-1,1'-diphenyl werden 1 Stunde bei Raumtemperatur in 60 Teilen Wasser und 60 Teilen konzentrierter Salzsäure gerührt, dann durch Anlegen eines Eisbades und Einstreuen von 100 Teilen Eis auf 0 bis +5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 51 Volumenteilen 4-normaler, wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde bei 0 bis +5° weitergerührt. Die erhaltene Diazolösung wird schliesslich klarfiltriert.

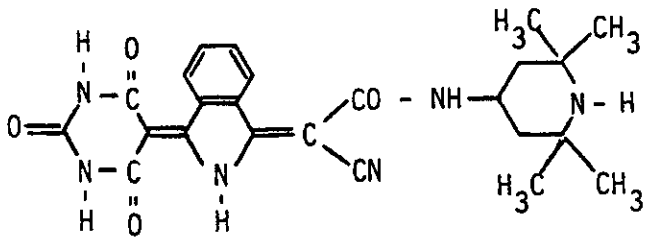
57,8 Teile 1-(2',2',6',6'-Tetramethylpiperidinyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyridon(6) werden in 200 Volumenteilen Wasser und 25 Volumenteilen 30-prozentiger wässriger Natriumhydroxidlösung gelöst und durch langsames Einbringen in eine Mischung aus 100 Teilen Eis, 100 Volumenteilen Wasser und 25 Volumenteilen Eisessig wieder ausgefällt. Die Suspension wird bei 0 bis +5° unter Rühren im Verlaufe von 20 bis 30 Minuten mit der oben beschriebenen Diazolösung versetzt. Die entstandene rote Suspension des Pigmentes nachstehender Formel



wird noch 3 Stunden bei 0 bis +5° und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Man erhält 83,6 Teile des Pigmentes obiger Formel, das Polypropylen in roten Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt, wobei der gefärbte Kunststoff auch zu Fasern mit sehr guter Reissfestigkeit verarbeitet werden kann.

BEISPIEL 3

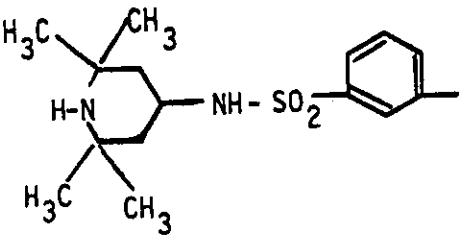
Man löst 1,2 Teile Natrium-Metall in 80 Teilen Methanol. Zu der auf 20° gekühlten Lösung werden 12,8 Teile Phthalodinitril gegeben. Die Suspension wird 1 1/2 Stunden bei 20-25° gerührt. Dann fügt man 23,5 Teile 4-Cyanacetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zu und lässt 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von 3 Teilen konz. Essigsäure filtriert man die ausgeschiedene goldgelbe Zwischenverbindung ab, wäscht sie mit Methanol und Wasser und trocknet sie im Vakuum bei 60°.
17,5 Teile, dieser Zwischenverbindung werden in 100 Teilen Dimethylformamid aufgerührt und mit 6,4 Teilen Barbitursäure versetzt. Schon bei Raumtemperatur bildet sich rasch ein gelber Farbstoff. Nach 16-stündigem Rühren bei 20-25° erwärmt man noch für eine Stunde auf 80° und versetzt mit 3 Teilen konz. Essigsäure. Das entstandene Pigment der Formel



wird bei 20° abfiltriert, mit Dimethylformamid und kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.
Nach entsprechender Mahlung des Pigments gibt dieses in Kunststoffen und Lacken sehr schöne gelbe Färbungen mit ausgezeichneten Echtheiten. Das als Ausgangsmaterial dienende 4-Cyanoacetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin erhält man durch Umsetzung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Cyanessigsäureäthylester ohne Lösungsmittel bei 90° in schönen farblosen Kristallen vom Smp. 150-152°.

BEISPIEL 4

4,8 Teile Zinkacetatdihydrat, 6,5 Teile Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 14,3 Teile 3-Aminobenzolsulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamidwerden in 120 Teilen Chinolin unter einem schwachen Stickstoffatom auf 220° erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit enthält eine Probe, gekocht in verdünnter Sodalösung, keine freie Perylentetracarbonsäure mehr. Nach Abkühlung auf 100° wird abfiltriert, der Rückstand mit Chinolin, Methanol und Wasser gewaschen. Der feuchte Presskuchen wird in 100 Teilen 2 %iger wässriger Sodalösung auf 95° erhitzt, filtriert, neutral gewaschen, getrocknet und gemahlen. Man erhält 9 Teile eines bordeauxfarbenen Pigments der Formel IV, worin B jeweils eine Gruppe der Formel



ist,
mit ausgezeichneten Eigenschaften in Kunststoffen.

3 - Aminobenzolsulfonsäure - 2',2',6',6', - tetramethylpiperidinylamid wird hergestellt durch Sulfochlorierung und Amidierung von Nitrobenzol und anschliessende Sulfid - Reduktion. Man erhält ein weisses Pulver vom Smp. 244 - 245°.

BEISPIEL 5

65,4 Teile Pyromellitsäuredianhydrid und 61 Teile 3 - Hydroxy - 2 - methyl - chinolin - 4 - carbonsäure werden in 1000 Teilen Nitrobenzol im Verlaufe 1 Stunde unten Abdestillieren des Reaktionswassers auf 205° (Rückfluss) erhitzt und 3 1/2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dann wird auf 10° abgekühlt, nach 1 Stunde Rühren bei dieser Temperatur filtriert, mit Toluol und Aethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 93 Teile dunkelbraunes Chinophthalon - Zwischenprodukt.

90 Teile des Chinophthalon - Zwischenprodukts werden mit 900 Teilen 1 - Methyl - 2 - pyrrolidon 1 Stunde homogen gerührt, bevor bei ca. 25° 42 Teile 4 - Amino - 2,2,6,6 - tetramethylpiperidin zugegeben werden. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 35° an. Nach Abklingen der Exothermie wird im Verlauf von 1 Stunde auf 120° geheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dann wird unter Abdestillieren des Reaktionswassers 15 Stunden auf Rückfluss gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit wenig 1 - Methyl - 2 - pyrrolidon und Alkohol gewaschen, und getrocknet. Man erhält 81 Teile eines bronzefarbenen, kristallinen Produkts der Formel XXVIII, worin R'_1 Wasserstoff ist.

Das durch Aceton - Salzmahlung konfektionierte Pigment färbt Polypropylen in braunen Tönen mit sehr guten Echtheiten.

BEISPIEL 6

61,9 Teile 3 - Amino - 4 - chlor - benzoesäure - 2',2',6',6' - tetramethyl - piperidinylamid werden 1 Stunde in 100 Teilen Wasser und 105 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 75 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 100 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 51 Volumenteilen 4 - N - wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weiter gerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

29,0 Teile 1,4 - Bis - acetoacetylamino - 2 - methylbenzol werden in 100 Teilen Wasser und 20 Volumenteilen 30 - prozentiger Natriumhydroxidlösung gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 100 Teilen Wasser und 21 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene gelbe Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen, bei 80° getrocknet und gemahlen. Man erhält so das Pigment der Formel XII, worin R_1 = Wasserstoff, alle R_2 und R_3 Methyl, R_{13} = Chlor, R_{14} = H, R_{15} = -NHCO- und R_{18} = 2 - Methyl - 1,4 - Phenylen bedeuten, das Polypropylen in gelben Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt, wobei der gefärbte Kunststoff auch zu Fasern mit sehr guter Reissfestigkeit verarbeitet werden kann.

BEISPIEL 7

33,45 Teile des Kupplungsproduktes aus 2 Mol diazotierter 3 - Amino - 4 - chlor - benzoesäure und 1 Mol 1,4 - Bis - acetoacetylamino - 2,5 - dimethyl - benzol werden in 300 Volumenteilen ortho - Dichlorbenzol und 1 Volumenteil Dimethylformamid verrührt, auf 100° erhitzt, mit 10 Volumenteilen Thionylchlorid sehr langsam versetzt und 2 Stunden bei ca. 100° gerührt, wobei sich die Suspension verdickt. Der Ueber -

schuss an Thionylchlorid wird, zusammen mit etwa 20 Volumenteilen ortho-Dichlorbenzol bei 70 bis 80° unter Vakuum (20-30 mm Hg) abdestilliert. Zur verbleibenden Mischung fügt man eine Lösung von 15,5 Teilen 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 80 Vol.Teilen ortho-Dichlorbenzol, rührt 2 Stunden bei 120° und weitere 2 Stunden bei 150°, kühlt auf 80 bis 100°, filtriert die rotstichig-gelbe Pigmentsuspension, wäscht mit ebenso heissem ortho-Dichlorbenzol bis das Filtrat farblos ist, verdrängt (nach Abkühlen) das ortho-Dichlorbenzol mit Methanol, wäscht dieses mit Wasser aus und trocknet das Pigment.

Die in diesen Beispielen und den Beispielen der Tabelle 1 angewandten Amide des 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidins werden wie folgt hergestellt:

4-(4'-Chlor-3'-aminobenzoyl)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Eine Lösung von 55,2 Teilen 3-Nitro-4-chlorbenzoylchlorid in 200 Volumenteilen Toluol werden bei Raumtempetatur zu einem gut gerührten Gemisch von 100 Volumenteilen Toluol, 41 Teilen 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin, 1 Teil Tetrabutylammoniumbromid und 120 Volumenteilen 30 %iger Natriumhyroxidlösung getropft.

Man rührt das Gemisch über Nacht und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Waschen mit Toluol und n-Hexan wird das Nutschgut auf dem Filter trockengesaugt und zur Entfernung von anorganischen Salzen in 1000 Volumenteilen Wasser aufgerührt. Nach erneuter Filtration und Trocknen erhält man 74 Teile 4(4'-Chlor-3'-nitrobenzoyl)amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin vom Smp. 166-168°.

Zur Ueberführung in das Amin werden 68 Teile dieser Nitroverbindung allmählich in ein siedendes Gemisch von 600 Volumenteilen Aethanol 94%, 80 Teilen Eisenpulver und 16 Teilen 30 %iger Salzsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Sieden ist die Reduktion beendet. Nach Zusatz von 14 Teilen Natriumcarbonat wird die Lösung nochmals vom ausgeschiedenen Eisenoxid abfiltriert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen im Vakuum das 4-(3'-Amino-4'-chlorbenzol)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

4-(3'-Amino-4'-chlorbenzoyl)amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-acetylpiperidin

68 Teile 4-(3'-Nitro-4'-chlorbenzoyl)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin werden in 250 Teilen Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach Zusatz von 21 Teilen Triäthylamin wird die Suspension zuerst 16 Stunden bei Raumtemperatur, dann 3 Stunden bei 100-110° gerührt. Zur vollständigen Ausfällung des Acetylderivats wird der Ansatz auf 1500 Volumenteile kaltes Wasser ausgetragen und solange bei Raumtempertur gerührt, bis alles überschüssiges Essigsäureanhydrid verseift ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 72 Teile 4-(3'-Nitro-4'-chlorbenzoyl)-amino-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin vom Smp. 198-200°.

Die Reduktion mit Eisen im wässrigen Alkohol erfolgt genau gleich wie bei der unacetylierten Verbindung beschrieben. Man erhält das 4-(3'-Amino-4'-chlorbenzoyl)-amino-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin vom Smp. 233-234° in sehr guter Ausbeute.

BEISPIEL 8

76,0 Teile 4-Amino-2,5-dichlorbenzolsulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamid werden 1 Stunde in 100 Teilen Wasser und 105 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 75 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 100 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 51 Volumenteilen 4-N-wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weitergerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

29,0 Teile 1,4-Bis-acetoacetylamino-2-methylbenzol werden in 100 Teilen Wasser und 20 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumhydroxidlösung gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 100 Teilen Wasser und 21 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene gelbe Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen, bei 80° getrocknet und gemahlen. Man erhält so das Pigment der Formel XII, worin R_{13} und R_{14} Chlor, R_{15} = $-SO_2NH-$, R_{18} = Methyl-1,4-phenylen, R_1 = H und alle R_2 und R_3 Methyl sind, das Polypropylen in gelben Tönen mit sehr guten Echtheiten färbt, wobei der gefärbte Kunststoff auch zu Fasern mit sehr guter Reissfestigkeit verarbeitet werden kann.

BEISPIEL 9

38,0 Teile 4-Amino-2,5-dichlor-benzolsulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamid werden 1 Stunde in 50 Teilen Wasser und 50 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 30 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 50 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 26 Volumenteilen 4-N-wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weitergerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

18,8 Teile 2-Hydroxy-3-naphthalincarbonsäure werden in 10 Teilen Wasser von 50° und 15 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumhydroxidlösung gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 100 Teilen Wasser und 15 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene rote Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen und bei 80° getrocknet. Man erhält so die Azocarbonsäure der Formel XVIII, worin R_1 = H, alle R_2 und R_3 Methyl, R_{13} und R_{14} (in 5-Stellung zur Azobrücke) Chlor und R_{15} $-SO_2-NH-$ bedeuten.

57,9 Teile der Azocarbonsäure vorstehender Formel werden mit 300 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol angerührt. Zwecks Entwässerung destilliert man bei 70-80° unter Vakuum ca. 30 Volumenteile 1,2-Dichlorbenzol/Wasser ab. Sodann kühlt man auf 60°, setzt 1 Volumenteil Dimethylformamid und 10,2 Volumenteile Thionylchlorid zu und rührt 3 Stunden bei 100 bis 110°, wobei unter Entweichen von SO_2 und HCl die Azocarbonsäure in das entsprechende Säurechlorid übergeht. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei 70-80° unter Vakuum, zusammen mit 30 Volumenteilen 1,2-Dichlobenzol, abdestilliert.

Zur Säurechloridsuspension setzt man jetzt eine 100° heisse Lösung von 8,9 Teilen 1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol, gelöst in 150 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol zu. Die entstehende rote Pigmentsuspension wird während 2 Stunden bei 120° und 2 Stunden bei 150° gerührt, schliesslich bei 100° filtriert, mit 400 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol von 100°, nach Abkühlung auf Raumtemperatur noch mit 500 Volumenteilen Methanol und 500 Volumenteilen Wasser gewaschen.

Dann wird der Filterkuchen getrocknet und gemahlen. Man erhält 59,8 Teile eines roten Pigments, das sich besonders gut zum Massefärben von Polypropylenspinnfasern eignet, da die Reissfestigkeit der damit gefärbten Fasern während der Belichtung geringere Einbussen erleidet,als wenn man diese mit anderen, handelsüblichen Rotpigmenten einfärbt.

BEISPIEL 10

31 Teile 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-2',2,,6',6'-tetramethyl-piperidinylamid werden 1 Stunde in 50 Teilen Wasser und 50 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 30 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 50 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 26 Volumenteile 4-N-wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weitergerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

18,8 Teile 2-Hydroxy-3-naphthalincarbonsäure werden in 100 Teilen Wasser von 50° und 15 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumhydroxidlösung gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 100 Teilen Wasser und 15 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene rote Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen und bei 80° getrocknet. Man erhält so die Azocarbonsäure der Formel XVIII, worin R_1 = H, alle R_2 und R_3 Methyl, R_{13} = Chlor, R_{14} = H und R_{15} = $-CO-NH-$ bedeuten.

53,4 Teile der Azocarbonsäure vorstehender Formel werden mit 300 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol angerührt. Zwecks Entwässerung destilliert man bei 70 bis 80° unter Vakuum ca. 30 Volumenteile 1,2-Dichlorbenzol/Wasser ab. Sodann kühlt man auf 60°, setzt 1 Volumenteil Dimethylformamid und 10,2 Volumenteile Thionylchlorid zu und rührt 3 Stunden bei 100 bis 110°, wobei unter Entweichen von SO_2 und HCl die Azocarbonsäure in das entsprechende Säurechlorid übergeht. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei 70-80° unter Vakuum, zusammen mit 30 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol, abdestilliert.

Zur Säurechloridlösung setzt man jetzt eine 100° heisse Lösung von 8,9 Teilen 1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol, gelöst in 150 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol zu. Die entstehende rote Pigmentsuspension

wird während 2 Stunden bei 120° und 2 Stunden bei 150° gerührt, schliesslich bei 100° filtriert, mit 400 Volumenteilen 1,2-Dichlorbenzol von 100°, nach Abkühlung auf Raumtemperatur noch mit 500 Volumenteilen Methanol und 500 Volumenteilen Wasser gewaschen. Dann wird der Filterkuchen getrocknet und gemahlen. Man erhält 56,7 Teile eines roten Pigmentes, das sich besonders gut zum Massefärben von Polypropylenspinnfasern eignet, da die Reissfestigkeit der damit gefärbten Fasern während der Belichtung geringere Einbussen erleidet als wenn man diese mit anderen, handelsüblichen Rotpigmenten einfärbt.

BEISPIEL 11

Das gemäss Beispiel 10 erhaltene Pigment kann man auch auf folgende Weise herstellen:
31 Teile 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamid werden 1 Stunde in 50 Teilen Wasser und 50 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, mit 30 Teilen konz. Salzsäure versetzt, eine weitere Stunde gerührt, dann durch Anlegen eines Eiswasserbades und Einstreuen von 50 Teilen Eis auf 0 bis 5° gekühlt, im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten unter Rühren mit 26 Volumenteilen 4-N-wässriger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Stunde unter Kühlung auf Temperaturen unter 5° weitergerührt. Die erhaltene Diazoniumchloridlösung wird schliesslich klarfiltriert.

25,9 Teile 1,4-Bis-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamino)-2,5-dichlorbenzol werden in 200 Teilen Wasser und 20 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumhydroxidlösung bei 80° gelöst, durch langsames Einbringen in eine Mischung von 200 Teilen Wasser und 21 Teilen Eisessig wieder ausgefällt, die Suspension auf 0 bis 5° gekühlt und im Verlaufe von ca. 25 Minuten unter Rühren mit der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die entstandene rote Suspension wird 3 Stunden unter weiterer Kühlung, 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser salz- und säurefrei gewaschen, bei 80° getrocknet und gemahlen. Man erhält so das rote Pigment der gleichen chemischen Konstitution wie in Beispiel 10, welches in diesem Falle zwecks Verbesserung seiner echtheits- und anwendungstechnischen Eigenschaften in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid oder 1,2-Dichlorbenzol, bei höherer Temperatur, z.B. 80° bis Siedetemperatur, nachbehandelt wird.

BEISPIEL 12

Eine dritte Herstellungsmöglichkeit für das gemäss Beispiel 10 und 11 hergestellte Pigment besteht darin, dass man 3-Amino-4-chlorbenzoesäure diazotiert und auf die hier oben angegebene Weise auf 1,4-Bis-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamino)-2,5-dichlorbenzol kuppelt. Die entstehende Disazodicarbonsäure wird isoliert, getrocknet, in einem organischen Lösungsmittel (z.B. 1,2-Dichlorbenzol) bei 80-120° mit säurechloridbildenden Mitteln (z-B. Thionylchlorid) in das Dichlorid umgewandelt und dieses ohne Isolierung mit 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperdin bei Temperaturen zwischen 80 und 150° kondensiert. Das entstandene rote Pigment wird abfiltriert, mit heissem 1,2-Dichlorbenzol und nach Abkühlen mit Methanol gewaschen und getrocknet. Es besitzt die gleich guten echtheits- und anwendungstechnischen Eigenschaften wie die nach den beiden anderen Varianten hergestellten Pigmentmuster der gleichen chemischen Konstitution.

Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Pigmente werden analog zu den Angaben des Beispiels 4 hergestellt, sie entsprechen der Formel IV.

Tabelle 1

Bsp. No.	B	Nuance in Polypropylen
13	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4	rot
14	4-[1'-Acetyl-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-(4')-aminocarbonyl]-phenyl	do.
15	4-[2',2',6',6'-Tetramethylpiperidyl-(4')-aminocarbony]-phenyl	rotbraun
16	4-[1'-Acetyl-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-(4')-amino]-phenyl	rotviolett

Die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Pigmente werden in Analogie zu den Angaben im Beispiel 7 hergestellt, sie entsprechen der Formel XII, wobei alle R_2 und R_3 Methyl; in den Beispielen 17 bis 38 ist R_{14} Wasserstoff; in den Beispielen 39 bis 48 ist R_{14} Chlor, in para-Stellung zu R_{13}; in den Beispielen 17 bis 35 sind alle R_{15}' Aminocarbonyl, in den Beispielen 36 bis 48 Aminosulfonyl (Aminogruppe an den Piperidylrest gebunden) bedeuten.

Die Piperidylaminocarbonylgruppe ist in den Beispielen 17 bis 38 in para-Stellung, in den Beispielen 39 bis 48 in meta-Stellung zu R_{13} gebunden.

Tabelle 2

Bsp. No.	R_1	R_{13}	R_{18}	Nuance d.Ausfärb. in Polypropylen
17	H	Cl	1,4-Phenylen	gelb
18	H	Cl	2-Chlor-1,4-phenylen	do.
19	H	Cl	2,5-Dichlor-1,4-phenylen	do.
20	H	Cl	2-Methoxy-1,4-phenylen	do.
21	H	Cl	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	rotstichig-gelb
22	H	Cl	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen	gelb
23	H	Cl	3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylen	do.
24	H	CH_3	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
25	H	$-OCH_3$	do.	do.
26	H	$-COOCH_3$	1,4-Phenylen	do.
27	H	do.	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
28	H	do.	2-Methyl-5-chlor-1,4-phenylen	do.
29	H	$-COOC_2H_5$	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
30	$-COCH_3$	Cl	1,4-Phenylen	do.
31	do.	Cl	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
32	do.	Cl	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen	do.
33	do.	$-COOCH_3$	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
34	do.	do.	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen	do.
35	do.	do.	1,4-Phenylen	do.
36	H	Cl	do.	do.
37	H	Cl	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	do.
38	H	Cl	2-Chlor-5-methyl-1,4-phenylen	do.
39	H	Cl	do.	do.
40	H	Cl	1,4-Phenylen	do.
41	H	Cl	2-Chlor-1,4-phenylen	do.
42	H	Cl	2,5-Dichlor-1,4-phenylen	do.
43	H	Cl	2-Methoxy-1,4-phenylen	do.
44	H	Cl	2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen	rotstichig-gelb
45	H	Cl	2,5-Dimethyl-1,4-phenylen	gelb
46	H	Cl	3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylen	do.
47	H	Cl	1,5-Naphthylen	do.
48	H	Cl	1,4-Naphthylen	do.

Die Pigmente der folgenden Tabelle 3 werden in Analogie Zu den Angaben im Beispiel 9 hergestellt.

Tabelle 3

Bsp. No.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente	Kondensations-amine	Nuance
49	3-Amino-4-chlor-benzol-sulfonsäure-2',2',6',-6'-tetramethylpiperidi-nyl-amid	2-Hydroxy-3-naphthoe-säure	1,4-Diamino-benzol	gelb-stichig-rot
50	do.	do.	1,4-Diamino-2--chlorbenzol	rot
51	do.	do.	1,4-Diamino-2--chlor-5-methyl-benzol	rot
52	do.	do.	1,4-Diamino-2--methoxy-benzol	rot-braun
53	do.	do.	3,3'-Dichlor--benzidin	rot
54	do.	do.	1,4-Diamino-2,5--dichlorbenzol	rot
55	4-Amino-2,5-dichlorbenzol--sulfonsäure-2',2',6',6'--tetramethylpiperidinylamid	do.	1,4-Diamino-benzol	gelb-stichig-rot
56	do.	do.	1,4-Diamino-2-chlorbenzol	blau-stichig-rot
57	do.	do.	3,3'-Dichlor-benzidin	rot
58	do.	do.	1,5-Diamino-naphthalin	braun
59	do.	do.	1,4-Diamino-2-methyl-5-chlor-benzol	rot
60	4-Amino-2,6-dichlorbenzol--sulfonsäure-2',2',6',6'--tetramethylpiperidinylamid	do.	1,4-Diaminobenzol	do.
61	do.	do.	1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol	do.

Bsp. No.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente	Kondensations-amine	Nuance
62	4-Amino-2,6-dichlorbenzol-sulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamid	2-Hydroxy-3-naphthoesäure	3,3'-Dichlor-benzidin	rot
63	do.	do.	1,5-Diamino-naphthalin	braun
64	2-Amino-4,5-dichlorbenzol-sulfosäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamid	do.	1,4-Diamino-benzol	rot
65	do.	do.	1,4-Diamino-2,5--dichlorbenzol	do.
66	do.	do.	3,3'-Dichlor-benzidin	do.
67	do.	do.	1,5-Diamino-naphthalin	braun

Die Pigmente der folgenden Tabelle 4 werden in Analogie zu den Angaben im Beispiel 10, 11 oder 12 hergestellt.

Tabelle 4

Bsp. No.	Diazo-komponente	Kupplungs-komponente	Kondensations-amine	Nuance
68	3-Amino-4-chlor-benzoesäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinyl-amid	2-Hydroxy-3-naphthoesäure	1,4-Diamino-benzol	gelbst.-rot
69	do.	do.	1,4-Diamino-2--chlorbenzol	rot
70	do.	do.	1,4-Diamino-2--chlor-5-methyl-benzol	rot
71	do.-	do.	1,4-Diamino-2--methoxy-benzol	rot-braun
72	do.	do.	3,3'-Dichlor-benzidin	rot
73	3-Amino-4-carbo-methoxy-benzoesäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamid	do.	1,4-Diaminobezol	gelbst. rot
74	do.	do.	1,4-Diamino-2-	blaust.-
75	do.	do.	chlorbenzol 1,4-Diamino-2,5-	rot
76	do.	do.	-dichlorbenzol 3,3'-Dichlor-	rot
77	do.	do.	-benzidin 1,5-Diamino-	do.
			naphthalin	braun

Analog zum ersten Teil des Beispiels 10 werden die Monoazopigmente der folgenden Tabelle 5 hergestellt.

Tabelle 5

Bsp. No.	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Nuance in Polypropylen
78	3-Amino-4-chlor-benzoesäure--2',2',6',6'-tetramethyl--piperidylamid	2-Hydroxy-3-naphthoesäure--(4'-benzoylamino)-phenyl--amid	rot
79	do.	5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoyl-amino)-benzimidazolon	braun
80	do.	5-Acetoacetylaminobenzimidazolon	gelb
81	3-Amino-4-methoxycarbonyl-benzoesäure-2',2',6',6'-tetra--methylpiperidylamid	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-(4'--benzoylamino)-phenylamid	rot
82	do.	5-(2'-Hydroxy-3'-naphthoyl--amino)-benzimidazolon	braun
83	do.	5-Acetoacetylamino-benzimidazolon	gelb
84	4-Aminobenzoesäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidylamid	2-Hydroxy-3-naphthoesäure--2'-methoxy-phenylamid	gelbst.-rot
85	do.	2-Hydroxy-3-naphthoesäure-2'--äthoxyphenylamid	scharlach
86	do.	2-Hydroxy-3-naphthoesäure--phenylamid	rot

ANWENDUNGSBEISPIEL

990 Teile handelsübliches UV-stabilisiertes Polypropylen (Spinnfasertype) werden mit 10 Teilen des gemäss Beispiel 7 hergestellten Pigmentes nach der "Dry-Colouring"-Methode während 10 Minuten bei Raumtemperatur gemischt und anschliessend extrudiert. Aus diesem Compound werden Fasern mit einem Titer von 15 dtex gesponnen.

An diesen Fasern werden die Reissfestigkeiten nach Belichtungsintervallen von 200, 400, 600 und 800 Stunden im Vergleich zur Nullprobe (nicht belichtete, gefärbte Faser) gemessen. Die 400 Stunden belichteten Fasern weisen gegenüber den unbelichteten Fasern noch eine Reissfestigkeit von 57 % auf.

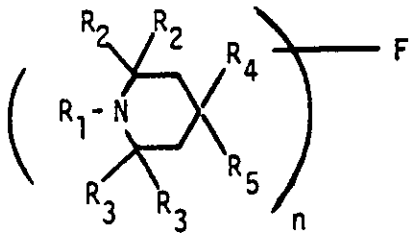
Zum Vergleich wurde dasselbe Polypropylen mit dem Pigment gemäss Beispiel 2 der DE-AS 11 50 165 (unter denselben Bedingungen) gefärbt und zu Fasern versponnen, die 400 Stunden belichteten Fasern dieser Art weisen gegenüber der Nullprobe nur mehr eine Reissfestigkeit von 20 % auf.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, CH, LI, DE, FR, GB, IT, NL, SE

1. Pigmentfarbstoffe, die im Molekül eine oder mehrere 2,2,6,6 - Tetraalkylpiperidylgruppen enthalten.

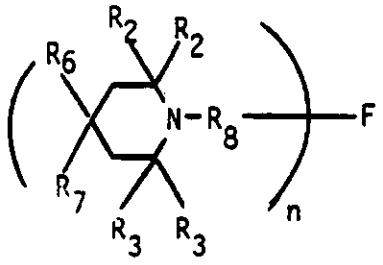
2. Die Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 1, der Formel I



(I),

worin R_1	Wasserstoff, C_{1-8} - Alkyl, C_{3-10} - Alkenyl, Phenyl, Phenyl - C_{1-4} - alkyl oder Acyl,
die beiden R_2 und die beiden R_3	unabhängig voneinander C_{1-5} - Alkyl oder die beiden R_2 und/oder die beiden R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
R_4	die direkte Bindung oder ein Brückenglied, das gegebenenfalls zusammen mit R_5 einen iso - oder heterocyclischen Ring bildet,
R_5	Wasserstoff, C_{1-2} - Alkyl oder zusammen mit R_4 die zur Bildung eines iso - oder heterocyclischen Ringsystems nötigen Atomgruppen,
F	den Rest eines Pigmentfarbstoffs und
n	1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

3. Die Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 1, der Formel II

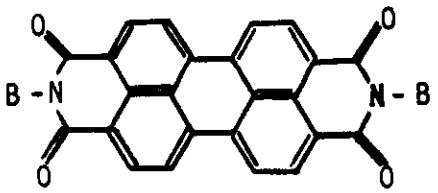


(II),

worin die beiden R_2 und die beiden R_3	unabhängig voneinander C_{1-5} - Alkyl oder die beiden R_2 und/oder die beiden R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)-_5$,
R_6	Wasserstoff oder gegebenenfalls weiter substituiertes Hydroxy oder Amino oder mit R_7 ein iso - oder heterocyclisches Ringsystem,
R_7	Wasserstoff, C_{1-2} - Alkyl oder zusammen mit R_6 die zur Bildung eines iso - oder heterocyclischen Ringsystems nötigen Atomgruppen,
R_8	die direkte Bindung oder ein Brückenglied,
F	den Rest eines Pigmentfarbstoffs und
n	1, 2 oder 3 bedeuten.

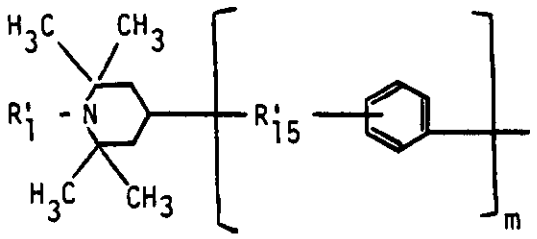
4. Die Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 2 oder 3, worin F der Rest eines Azo - oder Disazofarbstoffs ist.

5. Die Pigmentfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 2, der Formel IV



(IV),

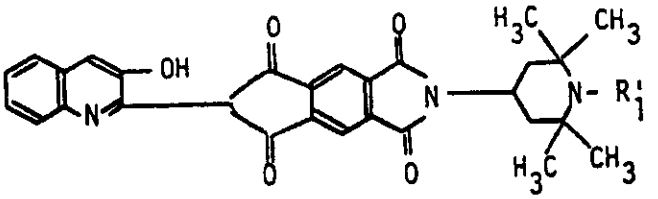
worin B jeweils eine Gruppe der Formel XXVI



(XXVI),

R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl,
R'_{15} eine Gruppe der Formel $-NH-$, $-NH-CO-$ oder $-NH-SO_2-$ (die Aminogruppe an den Piperidylrest gebunden)
und m 0 oder 1 bedeuten.

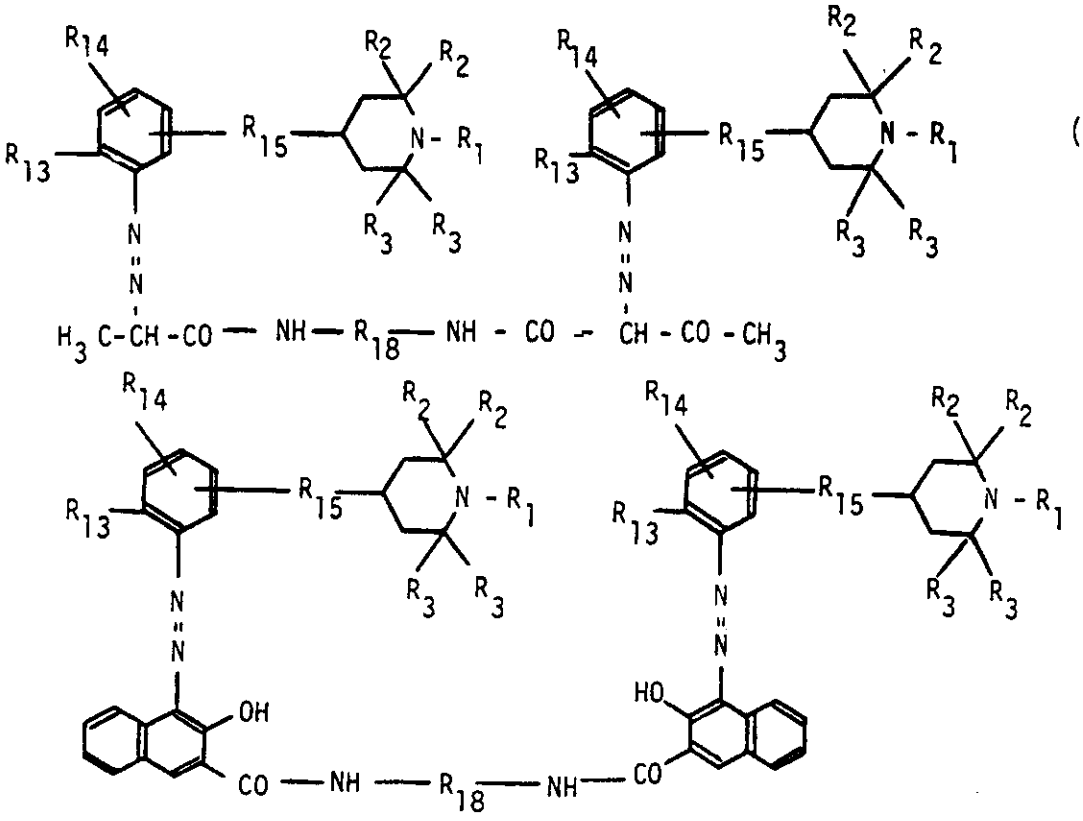
6. Die Pigmentfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 2, der Formel XXVIII



(XXVIII),

worin R_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl, vorzugsweise Wasserstoff ist.

7. Die Disazopigmente gemäss einem der Ansprüche 1 bis 2 der Formel XII oder XIII

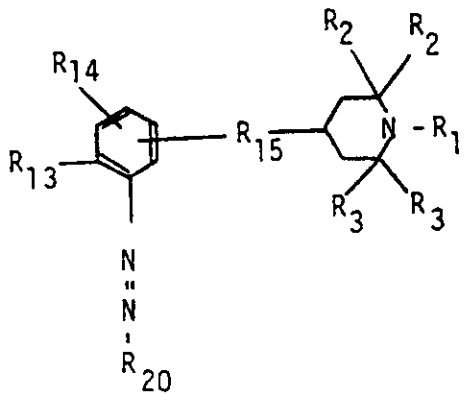


(XII),

worin (in beiden Formeln)

alle R_1	Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3	unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15}	eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18}	ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclisch-aromatisches Brükkenglied bedeuten.

8. Die Monoazopigmente gemäss einem der Ansprüche 1 bis 2, der Formel XX



(XX),

worin R_1 Wasserstoff oder Acyl,

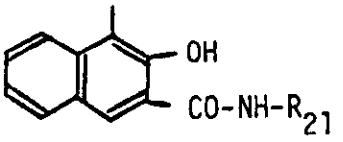
alle R_2 und alle R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,

alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl

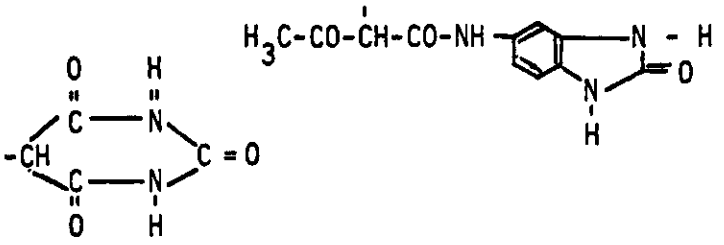
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,

R_{15} eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)

und R_{20} eine Gruppe der Formel

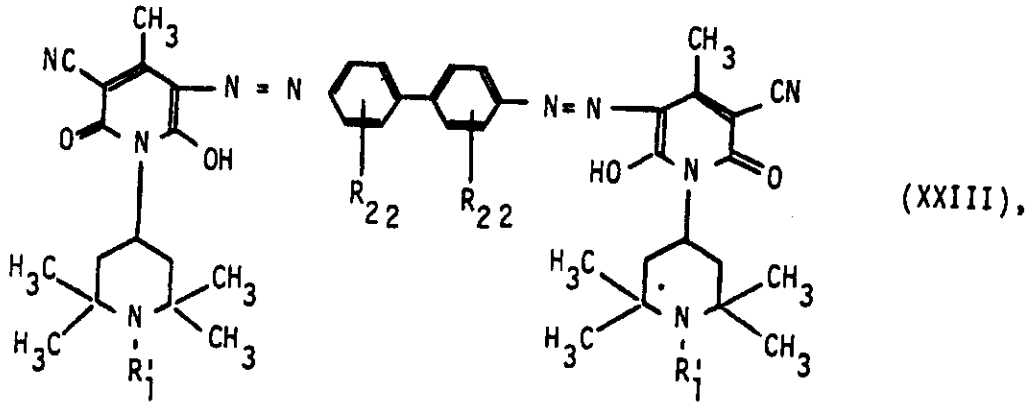


,



und R_{21} Benzimidazolonyl-5 oder gegebenenfalls bis zu drei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy oder eine Benzoylaminogruppe tragendes Phenyl bedeuten.

9. Die Disazopigmente der Formel XXIII

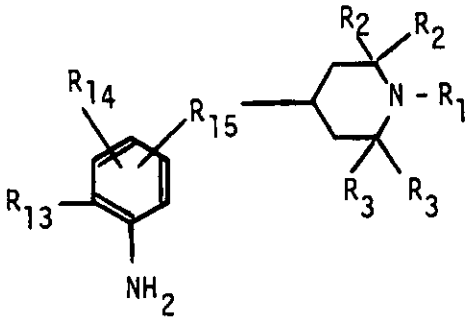


(XXIII),

worin die beiden R'_1 Wasserstoff oder C_{1-2}-Alkylcarbonyl, insbesondere Wasserstoff und die beiden R_{22} Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy, insbesondere Chlor bedeuten.

10. Die Verwendung der Pigmentfarbstoffe gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche zum Färben von Kunststoffmassen und Lacken.

11. Die Verbindungen der Formel p



(p),

worin R_1, Wasserstoff, C_{1-8}-Alkyl, C_{3-10}-Alkenyl, Phenyl, Phenyl-C_{1-4}-alkyl oder Acyl,

die beiden R_2 und die beiden R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder die beiden R_2 und/oder die beiden R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,

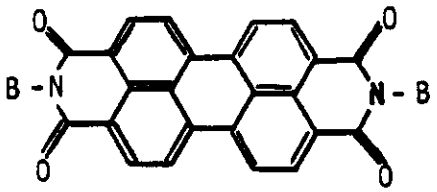
R_{13} Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,

R_{14} Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Chlor

und R_{15} eine Gruppe der Formel -CO-NH-, -CO-O- oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)

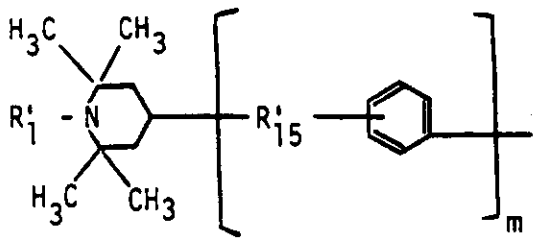
bedeuten.

12. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffe der Formel IV



(IV),

worin B jeweils eine Gruppe der Formel XXVI

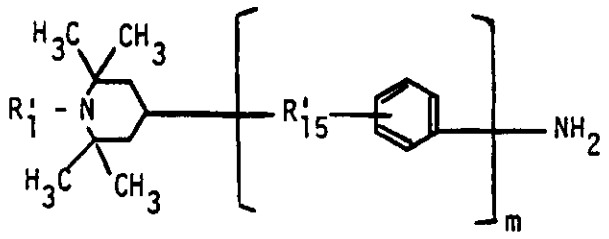


(XXVI),

R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl,

R'_{15} eine Gruppe der Formel NH-, -NH-CO- oder $-NH-SO_2$ (die Aminogruppe an den Piperidylrest gebunden)

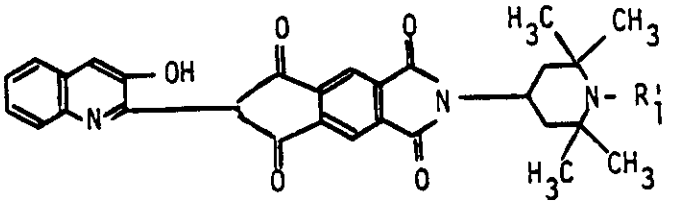
und m 0 oder 1 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol 3,4,9,10-Perilentetracarbonsäure, oder eines ihrer funktionellen Säurederivate, mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



(XXVII)

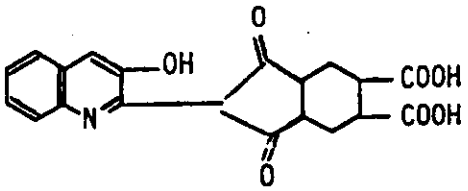
kondensiert.

13. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffe der Formel XXVIII



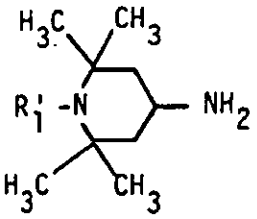
(XXVIII),

worin R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Verbindung der Formel XXIX



(XXIX),

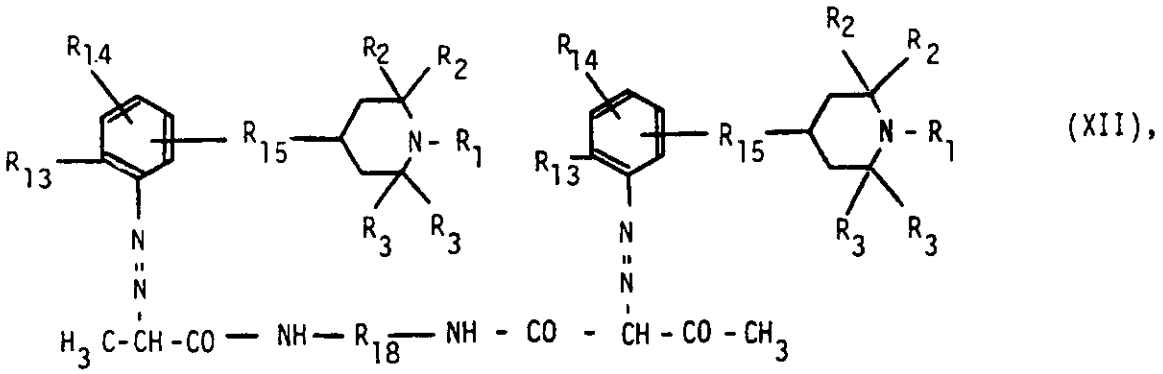
oder eines ihrer funktionellen Säurederivate, vorzugsweise des Anhydrids dieser Dicarbonsäure, mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXX



(XXX)

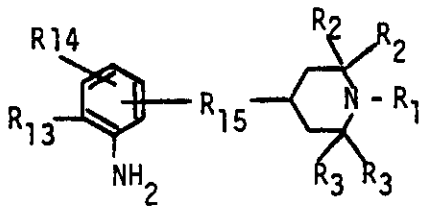
kondensiert.

14. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XII



(XII),

worin alle R_1 Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15} eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18} ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclischaromatisches Brükkenglied bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol eines diazotierten Amins oder eines Gemisches solcher Amine, der Formel p



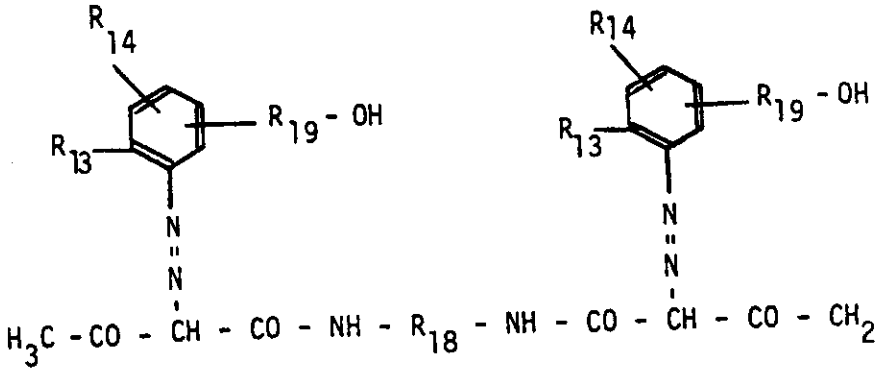
(p)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel XIV

$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ (XIV)

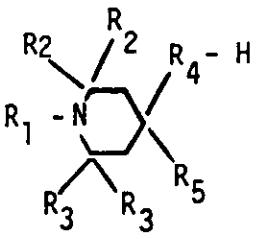
kuppelt.

15. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XII, gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Disazodicarbon- oder Disazodisulfonsäureverbindung der Formel XVI



(XVI),

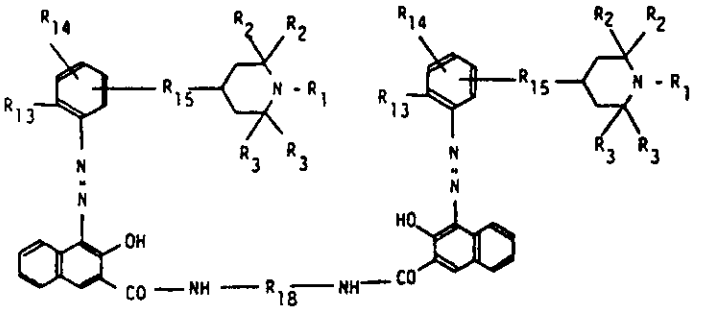
worin R_{19} eine Carbonyl oder Sulfonylgruppe bedeutet, mit 2 Mol einer 4-Amino- oder 4-Hydroxyverbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke und
R_5 Wasserstoff bedeuten, kondensiert.

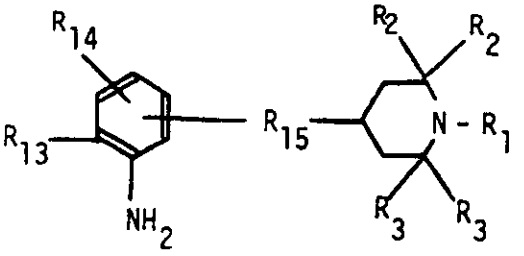
16. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII



(XIII),

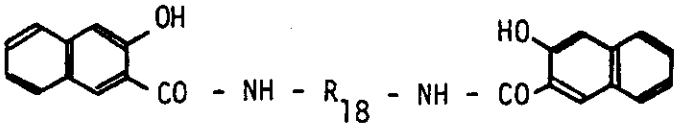
worin alle R_1 Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15} eine Gruppe der Formel -CO-NH-, -CO-O- oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18} ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclisch aromatisches Brückenglied bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel p



(p)

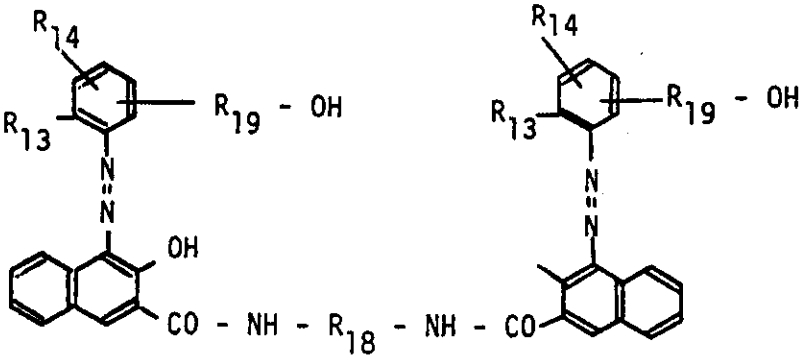
mit 1 Mol einer Verbindung der Formel XV



(XV)

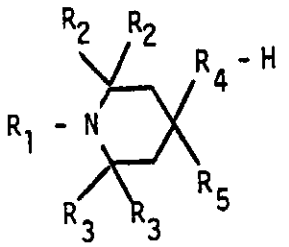
kuppelt.

17. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII, gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Disazodicarbon- oder Disazodisulfonsäure der Formel XVII



(XVII),

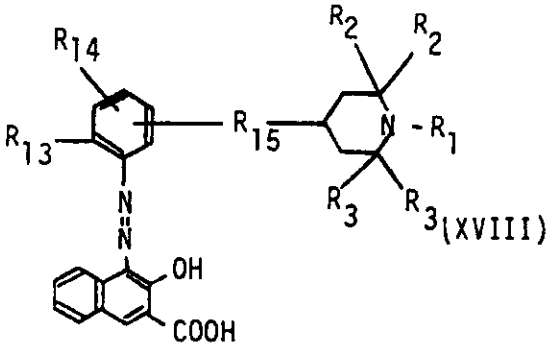
worin R_{19} eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe bedeutet, mit 2 Mol einer 4-Amino- oder 4-Hydroxypiperidinverbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke
und R_5 Wasserstoff bedeuten,
kondensiert.

18. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII, gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol einer Azocarbonsäureverbindung der Formel XVIII



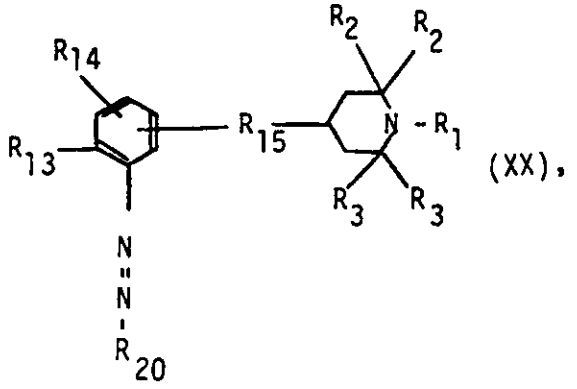
(XVIII)

oder eines funktionellen Säurederivats, vorzugsweise dem Säurechlorid dieser Verbindung, mit einem Mol eines Diamins der Formel XIX

$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX)

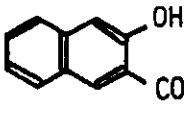
kondensiert.

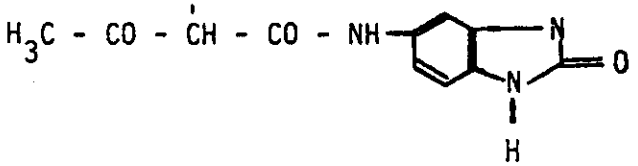
19. Verfahren zur Herstellung der Monoazopigmente der Formel XX



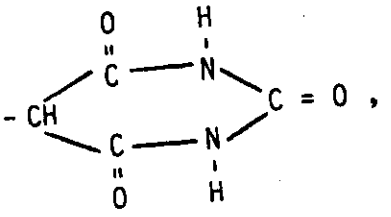
(XX),

worin R_1 Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15} eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom, am den Piperidylrest gebunden
und R_{20} eine Gruppe der Formel



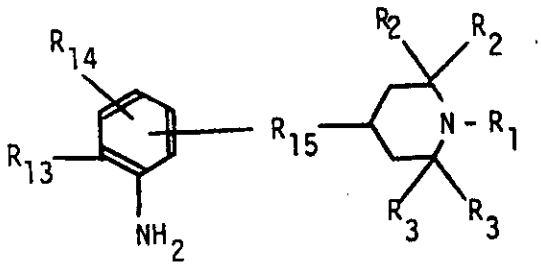


oder



und R_{21} Benzimidazolonyl-5 oder gegebenenfalls bis zu drei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy oder eine Benzoylaminogruppe tragendes Phenyl

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol eines diazotierten Amins der Formel p



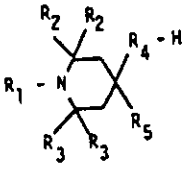
(p)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXI

R_{20} – H (XXI)

kuppelt.

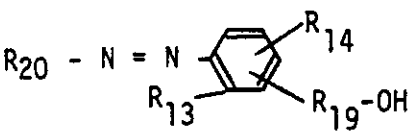
20. Verfahren zur Herstellung der Monoazopigmente der Formel XX gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine –NH– oder –O–Brücke und
R_5 Wasserstoff bedeuten,

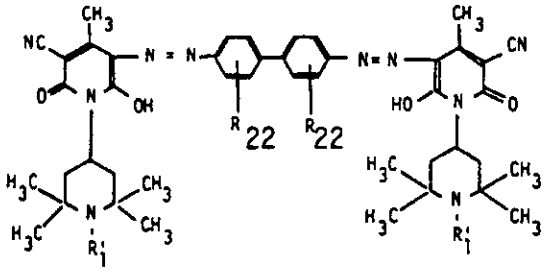
mit 1 Mol einer Verbindung der Formel XXII



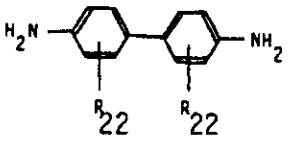
(XXII)

kondensiert.

21. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XXIII

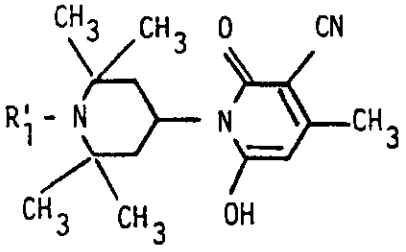


worin die beiden R'_1 Wasserstoff oder C_{1-2}-Alkylcarbonyl, insbesondere Wasserstoff und die beiden R_{22} Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines tetrazotierten Diamins der Formel XXIV



(XXIV)

mit zwei Mol einer Verbindung der Formel XXV



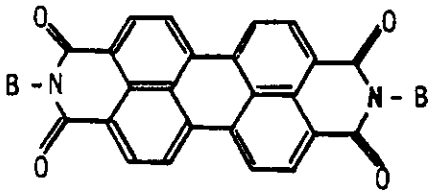
(XXV),

kuppelt.

22. Verfahren zum Färben von Kunststoffmassen und Lacken, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere Pigmentfarbstoffe verwendet, die im Molekül eine oder mehrere in 2- und 6-Stellung je zwei Substituenten tragende Piperidylgruppen enthalten.

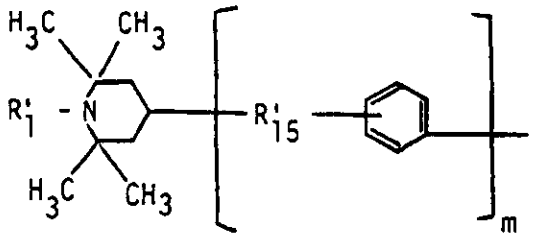
Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, ES

1. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffe der Formel IV



(IV),

worin B jeweils eine Gruppe der Formel XXVI

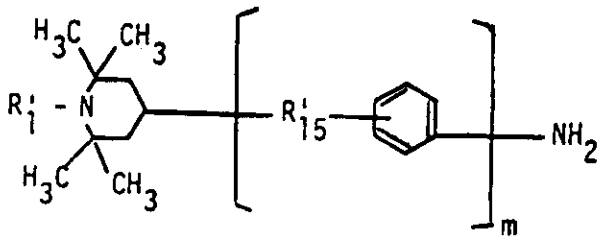


(XXVI),

R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl,

R'_{15} eine Gruppe der Formel NH–, –NH–CO– oder –NH–SO_2 (die Aminogruppe an den Piperidylrest gebunden)

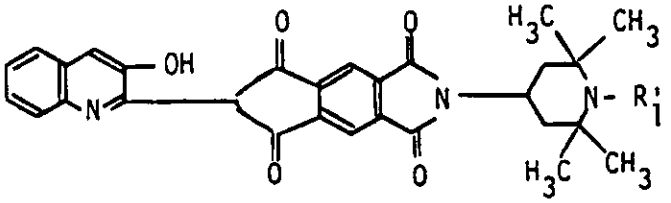
und m 0 oder 1 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol 3,4,9,10–Perilentetracarbonsäure, oder eines ihrer funktionellen Säurederivate, mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



(XXVII)

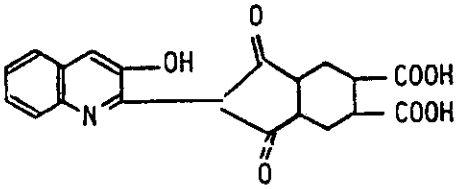
kondensiert.

2. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffe der Formel XXVIII



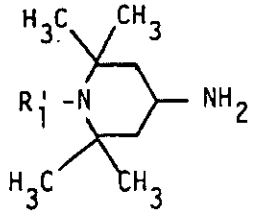
(XXVIII),

worin R'_1 Wasserstoff, Acetyl oder Propionyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Verbindung der Formel XXIX



(XXIX),

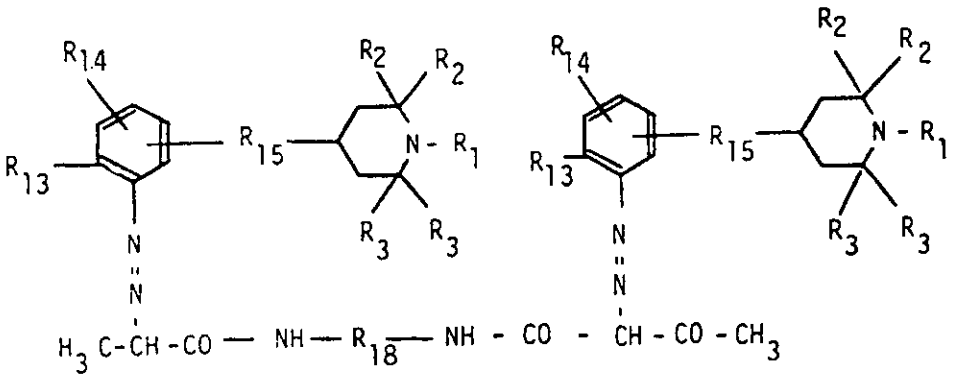
oder eines ihrer funktionellen Säurederivate, vorzugsweise des Anhydrids dieser Dicarbonsäure, mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXX



(XXX)

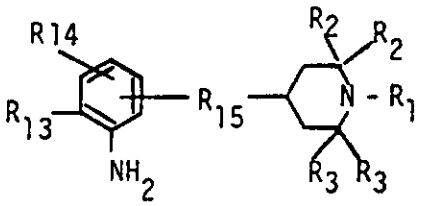
kondensiert.

3. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XII



(XII),

worin alle R_1 Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15} eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18} ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclischaromatisches Brükkenglied bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol eines diazotierten Amins oder eines Gemisches solcher Amine, der Formel p



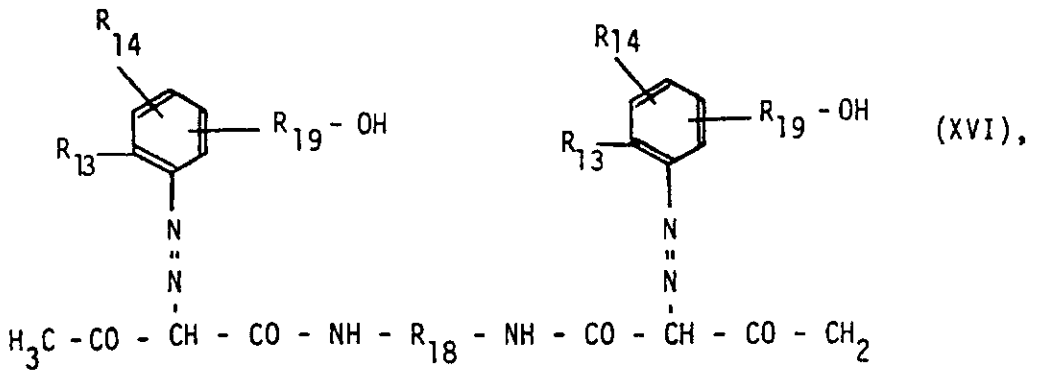
(p)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel XIV

$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ - (XIV)

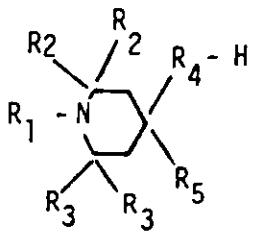
kuppelt.

4. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XII, gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Disazodicarbon- oder Disazodisulfonsäureverbindung der Formel XVI



(XVI),

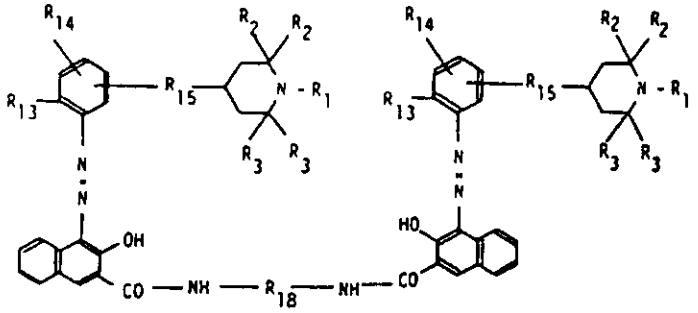
worin R_{19} eine Carbonyl oder Sulfonylgruppe bedeutet, mit 2 Mol einer 4-Amino- oder 4-Hydroxyverbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke und
R_5 Wasserstoff bedeuten, kondensiert.

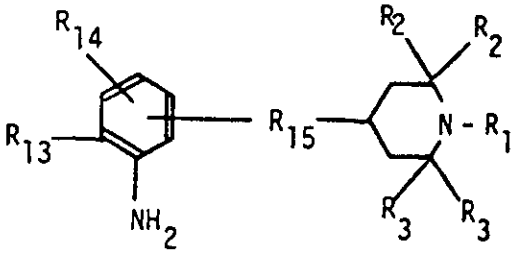
5. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII



(XIII),

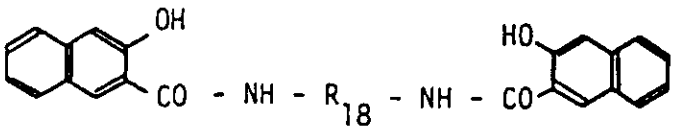
worin alle R_1 Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15} eine Gruppe der Formel -CO-NH-, -CO-O- oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom an den Piperidylrest gebunden)
und R_{18} ein benzolisches, naphthalinisches oder heterocyclisch aromatisches Brückenglied bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel p



(p)

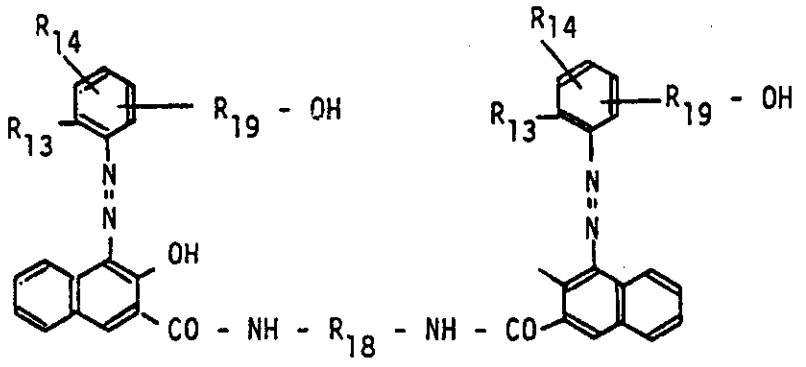
mit 1 Mol einer Verbindung der Formel XV



(XV)

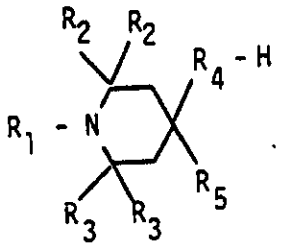
kuppelt.

6. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII, gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol einer Disazodicarbon- oder Disazodisulfonsäure der Formel XVII



(XVII),

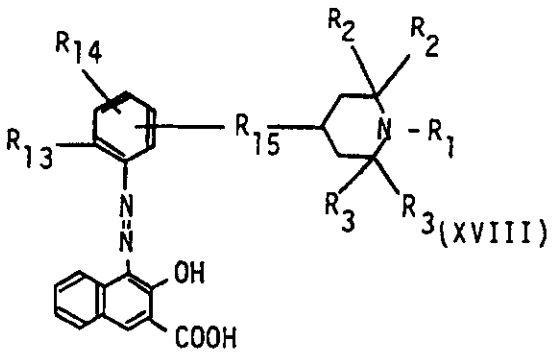
worin R_{19} eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe bedeutet, mit 2 Mol einer 4-Amino- oder 4-Hydroxypiperidinverbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke
und R_5 Wasserstoff bedeuten,
kondensiert.

7. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XIII, gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol einer Azocarbonsäureverbindung der Formel XVIII



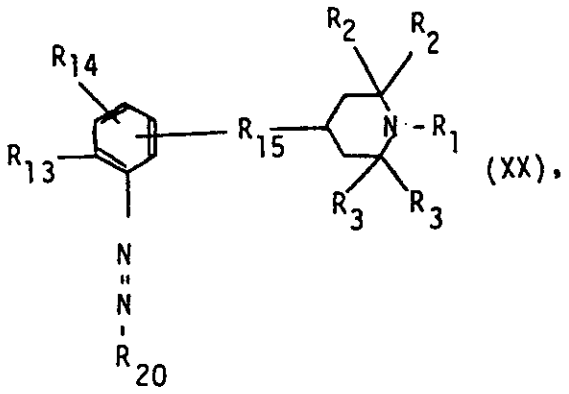
(XVIII)

oder eines funktionellen Säurederivats, vorzugsweise dem Säurechlorid dieser Verbindung, mit einem Mol eines Diamins der Formel XIX

$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX)

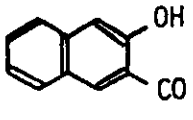
kondensiert.

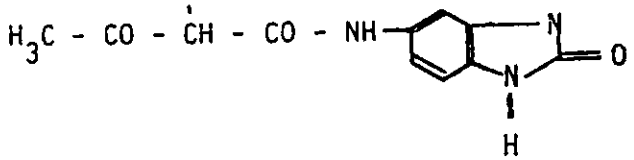
8. Verfahren zur Herstellung der Monoazopigmente der Formel XX



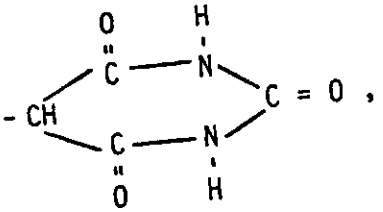
(XX),

worin R_1	Wasserstoff oder Acyl,
alle R_2 und alle R_3	unabhängig voneinander C_{1-5}-Alkyl oder paarweise die R_2 und R_3 zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_5-$,
alle R_{13}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, C_{1-2}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkoxycarbonyl,
alle R_{14}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,
R_{15}	eine Gruppe der Formel $-CO-NH-$, $-CO-O-$ oder $-SO_2-NH-$ (die Aminogruppe, bzw. das Sauerstoffatom, am den Piperidylrest gebunden
und R_{20}	eine Gruppe der Formel



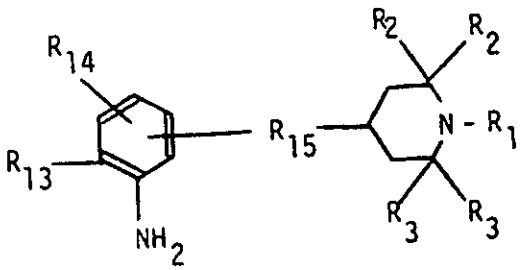


oder



und R_{21} Benzimidazolonyl-5 oder gegebenenfalls bis zu drei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy oder eine Benzoylaminogruppe tragendes Phenyl

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol eines diazotierten Amins der Formel p



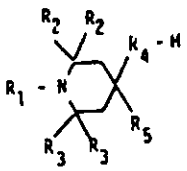
(p)

mit einem Mol einer Verbindung der Formel XXI

R_{20} - H (XXI)

kuppelt.

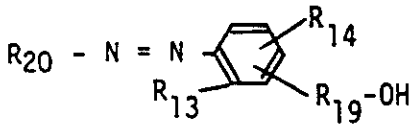
9. Verfahren zur Herstellung der Monoazopigmente der Formel XX gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel III'a



(III'a),

worin R_4 eine -NH- oder -O-Brücke und
R_5 Wasserstoff bedeuten,

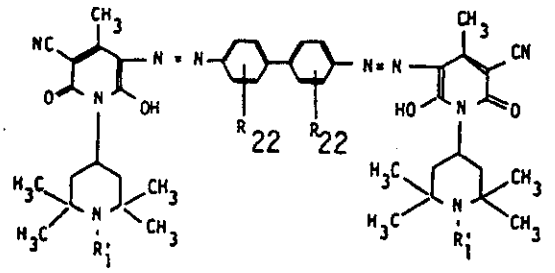
mit 1 Mol einer Verbindung der Formel XXII



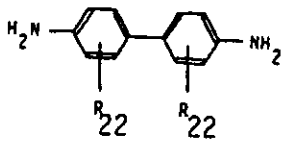
(XXII)

kondensiert.

10. Verfahren zur Herstellung der Disazopigmente der Formel XXIII

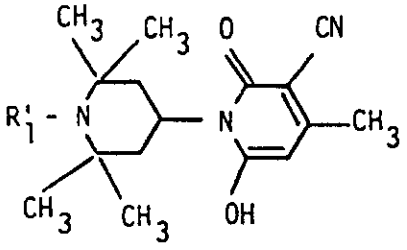


worin die beiden R'_1 Wasserstoff oder C_{1-2} - Alkylcarbonyl, insbesondere Wasserstoff und die beiden R_{22} Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Aethoxy bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines tetrazotierten Diamins der Formel XXIV



(XXIV)

mit zwei Mol einer Verbindung der Formel XXV



(XXV),

kuppelt.

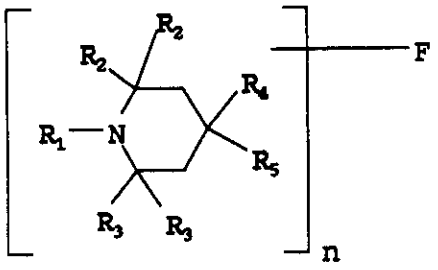
11. Verfahren zum Färben von Kunststoffmassen und Lacken, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere Pigmentfarbstoffe verwendet, die im Molekül eine oder mehrere in 2- und 6-Stellung je zwei Substituenten tragende Piperidylgruppen enthalten.

Claims

Claims for the following Contracting States : BE, CH, LI, DE, FR, GB, IT, NL, SE

1. Pigment dyes, which contain per molecule one or several 2,2,6,6 - tetraalkylpiperidylgroups.

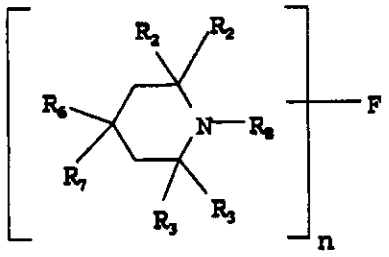
2. The pigment dyes according to claim 1, of formula I



(I)

wherein R_1	is hydrogen, C_{1-8} - alkyl, C_{3-10} - alkenyl, phenyl, phenyl - C_{1-4} - alkyl or acyl,
the two R_2 and the two R_3,	independently of one another, are C_{1-5} - alkyl, or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
R_4	is the direct bond or a bridging member, which optionally together with R_5 forms an iso - or heterocyclic ring,
R_5	is hydrogen, C_{1-2} - alkyl or together with R_4 are the atoms necessary to form an iso - or heterocyclic ring system,
F	is the radical of a pigment dye, and
n	is 1, 2, 3 or 4.

3. The pigment dyes according to claim 1, of formula II



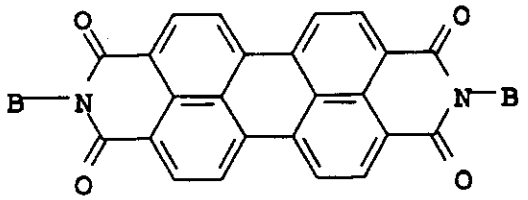
(II)

wherein

the two R_2 and the two R_3,	independently of one another, are C_{1-5} - alkyl or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
R_6	is hydrogen, or hydroxy or amino - both optionally further substituted, or with R_7 is an iso - or heterocyclic ring system,
R_7	is hydrogen, C_{1-2} - alkyl, or together with R_6 is the atomic groups necessary to form an iso - or heterocyclic ring system,
R_8	is the direct bond or a bridging member,
F	is the radical of a pigment dye, and
n	is 1, 2 or 3.

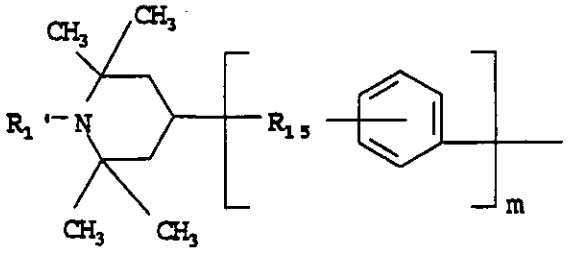
4. The pigment dyes according to claim 2 or 3, wherein F is the radical of an azo or disazo dye.

5. The pigment dyes according to one of claims 1 to 2, of formula IV



(IV)

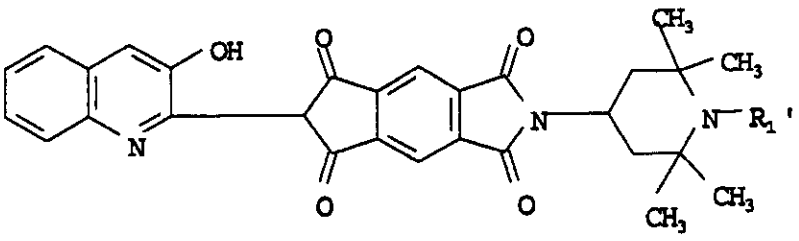
wherein B is respectively a group of formula XXVI



(XXVI)

R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,
R'_{15} is a group of formula $-NH$, $-NH-CO-$ or $-NH-SO_2-$ (the amino group being attached to the piperidyl radical)
and m is 0 or 1.

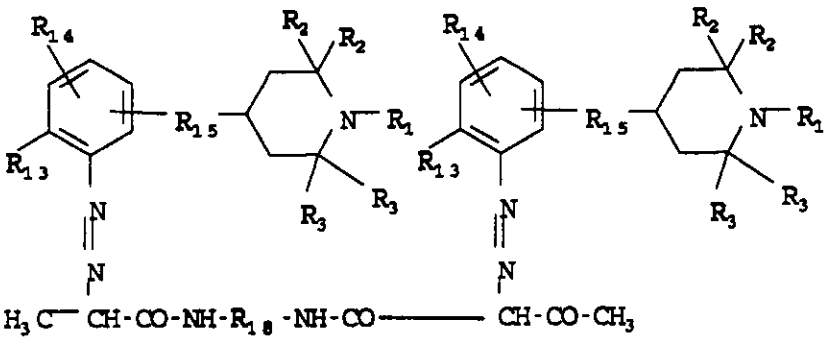
6. The pigment dyes according to one of claims 1 to 2, of formula XXVIII



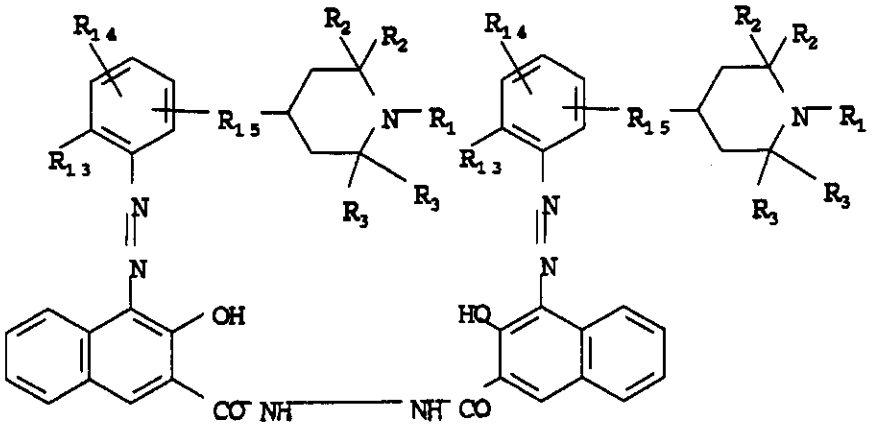
(XXVIII)

wherein R_1 is hydrogen, acetyl or propionyl, preferably hydrogen.

7. The disazo pigments according to one of claims 1 to 2, of formula XII or XIII



(XII)

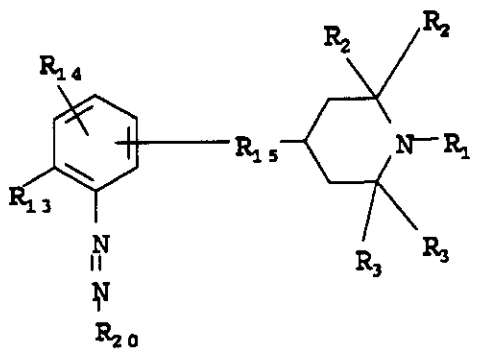


(XIII)

wherein (in both formulae)

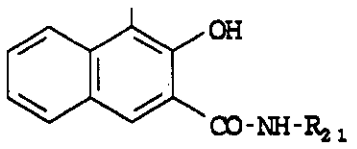
all R_1s	are hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{18}	is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member.

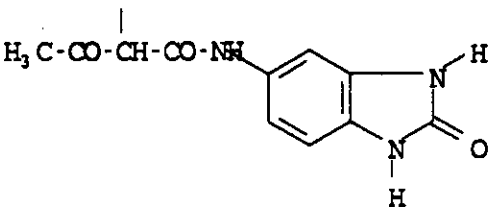
8. The monoazo pigments according to one of claims 1 to 2, of formula XX

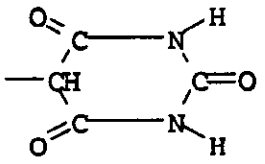


(XX)

wherein R_1	is hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{20}	is a group of formula

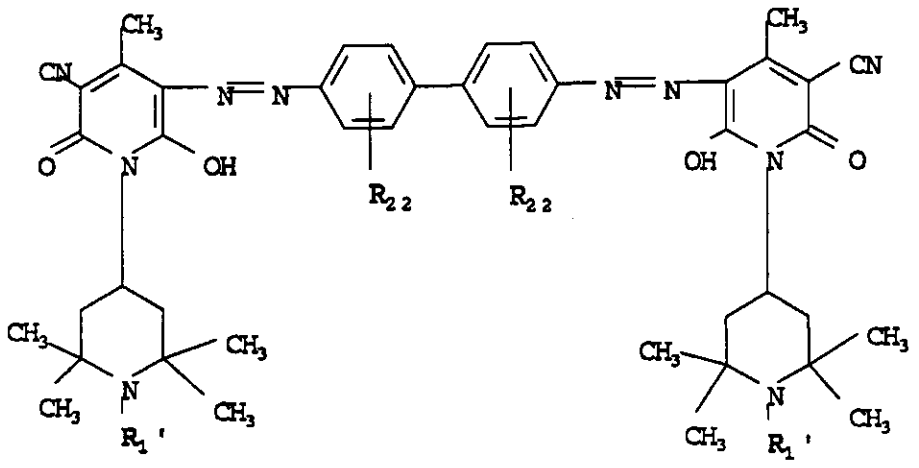






and R_{21}	is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl bearing a benzoylamino group.

9. The disazo pigments of formula XXIII



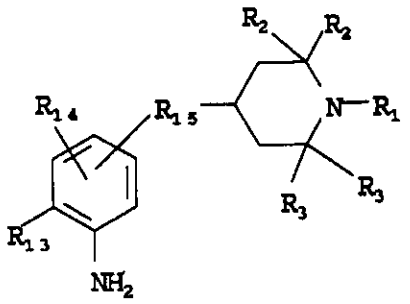
(XXIII)

wherein the two R'_1 are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen, and the two R_{22} are

chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, especially chlorine.

10. The use of the pigment dyes according to one of the preceding claims for dyeing plastic masses and lacquer finishes.

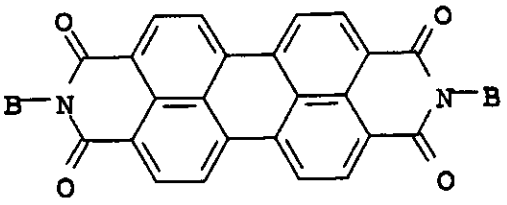
11. The compounds of formula p



(p),

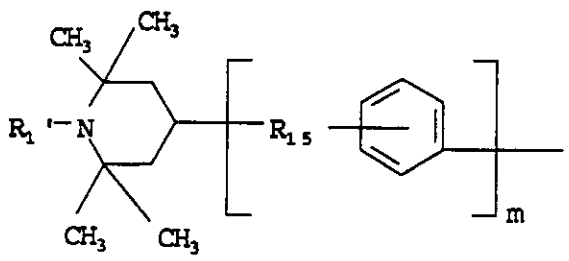
wherein R_1	is hydrogen, C_{1-8}-alkyl, C_{3-10}-alkenyl, phenyl, phenyl-C_{1-4}-alkyl or acyl,
the two R_2 and the two R_3,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
R_{13}	hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
R_{14}	is hydrogen, chlorine, bromine or methyl, preferably hydrogen or chlorine,
and R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical).

12. Process for the production of the pigment dyes of formula IV



(IV),

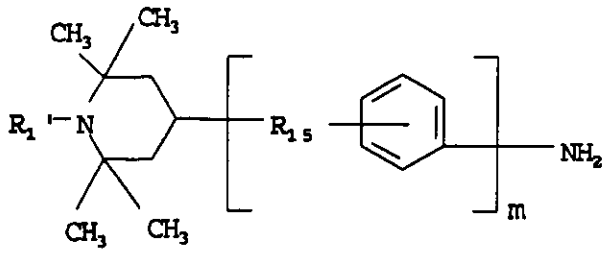
wherein B is respectively a group of formula XXVI



(XXVI),

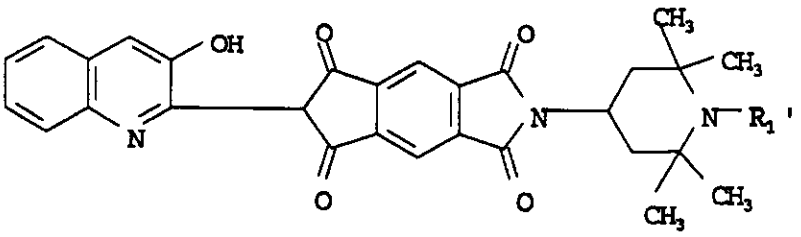
R'_1	is hydrogen, acetyl or propionyl,
R'_{15}	is a group of formula NH-, -NH-CO- or -NH-SO_2 (the amino group being attached

to the piperidyl radical)
and m is 0 or 1,
characterized in that 1 mol of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, or 1 mol of one of its functional acid derivatives, is condensed with 2 mols of a compound of formula XXVII



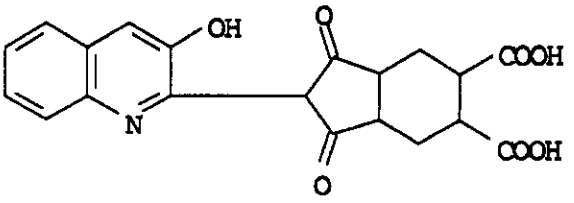
(XXVII).

13. Process for the production of the pigment dyes of formula XXVIII



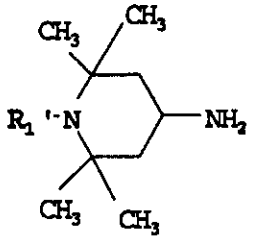
(XXVIII),

wherein R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,
characterized in that one mol of a compound of formula XXIX



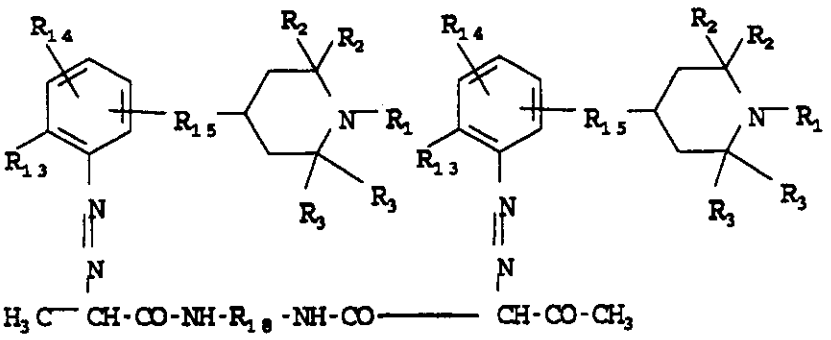
(XXIX)

or one mol of one of its functional acid derivatives, preferably the anhydride of this dicarboxylic acid, is condensed with one mol of a compound of formula XXX



(XXX).

14. Process for the production of the disazo pigments of formula XII

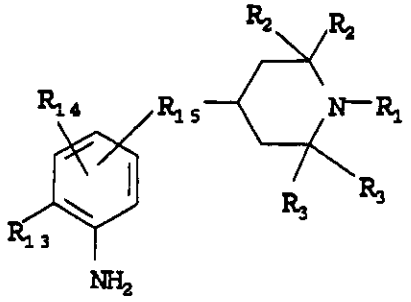


(XII),

wherein

all R_1s	are hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{18}	is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine or 2 mols of a mixture of such amines, of formula p

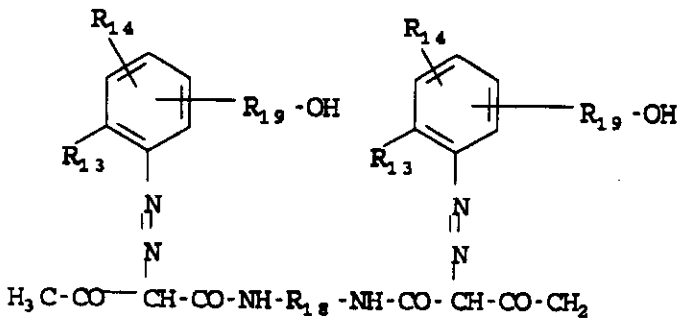


(p)

are coupled with one mol of a compound of formula XIV

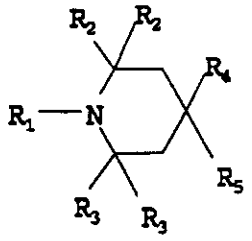
$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ (XIV).

15. Process for the production of the disazo pigments of formula XII according to claim 14, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid compound of formula XVI



(XVI),

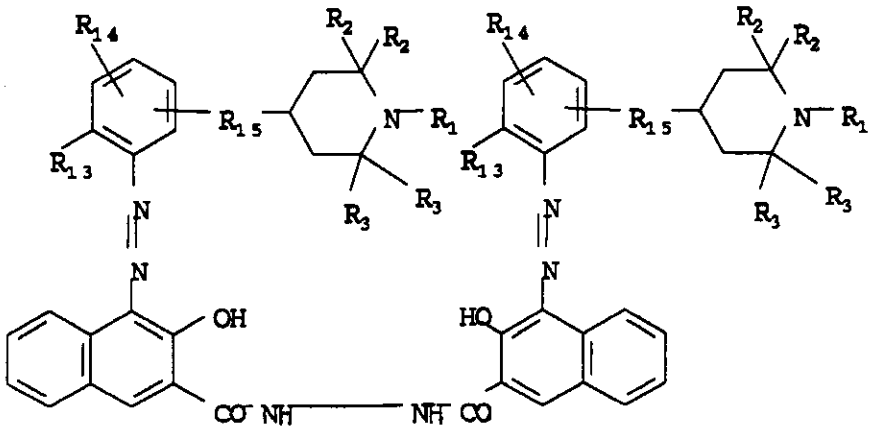
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group, is condensed with 2 mols of a 4-amino or 4-hydroxy compound of formula III'a



(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge and
R_5 is hydrogen.

16. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII



(XIII),

wherein

all R_1s are hydrogen or acyl,

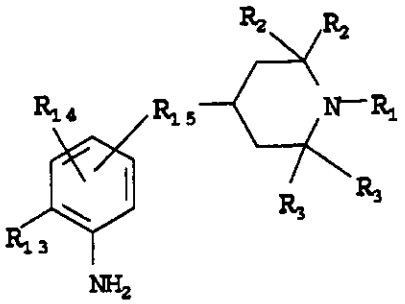
all R_2s and R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

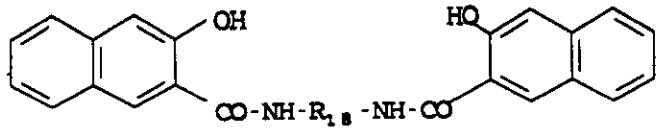
R_{15} is a group of formula -CO-NH', -CO-O- or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member characterized in that 2 mols of a diazotised amine of formula p



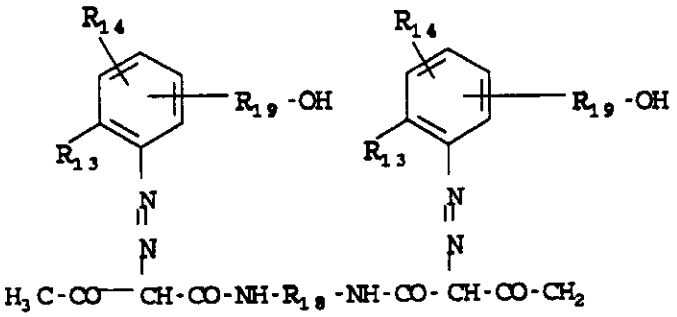
(p)

are coupled with 1 mol of a compound of formula XV



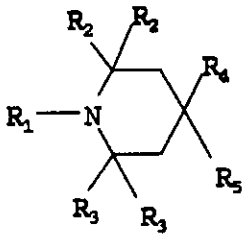
(XV).

17. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid of formula XVII



(XVII),

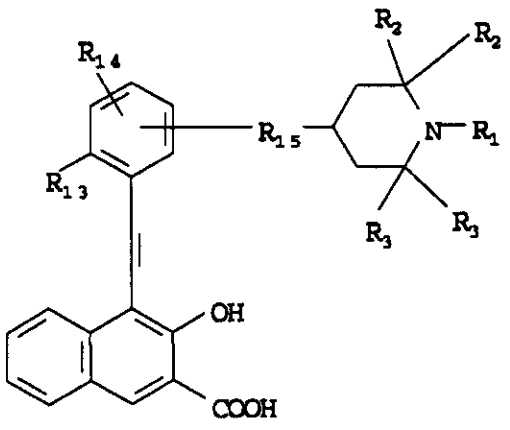
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group, is condensed with 2 mols of a 4-amino- or 4-hydroxypiperidine compound of formula III'a



(III'a)

wherein R_4 is a -NH- or -O- bridge and R_5 is hydrogen.

18. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that 2 mols of an azocarboxylic acid compound of formula XVIII

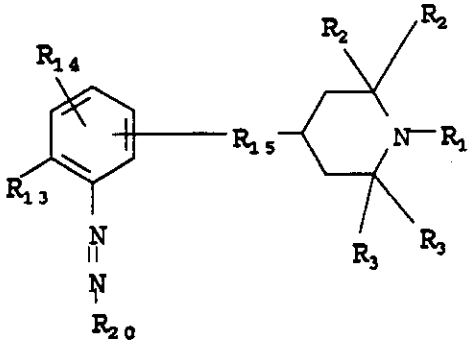


(XVIII)

or 2 mols of a functional acid derivative, preferably the acid chloride of this compound, are condensed with one mol of a diamine of formula XIX

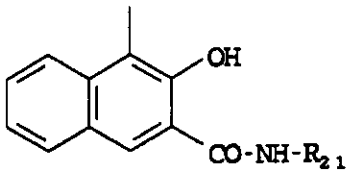
$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX).

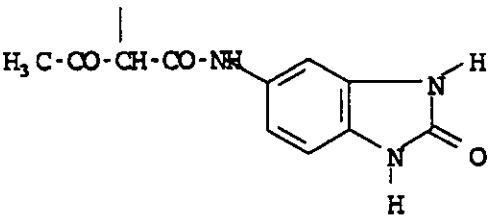
19. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX

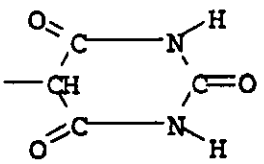


(XX),

wherein R_1	is hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{20}	is a group of formula

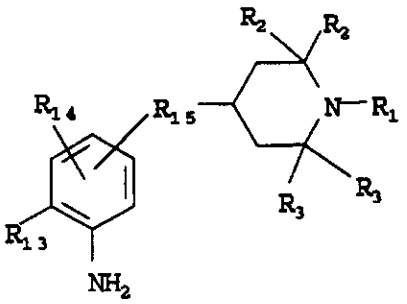






and R_{21} is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl which bears a benzoylamino group

characterized in that one mol of a diazotised amine of formula p

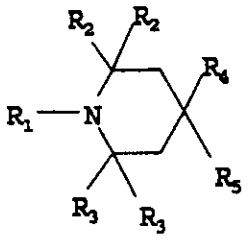


(p)

is coupled with one mol of a compound of formula XXI

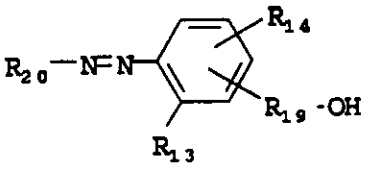
R_{20} – H (XXI).

20. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX according to claim 19, characterized in that 1 mol of a compound of formula III'a



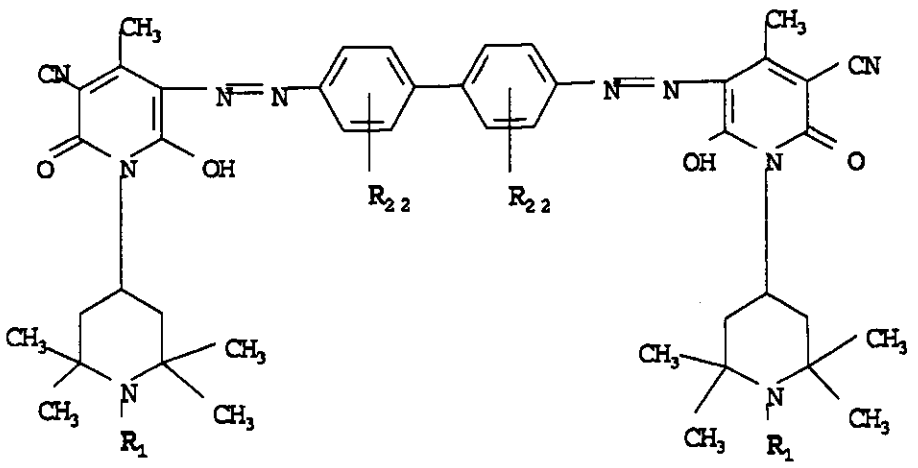
(III'a),

wherein R_4 is a –NH– or –O– bridge, and
R_5 is hydrogen,
is condensed with 1 mol of a compound of formula XXII



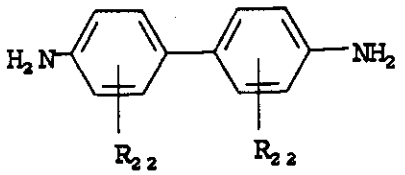
(XXII)

21. Process for the production of the disazo pigments of formula XXIII



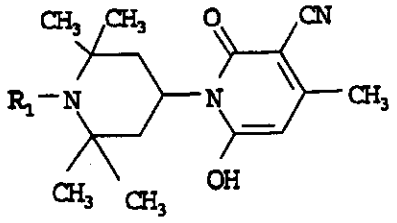
(XXIII),

wherein the two R'$_1$ are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen, and the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, characterized in that 1 mol of a tetrazotised diamine of formula XXIV



(XXIV)

is coupled with two mols of a compound of formula XXV

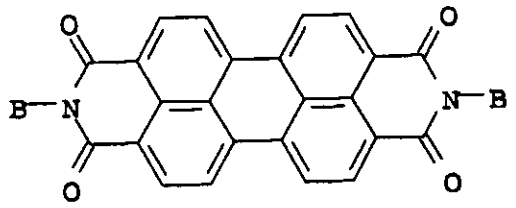


(XXV).

22. Process for dyeing plastic masses and lacquer finishes, characterized in that one or several pigment dyes are employed, and these contain per molecule one or several piperidyl groups each bearing two substituents in 2- and 6- position.

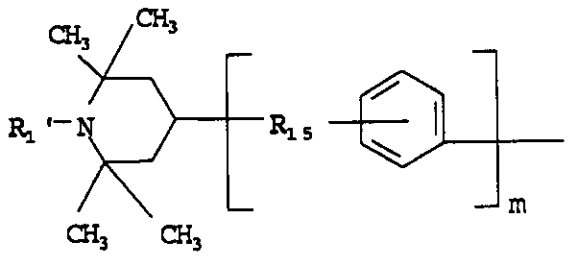
Claims for the following Contracting States : AT, ES

1. Process for the production of the pigment dyes of formula IV



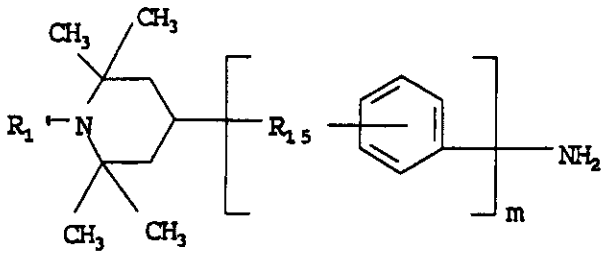
(IV),

wherein B is respectively a group of formula XXVI



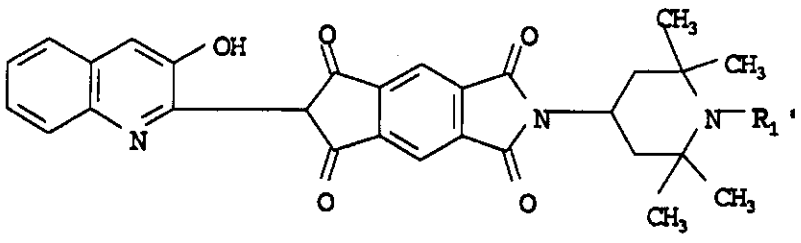
(XXVI)

R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,
R'_{15} is a group of formula NH−, −NH−CO− or −NH−SO_2 (the amino group being attached to the piperidyl radical)
and m is 0 or 1,
characterized in that 1 mol of 3,4,9,10−perylenetetracarboxylic acid, or 1 mol of one of its functional acid derivatives, is condensed with 2 mols of a compound of formula XXVII



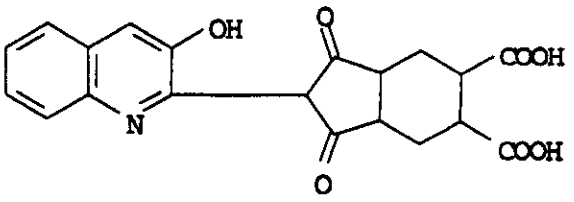
(XXVII).

2. Process for the production of the pigment dyes of formula XXVIII



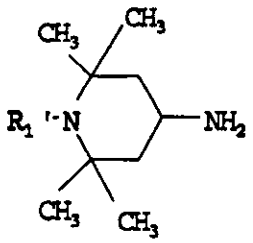
(XXVIII),

wherein R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,
characterized in that one mol of a compound of formula XXIX



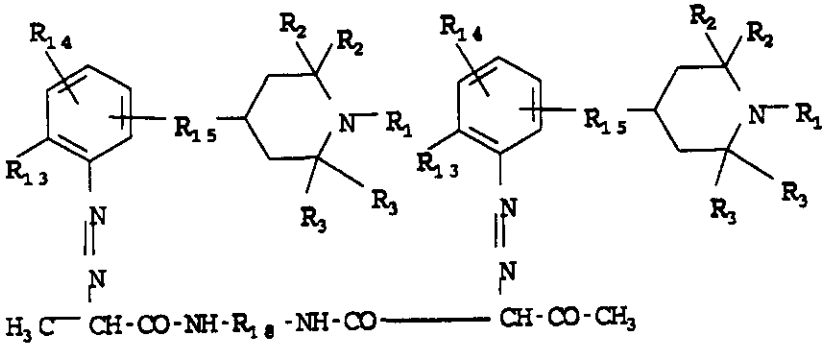
(XXIX)

or one mol of one of its functional acid derivatives, preferably the anhydride of this dicarboxylic acid, is condensed with one mol of a compound of formula XXX



(XXX).

3. Process for the production of the disazo pigments of formula XII

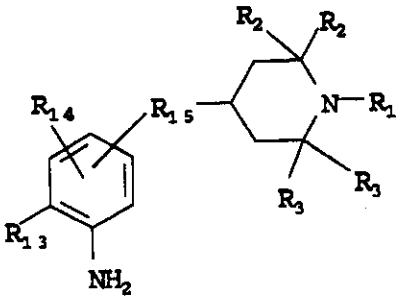


(XII),

wherein

all R_1s	are hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{18}	is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine or 2 mols of a mixture of such amines, of formula p

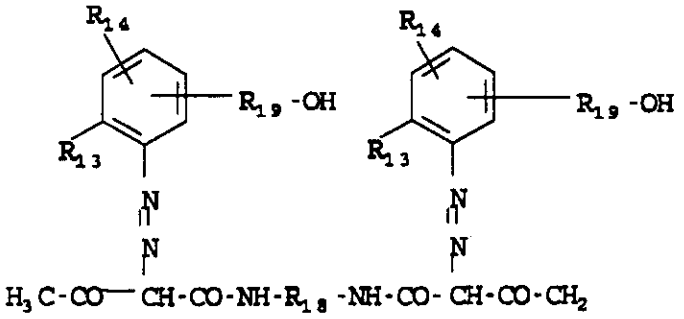


(p)

are coupled with one mol of a compound of formula XIV

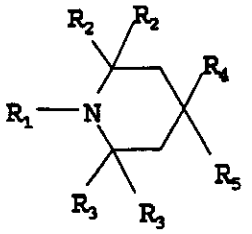
$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ (XIV).

4. Process for the production of the disazo pigments of formula XII according to claim 14, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid compound of formula XVI



(XVI),

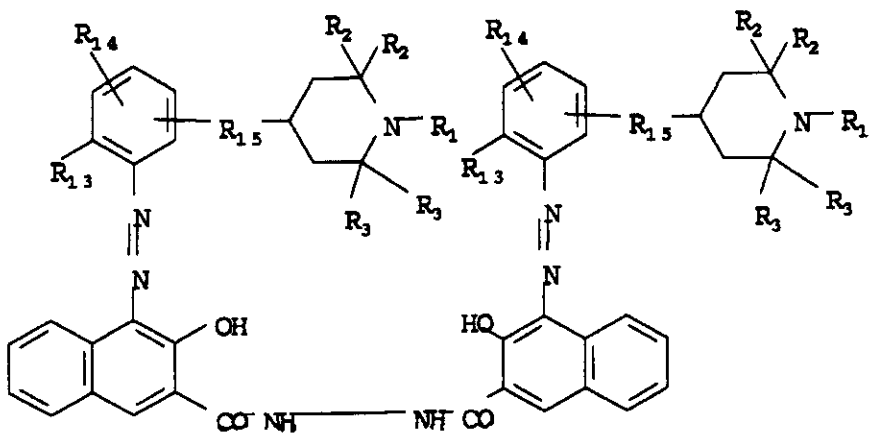
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group, is condensed with 2 mols of a 4-amino or 4-hydroxy compound of formula III'a



(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O- bridge and
R_5 is hydrogen.

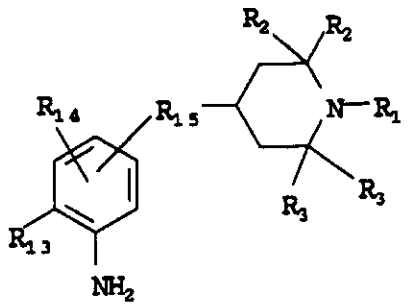
5. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII



(XIII),

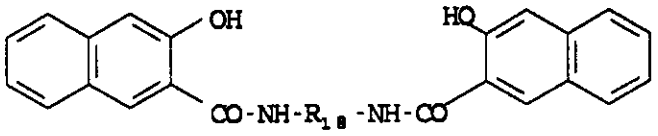
wherein

all R_1s	are hydrogen or acyl,
all R_2s and R_3s,	independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s	independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15}	is a group of formula $-CO-NH'$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
andR_{18}	is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member characterized in that 2 mols of a diazotised amine of formula p



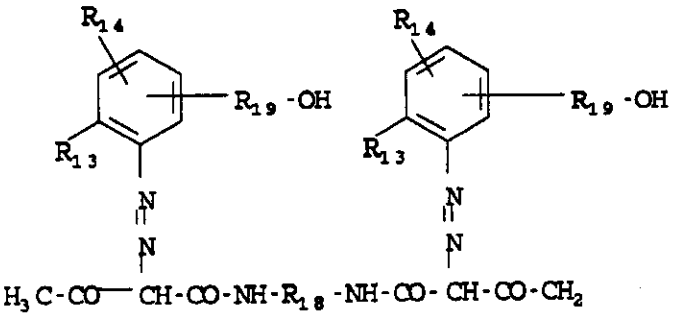
(p)

are coupled with 1 mol of a compound of formula XV



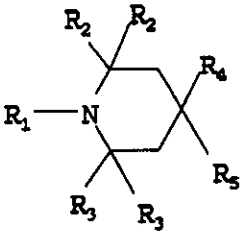
(XV).

6. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid of formula XVII



(XVII)

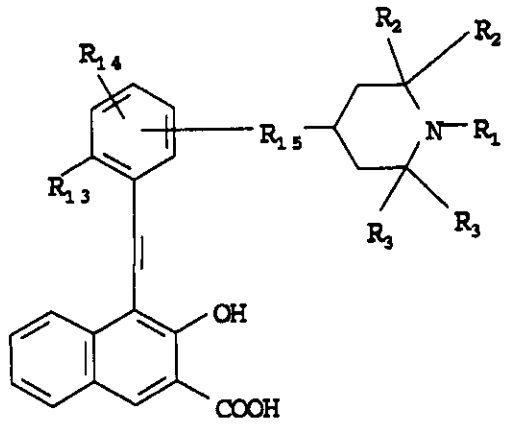
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group, is condensed with 2 mols of a 4-amino- or 4-hydroxypiperidine compound of formula III'a



(III'a)

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge and R_5 is hydrogen.

7. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that 2 mols of an azocarboxylic acid compound of formula XVIII

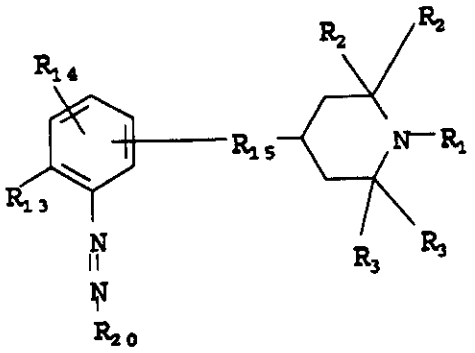


(XVIII)

or 2 mols of a functional acid derivative, preferably the acid chloride of this compound, are condensed with one mol of a diamine of formula XIX

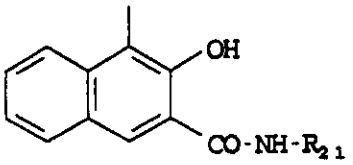
$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX).

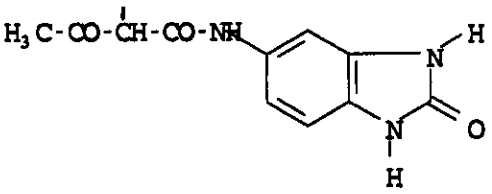
8. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX

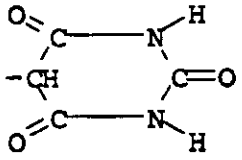


(XX),

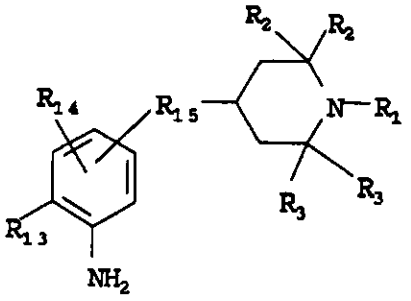
wherein R_1 is hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15} is a group of formula $-CO-NH-$, $-CO-O-$ or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{20} is a group of formula







and R_{21} is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl which bears a benzoylamino group characterized in that one mol of a diazotised amine of formula p

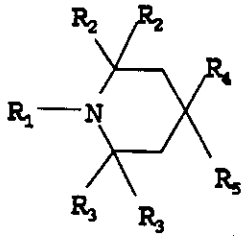


(p)

is coupled with one mol of a compound of formula XXI

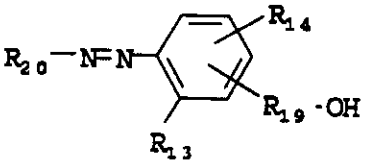
R_{20} – H (XXI).

9. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX according to claim 19, characterized in that 1 mol of a compound of formula III'a



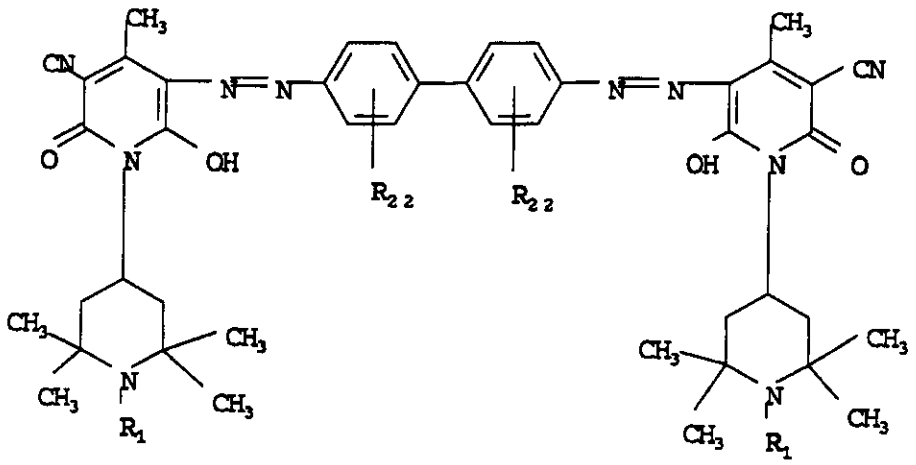
(III'a),

wherein R_4 is a –NH– or –O–bridge, and
R_5 is hydrogen,
is condensed with 1 mol of a compound of formula XXII



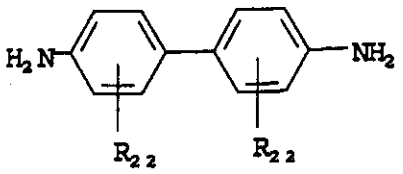
(XXII).

10. Process for the production of the disazo pigments of formula XXIII



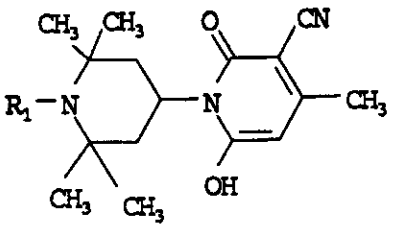
(XXIII),

wherein the two R'1 are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen, and the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, characterized in that 1 mol of a tetrazotised diamine of formula XXIV



(XXIV)

is coupled with two mols of a compound of formula XXV



(XXV)

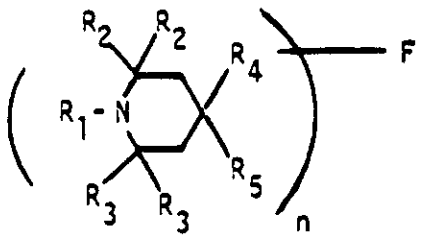
11. Process for dyeing plastic masses and lacquer finishes, characterized in that one or several pigment dyes are employed, and these contain per molecule one or several piperidyl groups each bearing two substituents in 2- and 6- position.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Les pigments qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs groupes 2,2,6,6-tétra-alkylpipéridyle.

2. Les pigments selon la revendication 1, qui répondent à la formule I



(I),

dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8, alcényle en C_3-C_{10}, phényle, (phényl)-alkyle en C_1-C_4 ou acyle,

les deux substituants R_2 et les deux substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les deux substituants R_2 et/ou les deux substituants R_3 signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

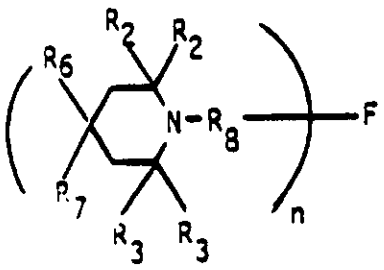
R_4 signifie une liaison directe ou un groupe formant pont qui forme éventuellement, ensemble avec R_5, un noyau iso- ou hétérocyclique,

R_5 signifie l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_2 ou, ensemble avec R_4, le groupe d'atomes nécessaire pour la formation d'un système de noyau iso- ou hétérocyclique,

F signifie le reste d'un pigment et

n signifie 1, 2, 3 ou 4.

3. Les pigments selon la revendication 1, qui répondent à la formule II



(II),

dans laquelle

les deux substituants R_2 et les deux substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les deux substituants R_2 et/ou les deux substituants R_3 signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

R_6 signifie l'hydrogène ou un groupe hydroxy ou amino éventuellement substitué, ou signifie avec R_7 un système de noyau iso- ou hétérocyclique,

R_7 signifie l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_2 ou, ensemble avec R_6, le groupe

d'atomes nécessaire pour la formation d'un système de noyau iso- ou hétérocyclique,

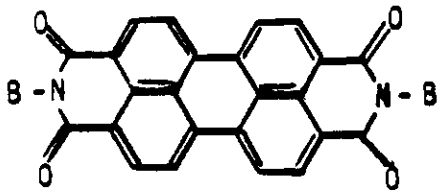
R_8 signifie une liaison directe ou un groupe formant pont,

F signifie le reste d'un pigment et

n signifie 1, 2 ou 3.

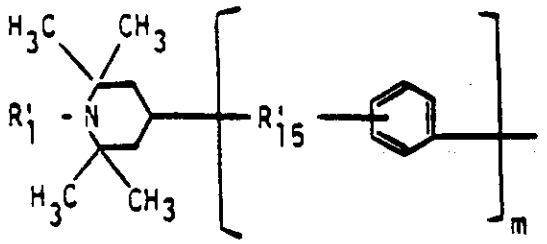
4. Les pigments selon la revendication 2 ou 3, dans lesquels F signifie le reste d'un colorant azoïque ou disazoïque.

5. Les pigments selon la revendication 1 ou 2, qui répondent à la formule IV



(IV),

dans laquelle
chaque B signifie un groupe de formule XXVI



(XXVI),

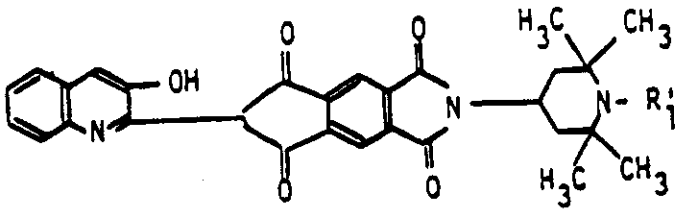
dans laquelle

R'_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle,

R'_{15} signifie un groupe de formule -NH-, -NH-CO- ou -NH-SO_2- (le groupe amino étant lié au reste pipéridyle) et

m signifie O ou 1.

6. Les pigments selon la revendication 1 ou 2, qui répondent à la formule XXVIII

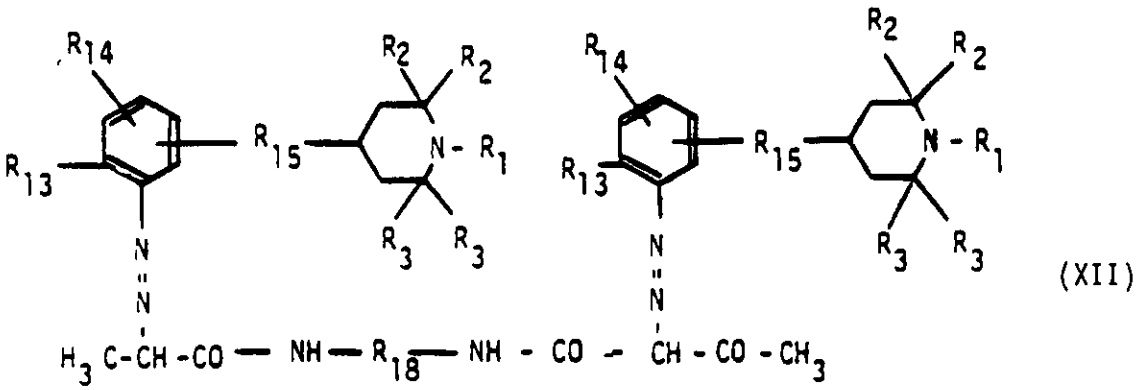


(XXVIII),

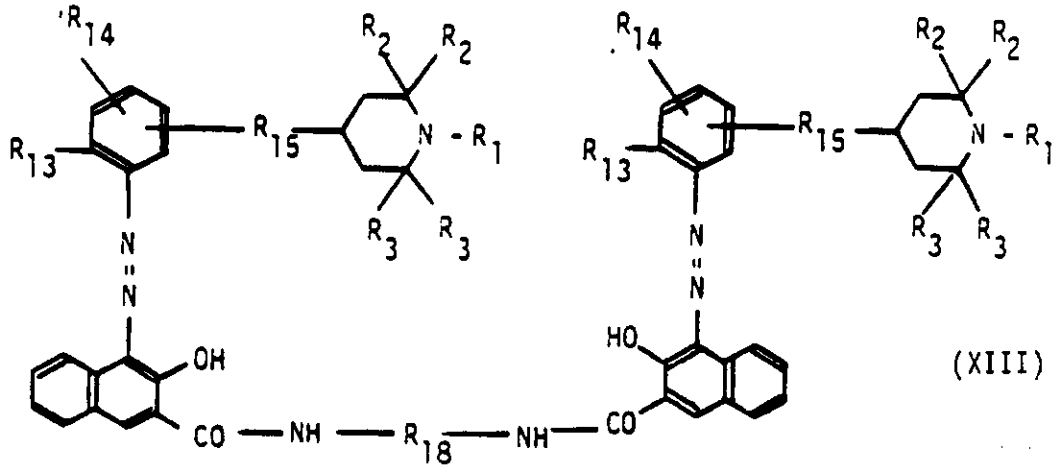
dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle, de préférence l'hydrogène.

7. Les pigments disazoïques selon la revendication 1 ou 2, qui répondent à la formule XII ou XIII



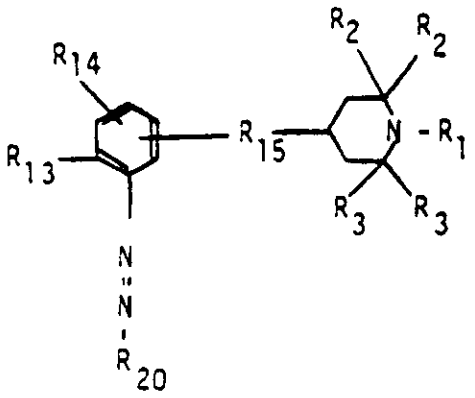
(XII)



(XIII)

où (dans chacune des deux formules)
les substituants R_1 signifient l'hydrogène ou un groupe acyle,
les substituants R_2 et les substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5,ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,les substituants R_{13}, indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle, les substituants R_{14}, indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,
les substituants R_{15} signifient un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et
R_{18} signifie un groupe benzénique, naphtalénique ou hétérocyclique-aromatique formant pont.

8. Les pigments monoazoïques selon la revendication 1 ou 2, qui répondent à la formule XX



(XX),

dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acyle,

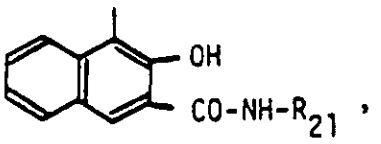
les substituants R_2 et les substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

R_{13} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,

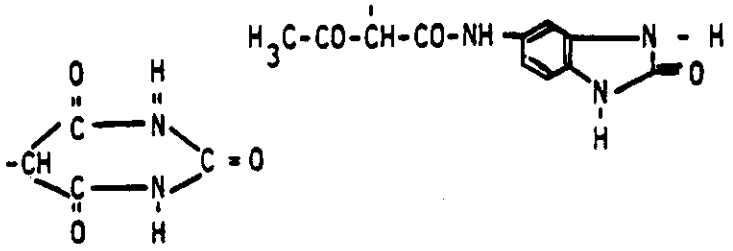
R_{14} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,

R_{15} signifie un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et

R_{20} signifie un groupe de formule



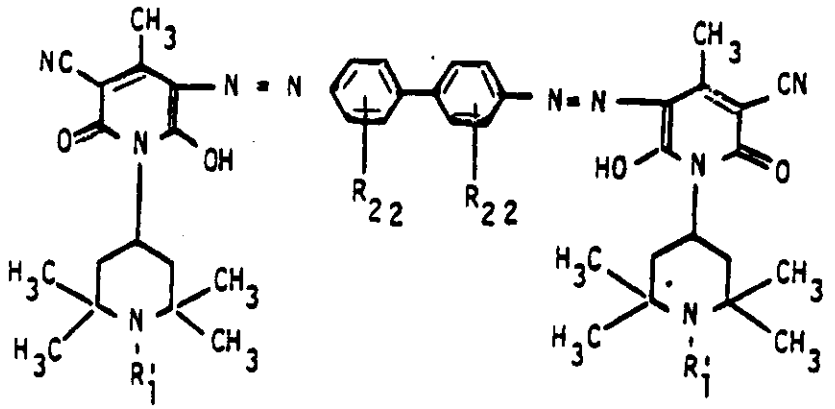
,



et

R_{21} signifie un groupe benzimidazolonyl-5 ou un groupe phényle portant éventuellement jusqu'à 3 substituants choisis parmi le chlore, le brome et les groupes méthyle, méthoxy et éthoxy, ou portant éventuellement un groupe benzoylamino.

9. Les pigments disazoïques de formule XXIII

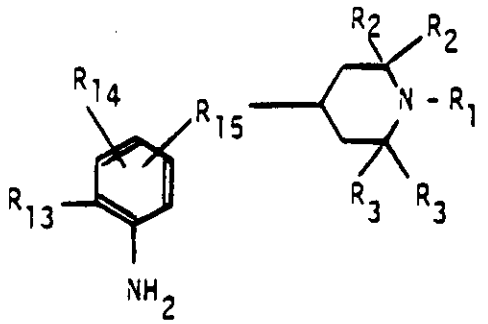


(XXIII),

dans laquelle
les deux substituants R'_1 signifient l'hydrogène ou un groupe (alkyle en C_1-C_2)-carbonyle, en particulier l'hydrogène, et
les deux substituants R_{22} signifient le chlore, le brome ou un groupe méthyle, méthoxy ou éthoxy, en particulier le chlore.

10. L'utilisation des pigments selon l'une des revendications précédentes, pour la coloration des matières plastiques dans la masse et des vernis.

11. Les composés de formule p



(p),

dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8, alcényle en C_3-C_{10} phényle, (phényl)-alkyle en C_1-C_4 ou acyle,

les deux substituants R_2 et les deux substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les deux substituants R_2 et/ou les deux substituants R_3 signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

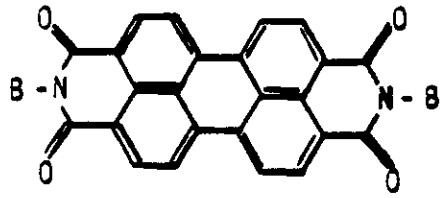
R_{13} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,

R_{14} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, de préférence l'hydrogène ou le chlore,

R_{15} signifie un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au

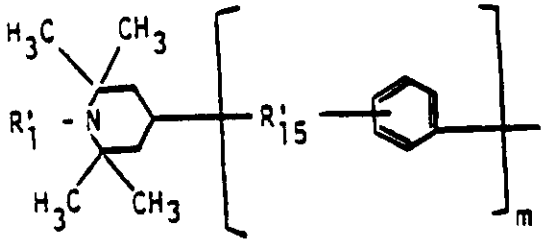
reste pipéridyle).

12. Procédé de préparation des pigments de formule IV



(IV),

dans laquelle
chaque B signifie un groupe de formule XXVI

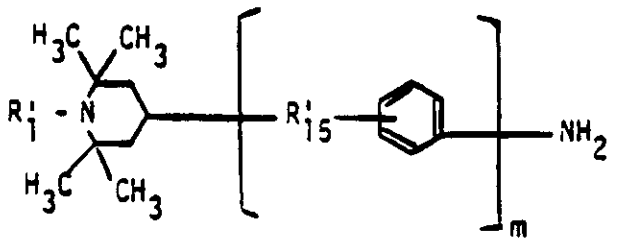


(XXVI),

dans laquelle

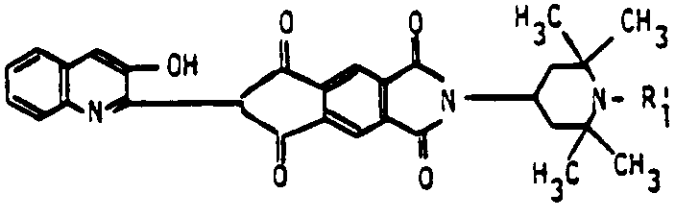
R'_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle,
R'_{15} signifie un groupe de formule $-NH-$, $-NH-CO-$ ou $-NH-SO_2-$ (le groupe amino étant lié au reste pipéridyle) et
m signifie 0 ou 1,

caractérisé en ce que l'on condense 1 mole d'acide 3,4,9,10-périlènetétracarboxylique, ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, avec 2 moles d'un composé de formule



(XXVII)

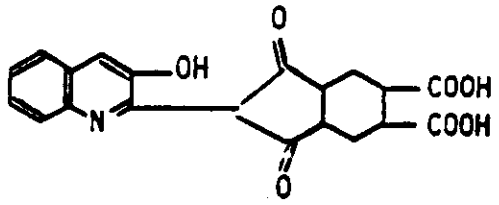
13. Procédé de préparation des pigments de formule XXVIII



(XXVIII),

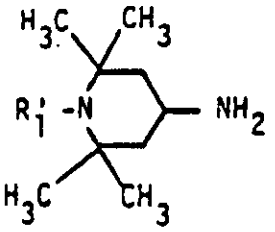
dans laquelle R'_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle, caractérisé en ce que l'on

condense une mole d'un composé de formule XXIX



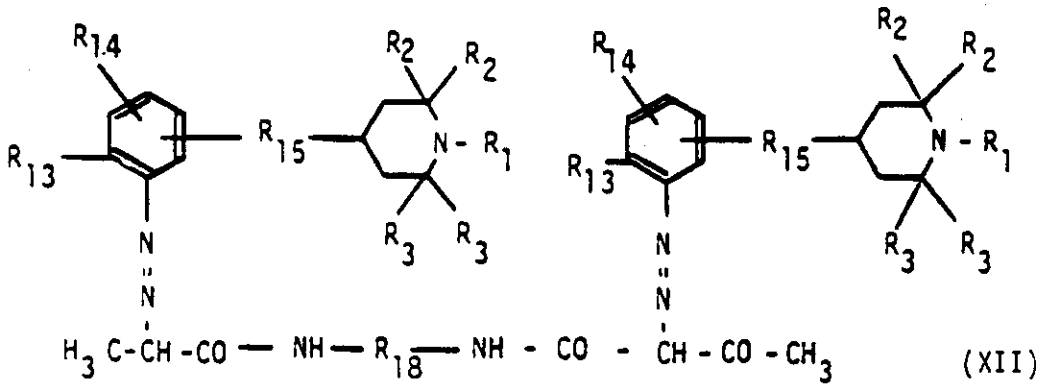
(XXIX),

ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, de préférence l'anhydride de cet acide dicarboxylique, avec une mole d'un composé de formule XXX



(XXX)

14. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XII

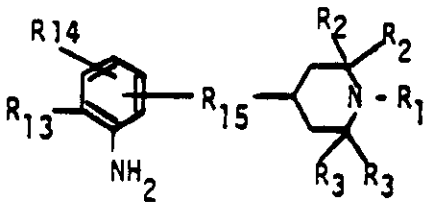


(XII)

dans laquelle

les substituants R_1	signifient l'hydrogène ou un groupe acyle,
les substituants R_2 et les subsituants R_3,	indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5 ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,
les substituants R_{13},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,
les substituants R_{14},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,
les substituants R_{15}	signifient un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et
R_{18}	signifie un groupe benzénique, naphtalénique ou hétérocyclique-aromatique formant pont,

caractérisé en ce qu'on copule 2 moles d'une amine diazotée de formule p

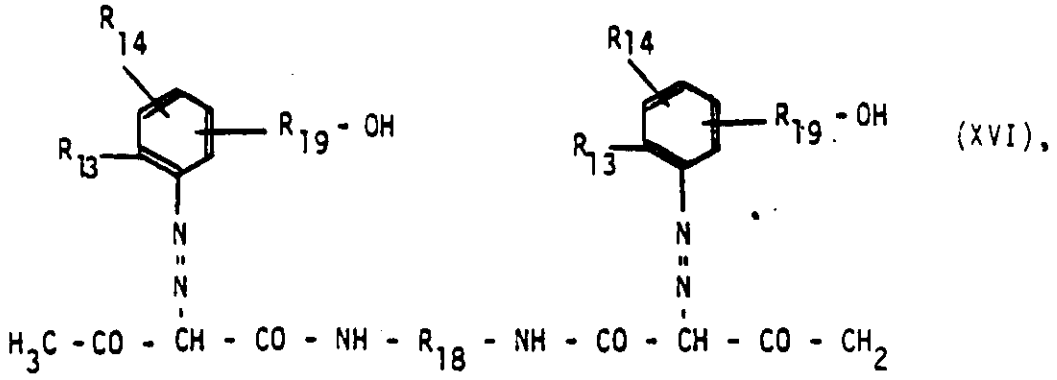


(p)

ou d'un mélange de telles amines,
avec une mole d'un composé de formule XIV

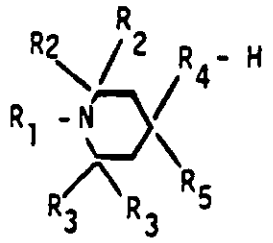
$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ (XIV)

15. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XII selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on condense une mole d'un acide disazo-dicarboxylique ou disazo-disulfonique de formule XVI



(XVI),

dans laquelle R_{19} signifie un groupe carbonyle ou sulfonyle, avec deux moles d'un composé 4-aminé ou 4-hydroxylé de formule III'a

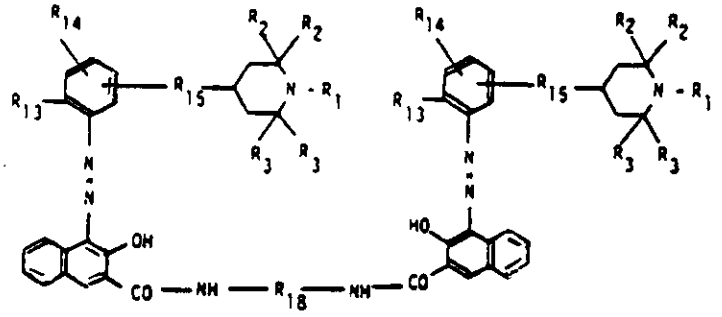


(III'a),

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- et
R_5 signifie l'hydrogène.

16. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII

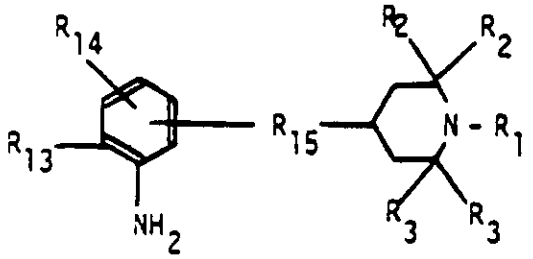


(XIII),

dans laquelle

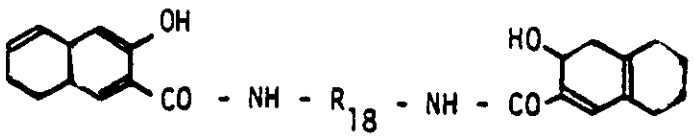
les substituants R_1	signifient l'hydrogène ou un groupe acyle,
les substituants R_2 et les substituants R_3,	indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3 deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,
les substituants R_{13},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,
les substituants R_{14},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,
les substituants R_{15}	signifient un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et
R_{18}	signifie un groupe benzénique, naphtalénique ou hétérocyclique-aromatique formant pont,

caractérisé en ce qu'on copule 2 moles d'une amine diazotée de formule p



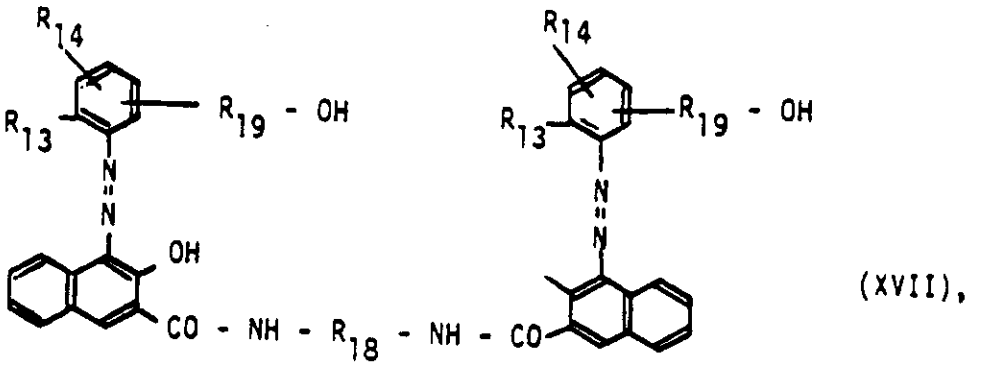
(p)

avec 1 mole d'un composé de formule XV



(XV)

17. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on condense une mole d'un acide disazo-dicarboxylique ou disazo-disulfonique de formule XVII

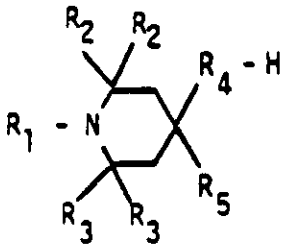


(XVII),

dans laquelle

R_{19} signifie un groupe carbonyle ou sulfonyle,

avec 2 moles d'une 4-amino- ou 4-hydroxy-pipéridine de formule III'a



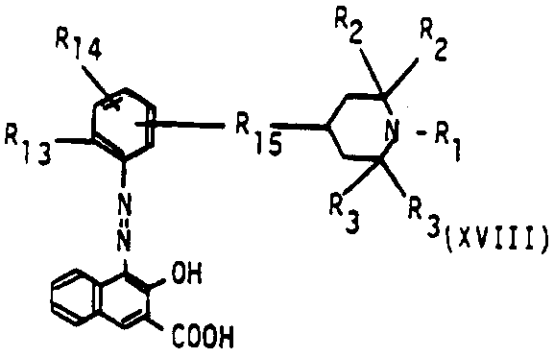
(III'a),

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- et

R_5 signifie l'hydrogène.

18. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on condense 2 moles d'un acide azo-carboxylique de formule XVIII

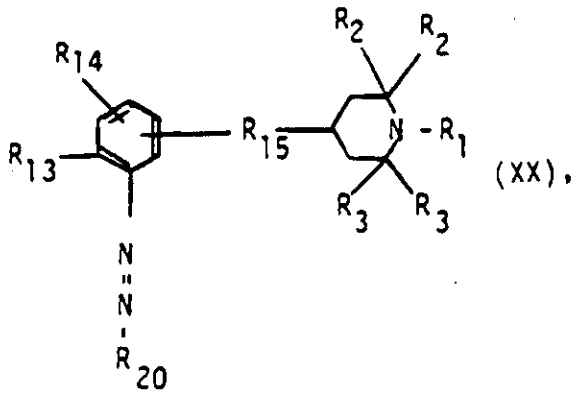


(XVIII)

ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, de préférence le chlorure d'acide de ce composé, avec une mole d'une diamine de formule XIX

$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX)

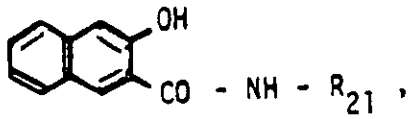
19. Procédé de préparation des pigments monoazoïques de formule XX



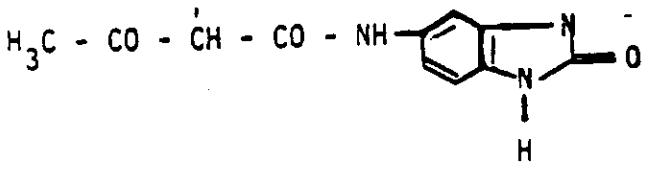
(XX),

dans laquelle

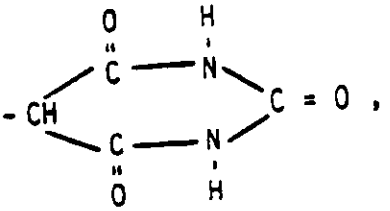
R_1	signifie l'hydrogène ou un groupe acyle,
les substituants R_2 et les substituants R_3	indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,
R_{13}	signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,
R_{14}	signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,
R_{15}	signifie un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et
R_{20}	signifie un groupe de formule



,



ou

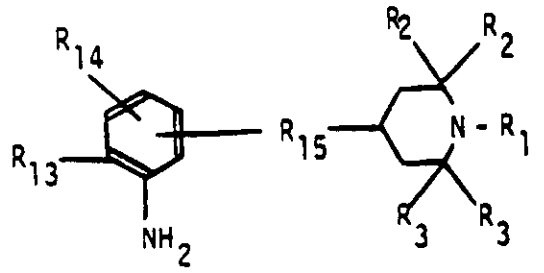


,

et R_{21} signifie un groupe benzimidazolonyl-5 ou un groupe phényle portant éventuellement jusqu'à 3 substituants

choisis parmi le chlore, le brome et les groupes méthyle, méthoxy et éthoxy, ou portant éventuellement un groupe benzoylamino,

caractérisé en ce qu'on copule 1 mole d'une amine diazotée de formule p

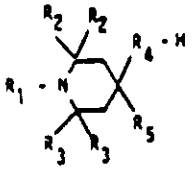


(p)

avec une mole d'un composé de formule XXI

R_{20} - H (XXI)

20. Procédé de préparation des pigments monoazoïques de formule XX selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on condense 1 mole d'un composé de formule III'a



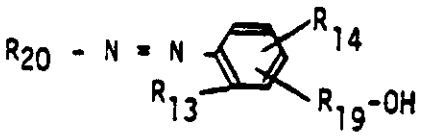
(III'a),

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- , et

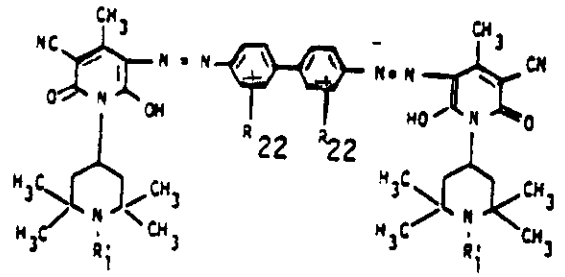
R_5 signifie l'hydrogène,

avec 1 mole d'un composé de formule XXII



(XXII)

21. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XXIII



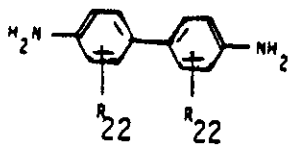
(XXIII)

dans laquelle

les deux substituants R'_1 signifient l'hydrogène ou un groupe (alkyl en C_1-C_2)-carbonyle, en particulier l'hydrogène, et

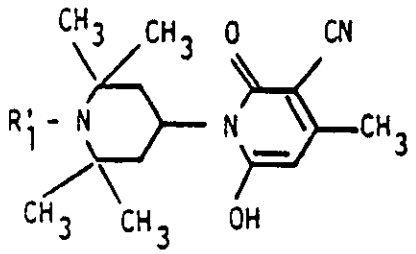
les deux substituants R_{22} signifient le chlore, le brome ou un groupe méthyle, méthoxy ou éthoxy,

caractérisé en ce qu'on copule 1 mole d'une diamine tétrazotée de formule XXIV



(XXIV)

avec deux moles d'un composé de formule XXV

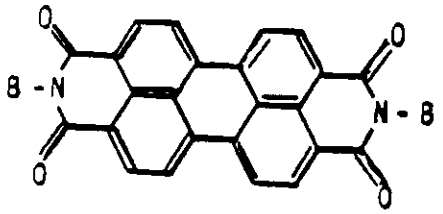


(XXV),

22. Procédé de coloration des matières plastiques dans la masse et des vernis, caractérisé en ce qu'on utilise un ou plusieurs pigments qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs groupes pipéridyle portant deux substituants à chacune des positions 2 et 6.

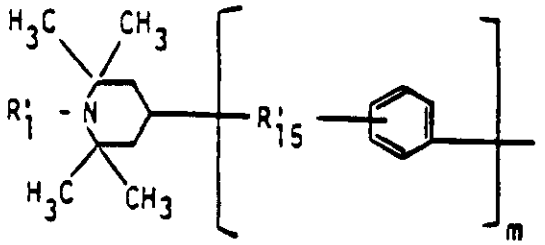
Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, ES

1. Procédé de préparation des pigments de formule IV



(IV),

dans laquelle
chaque B signifie un groupe de formule XXVI



(XXVI),

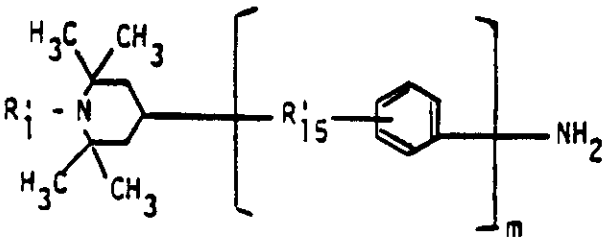
dans laquelle

R'_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle,

R'_{15} signifie un groupe de formule $-NH-$, $-NH-CO-$ ou $-NH-SO_2-$ (le groupe amino étant lié au reste pipéridyle) et

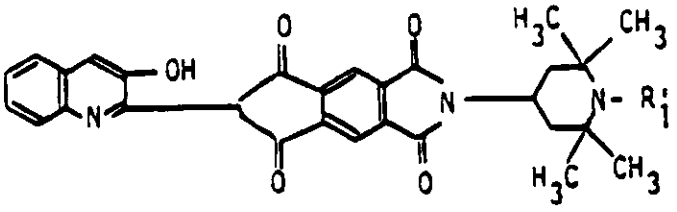
m signifie 0 ou 1,

caractérisé en ce que l'on condense 1 mole d'acide 3,4,9,10-périlènetétracarboxylique, ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, avec 2 moles d'un composé de formule XXVII



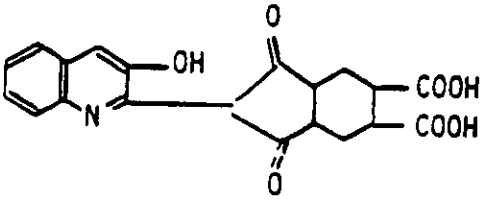
(XXVII)

2. Procédé de préparation des pigments de formule XXVIII



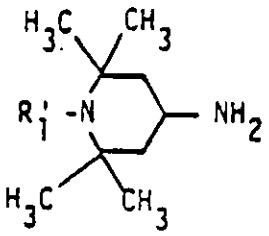
(XXVIII),

dans laquelle R'_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acétyle ou propionyle, caractérisé en ce que l'on condense une mole d'un composé de formule XXIX



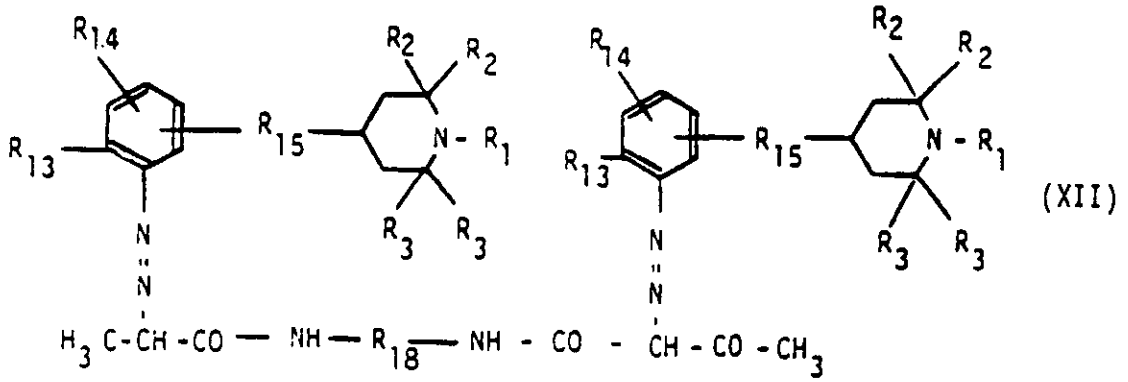
(XXIX),

ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, de préférence l'anhydride de cet acide dicarboxylique, avec une mole d'un composé de formule XXX



(XXX)

3. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XII

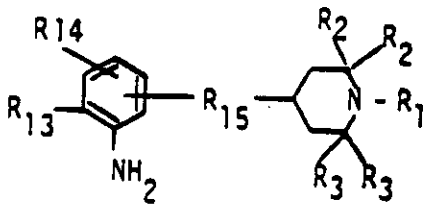


(XII)

dans laquelle

les substituants R_1	signifient l'hydrogène ou un groupe acyle,
les substituants R_2 et les substituants R_3,	indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,
les substituants R_{13},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,
les substituants R_{14},	indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,
les substituants R_{15}	signifient un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et
R_{18}	signifie un groupe benzénique, naphtalénique ou hétérocyclique-aromatique formant pont,

caractérisé en ce qu'on copule 2 moles d'une amine diazotée de formule p

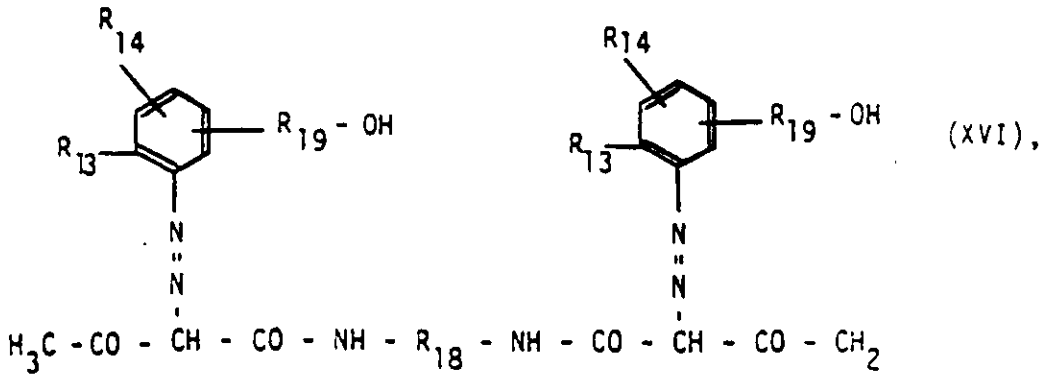


(p)

ou d'un mélange de telles amines, avec une mole d'un composé de formule XIV

$H_3C-CO-CH_2-CO-NH-R_{18}-NH-CO-CH_2-CO-CH_3$ (XIV)

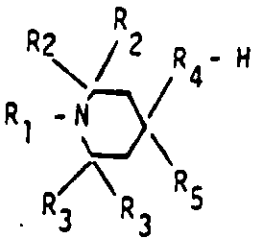
4. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XII selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on condense une mole d'un acide disazo-dicarboxylique ou disazo-disulfonique de formule XVI



(XVI),

dans laquelle

R_{19} signifie un groupe carbonyle ou sulfonyle, avec 2 moles d'un composé 4-aminé ou 4-hydroxylé de formule III'a



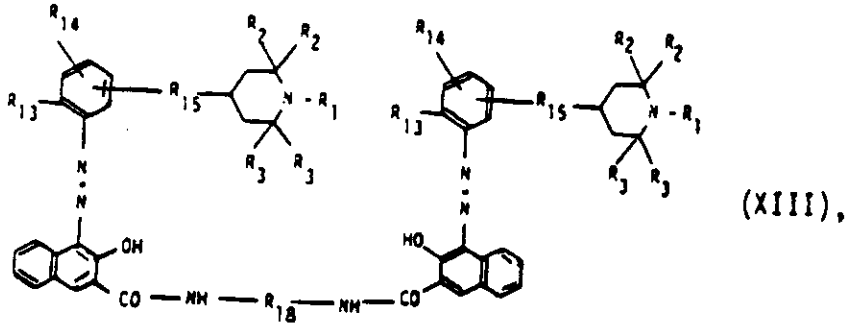
(III'a),

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- et

R_5 signifie l'hydrogène.

5. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII



(XIII),

dans laquelle

les substituants R_1 signifient l'hydrogène ou un groupe acyle,

les substituants R_2 et les substituants R_3, indépendamment les uns des autres, signifient un

groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3 deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

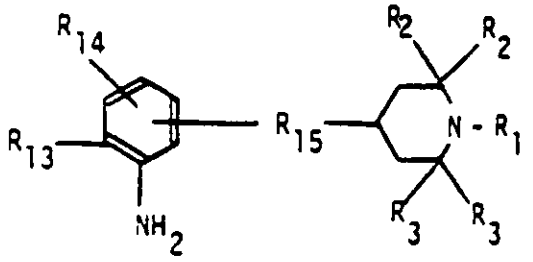
les substituants R_{13}, indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,

les substituants R_{14} indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,

les substituants R_{15} signifient un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et

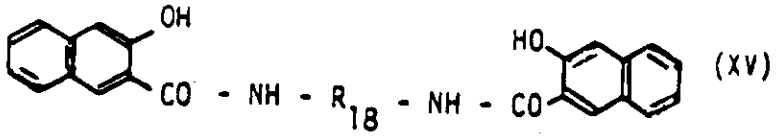
R_{18} signifie un groupe benzénique, naphtalénique ou hétérocyclique-aromatique formant pont,

caractérisé en ce qu'on copule 2 moles d'une amine diazotée de formule p



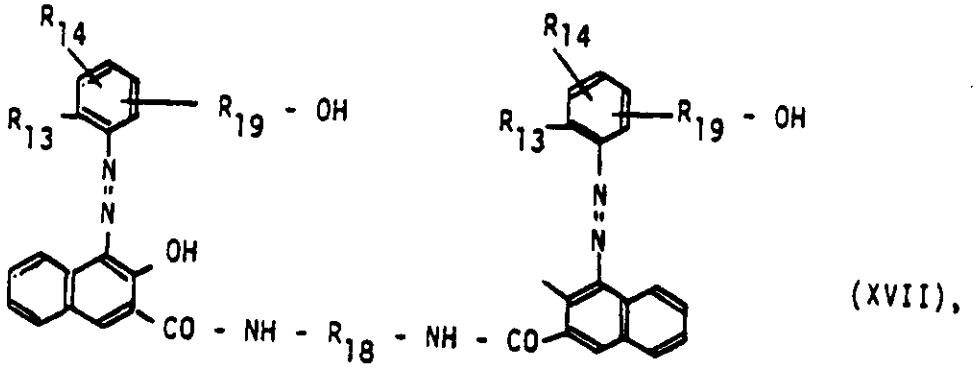
(p)

avec 1 mole d'un composé de formule XV



(XV)

6. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on condense une mole d'un acide disazo-dicarboxylique ou disazo-disulfonique de formule XVII

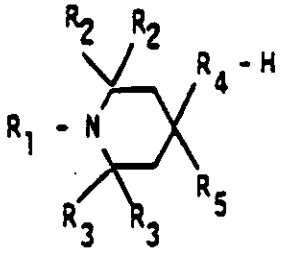


(XVII),

dans laquelle

R_{19} signifie un groupe carbonyle ou sulfonyle,

avec 2 moles d'une 4-amino- ou 4-hydroxy-pipéridine de formule III'a



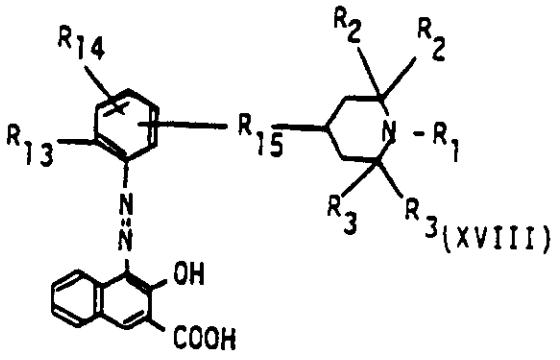
(III'a),

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- et

R_5 signifie l'hydrogène.

7. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XIII selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on condense 2 moles d'un acide azo-carboxylique de formule XVIII

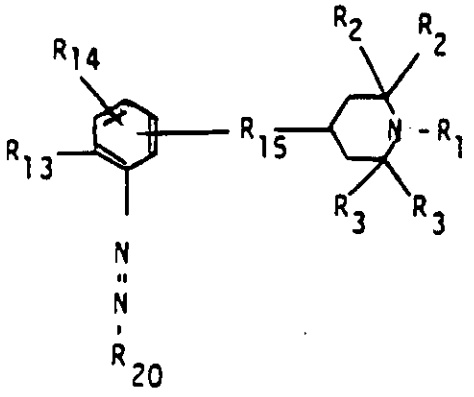


(XVIII)

ou d'un dérivé fonctionnel de cet acide, de préférence le chlorure d'acide de ce composé avec une mole d'une diamine de formule XIX

$H_2N - R_{18} - NH_2$ (XIX)

8. Procédé de préparation des pigments monoazoïques de formule XX



(XX),

dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe acyle,

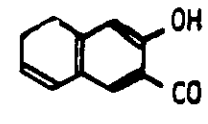
les substituants R_2 et les substituants R_3 indépendamment les uns des autres, signifient un groupe alkyle en C_1-C_5, ou bien les substituants R_2 et les substituants R_3, deux à deux, signifient ensemble un groupe de formule $-(CH_2)_5-$,

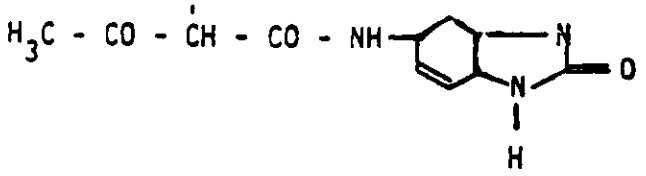
R_{13} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, alcoxy en C_1-C_2 ou (alcoxy en C_1-C_4)-carbonyle,

R_{14} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle,

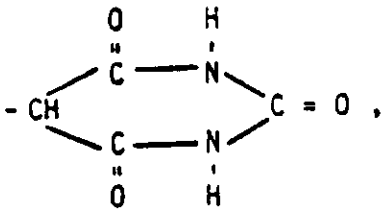
R_{15} signifie un groupe de formule $-CO-NH-$, $-CO-O-$ ou $-SO_2-NH-$ (le groupe amino ou l'atome d'oxygène étant lié au reste pipéridyle) et

R_{20} signifie un groupe de formule





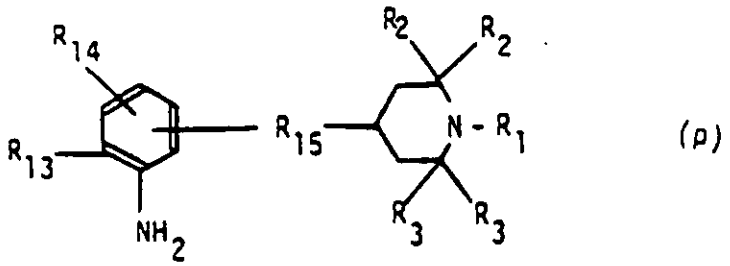
ou



et

R_{21} signifie un groupe benzimidazolonyl-5 ou un groupe phényle portant éventuellement jusqu'à trois substituants choisis parmi le chlore, le brome, et les groupes méthyle, méthoxy et éthoxy, ou portant éventuellement un groupe benzoylamino,

caractérisé en ce qu'on copule une mole d'une amine diazotée de formule p

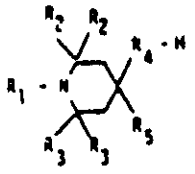


(p)

avec une mole d'un composé de formule XXI

$R_{20} - H$ (XXI)

9. Procédé de préparation des pigments monoazoïques de formule XX selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on condense 1 mole d'un composé de formule III'a



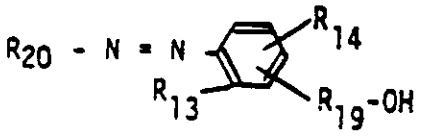
(III'a)

dans laquelle

R_4 signifie un pont -NH- ou -O- et

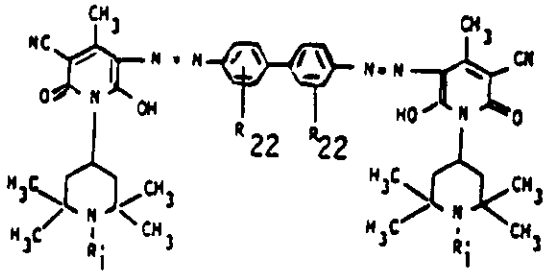
R_5 signifie l'hydrogène,

avec 1 mole d'un composé de formule XXII



(XXII)

10. Procédé de préparation des pigments disazoïques de formule XXIII

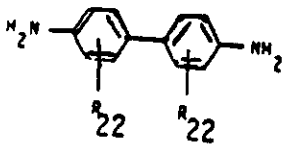


(XXIII)

dans laquelle

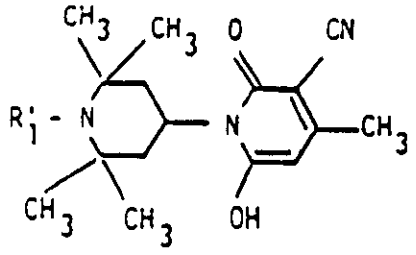
les deux substituants R'_1 signifient l'hydrogène ou un groupe (alkyle en C_1-C_2)-carbonyle, en particulier l'hydrogène, et

les deux substituants R_{22} signifient le chlore, le brome ou un groupe méthyle, méthoxy ou éthoxy, caractérisé en ce qu'on copule 1 mole d'une diamine tétrazotée de formule XXIV



(XXIV)

avec deux moles d'un composé de formule XXV



(XXV),

11. Procédé de coloration des matières plastiques dans la masse et des vernis, caractérisé en ce qu'on utilise un ou plusieurs pigments qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs groupes pipéridyle portant deux substituants à chacune des positions 2 et 6.

For official use

THE PATENT OFFICE
- 4 AUG 1993
RECEIVED BY HAND

Your reference
CASE 153-5086

Notes
Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071–829 6910).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the ents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:
- *the whole description*
- *those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)*

luding all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

The Patent Office

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77 **Patents Act 1977**

❶ European Patent number

1 Please give the European Patent number:

241419

❷ Proprietor's details

2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name SANDOZ A.G.

Address LICHTSTRASSE 35
4002 BASEL
SWITZERLAND

Postcode

RECEIVED
10 AUG 1993
EUROPEAN PATENT OFFICE

ADP number (if known):

❸ European Patent Bulletin date

Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date 19.05.93

(day month year)

Please turn over

0.19

❹ Agent's details

4 Please give name of agent *(if any)*:

❺ *An address for service in the United Kingdom must be supplied.*

❻ Address for service

5 Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name B.A. YORKE & CO.

Address COOMB HOUSE
7. ST JOHNS ROAD
ISLEWORTH
MIDDLESEX TW7 6NH

Postcode

ADP number
(if known)

Signature

Please sign here ➡

Signed B.A. Yorke & Co. Date 16. 7. 97
(day month year)

Reminder

Have you attached:

- ❑ *one duplicate copy of this form?*
- ❑ *two copies of the translation (verified to the satisfaction of the Comptroller)?*
- ❑ *any continuation sheets (if appropriate)?*

VERIFICATION

I, Janet Crook, citizen of the United Kingdom c/o B.A. Yorke and Co., Coomb House, 7 St. John's Road, Isleworth, Middlesex TW7 6NH, do solemnly declare as follows:

That I am acquainted with the English and German languages, and that the text on the following pages is a true and correct translation of the description and claims of European Patent 0241419 designating the United Kingdom.

And I make this solemn declaration conscientiously believing the same to be true.

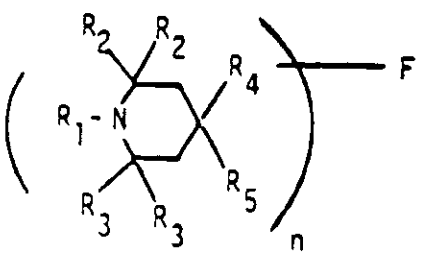
Date: 19.7.93 Signature: J. Crook

It has been found that by using pigments which contain one or several 2,2,6,6-tetraalkylpiperidyl groups in the molecule, not only are dyeings of highest quality obtained on plastics and lacquer finishes, but the plastics and lacquers may also be protected against the destructive effect of light, especially UV-radiation, and atmospheric influences.

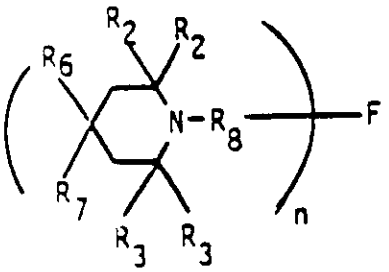
Pigments are understood here to be those solid, organic compounds which are insoluble practically in all solvents (with the exception of the highest concentrated, strong mineral acids, especially sulphuric acid) and also remain physically and chemically unchanged and unaffected in the medium or substrate in which they are dispersed.

Whilst, in the case of water-soluble (textile) dyes and disperse dyes, the introduction of 2,2,6,6-tetraalkylpiperidyl groups brings practically no advantages, the improvement of pigments by the introduction of 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine groups is striking.

The new pigments generally correspond to formula I or II



(I),



(II),

wherein

R_1 is hydrogen, C_{1-8}-alkyl, C_{3-10}-alkenyl, phenyl, phenyl-C_{1-4}-alkyl or acyl,

the two R_2 and the two R_3, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

R_4 is the direct bond or a bridging member, which

optionally together with R_5 forms an iso- or heterocyclic ring,

R_5 is hydrogen, C_{1-2}-alkyl or together with R_4 are the atoms necessary to form an iso- or heterocyclic ring system,

R_6 is hydrogen, or hydroxy or amino - both optionally further substituted, or with R_7 is an iso- or heterocyclic ring system,

R_7 is hydrogen, C_{1-2}-alkyl, or together with R_6 are the atoms necessary to form an iso- or heterocyclic ring system,

R_8 is the direct bond or a bridging member,

F is the radical of a pigment dye, and

n is 1, 2, 3 or 4.

By bridging members R_8 are understood groups which form amide bonds in particular with the piperidyl-nitrogen atom, e.g. those of formula -CO-, $-CH_2-CO-$, $-O-CH_2-CO-$ or $-SO_2-$.

In formulae I and II, F preferably signifies the radical of a mono- or disazo dyestuff, whereby the piperidyl radical, resp. the piperidyl radicals, may be attached to the diazo components and/or to the coupling components as substituents.

Examples of such pigments are characterized by the following formulae:

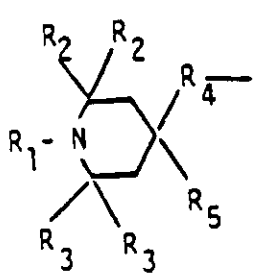
Mono- or disazo pigments

$B-D_1-N=N-K'_1$ (a), $D'_1-N=N-K_1-B$ (b), $B-D_1-N=N-K_2-N=N-D_1-B$ (c),

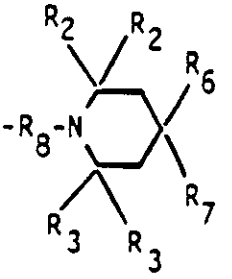
$B-K_1-N=N-D_2-N=N-K_1-B$ (d), $D'_1-N=N-\underset{\displaystyle B}{K}-N=N-D'_1$ (e),

wherein

B is a group of formula III a or III b



(III a),



(III b),

D_1 is the divalent radical of a diazo component (derived from a monoamine) which is usual with pigment dyes,

D'_1 is the radical of a diazo component which is usual with pigment dyes,

D_2 is the divalent radical of a disazo component (derived from a diamine) which is usual with pigment dyes,

K is the trivalent radical of a coupling component which is free from water-solubilizing groups and may be coupled twice,

K_1 is the divalent radical of a coupling component (may be coupled once) which is usual with pigment dyes,

K'_1 is the radical of a coupling component which is usual with pigment dyes, and

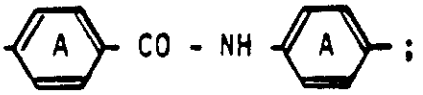
K_2 is the radical of a compound which is coupled twice and is usual with pigment dyes.

D_1 is for example a 1,3- or 1,4-phenylene radical bearing up to two substituents from the series chlorine, bromine, C_{1-2}-alkyl, C_{1-2}-alkoxy, carboxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl, or it is a 1,4-, 1,5- or 1,8-anthraquinonylene radical which may bear up to two substituents from the group chlorine, bromine, hydroxy, C_{1-3}-alkoxy or acylamino;

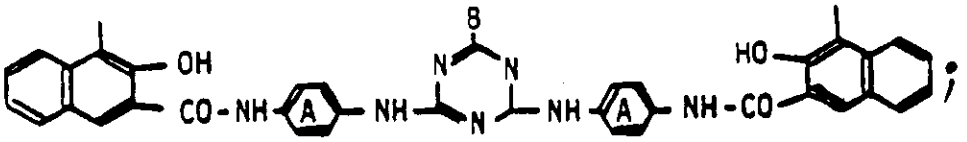
D'_1 is for example a phenyl radical which optionally bears up to three substituents, whereby the substituents are from the group (up to two) chlorine, bromine, C_{1-2}-alkoxy, C_{1-4}-alkoxycarbonyl and (maximum one) acylamino;

D_2 is for example a 4,4'-diphenylene radical bearing up to four substituents from the group chlorine, bromine, C_{1-2}-alkyl and

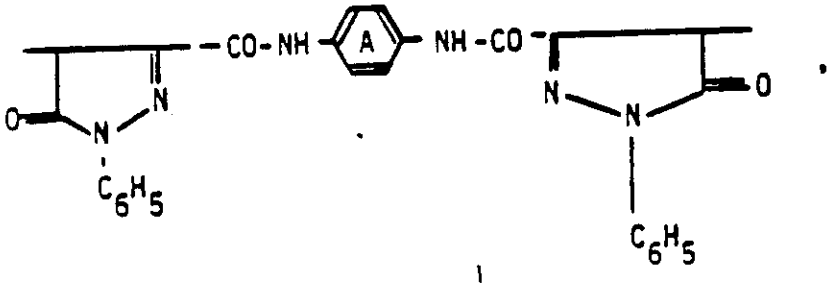
C_{1-2}-alkoxy, or it is a radical of formula

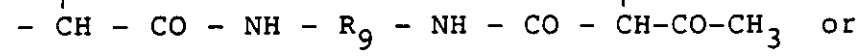


$\rangle$K-B is for example a radical of formula

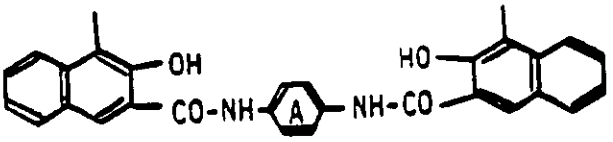


K_2 is for example a radical of formula

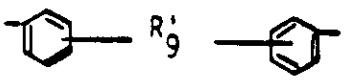


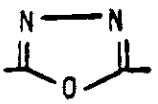


or

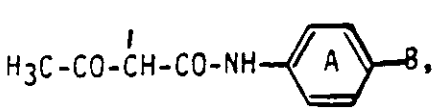


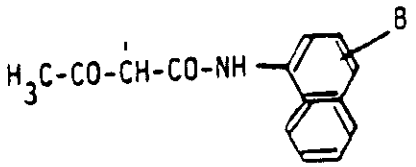
wherein

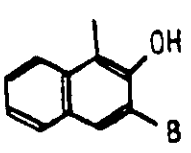
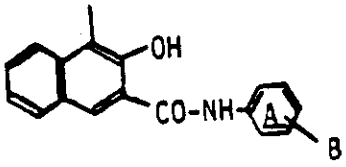
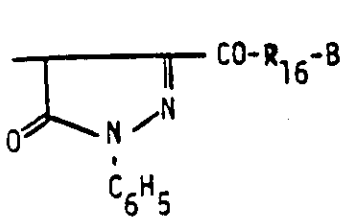
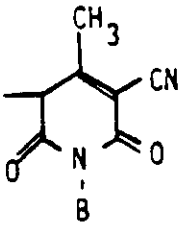
R'_9 is 1,4-phenylene optionally bearing up to two substituents from the group chlorine, bromine, methyl or C_{1-2}-alkoxy, or it is 4,4'-diphenylene, 1,4- or 1,5-naphthylene, or a group of formula 

and R'_9 is a group of formula $-CH_2-$, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -NH-CO-CO-NH- or 

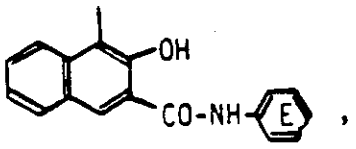
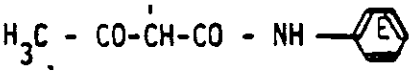
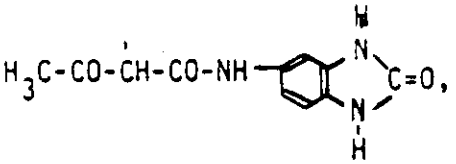
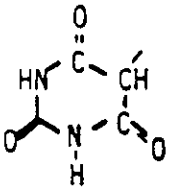
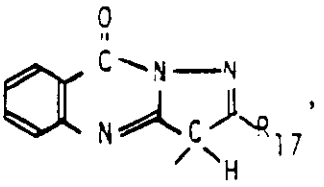
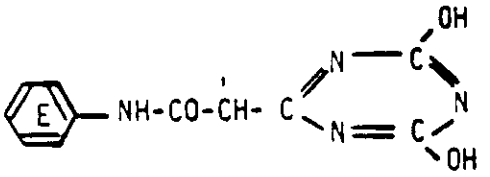
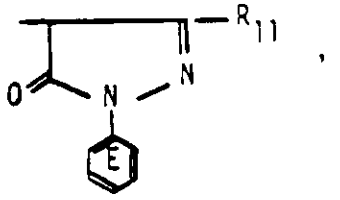
the group K_1-B is for example a radical of formula






,

,

or

.

groups K'_1 correspond e.g. to formula


,


,

,

,

or

.

wherein

R_{11} is methyl or a carboxylic acid group which is optionally esterified with a C_{1-4}-alcohol,

R_{16} is an oxygen or -NH- bridge and

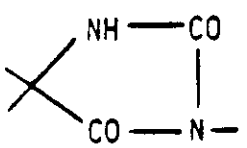
R_{17} is hydroxyl, methyl or phenyl, the nuclei marked A may optionally bear up to two substituents and the nuclei marked E may optionally bear up to three substituents from the group chlorine, bromine, C_{1-2}-alkyl and C_{1-2}-alkoxy.

In the groups of formulae I, II, III a and III b, the following significances are preferred:

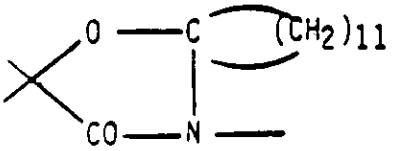
R_1 is hydrogen or acyl, whereby acyl is understood to be in particular formyl, C_{1-4}-alkylcarbonyl or a group of formula -CO-CO-O-C_{1-4}-alkyl,

all R_2s and R_3s are methyl,

R_4 is the direct bond or a group of formula -NH-CO-, -NH-SO_2-, -NH-CO-O-, -NHCO-CH_2-O-, -NH-CO-CO-, -NH-CO-CO-NH-, -NH-CO-CO-O-, -O-CO-, -O-SO_2-, -O-CO-CO-, -O-CO-CO-O-, -O-CO-NH- or -O-CO-CO-NH-, preferably -NH-CO- or -NH-CO-CH_2-O-, or together with R_5 and the carbon atom attached to them, is a group of formula f or g



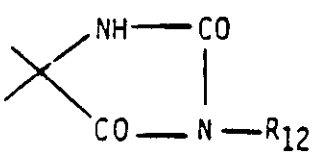
(f)



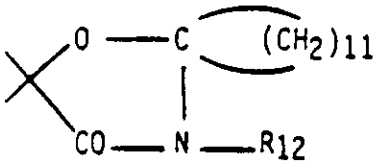
(g),

R_5 is hydrogen, or together with R_4 and the carbon atom attached to them, is a group of formula f or g, preferably a hydrogen atom,

R_6 is an amino, mono- or di-C_{1-4}-alkylamino group, a C_{1-2}-alkylcarbonylamino or benzoylamino group, preferably an amino or benzoylamino group, or together with R_7 and the carbon atom attached to them, is a group of formula h or i



(h)



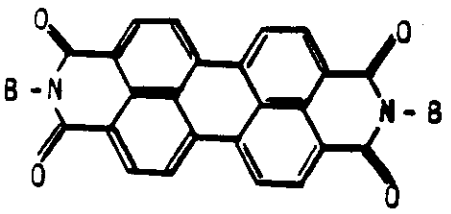
(i)

and

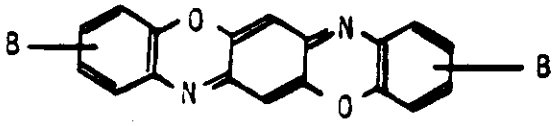
R_7 is hydrogen, or together with R_6 and the carbon atom attached to them, is a group of formulae h or i, preferably hydrogen,

R_{12} is hydrogen, C_{1-4}-alkyl or C_{1-4}-alkoxycarbonyl-C_{1-3}-alkyl.

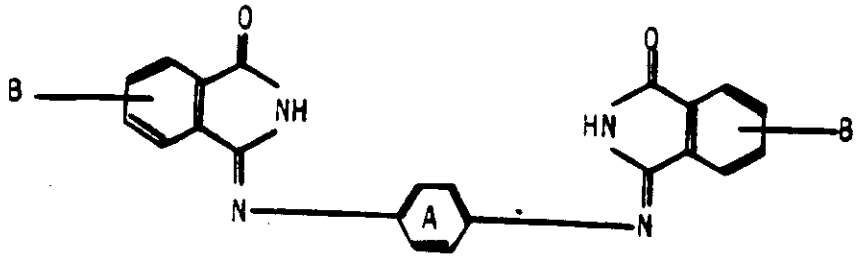
Further pigments according to the invention (containing no azo groups) correspond e.g. to formulae IV to X



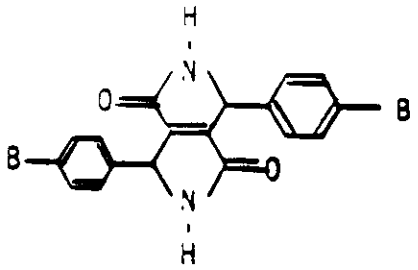
(IV),



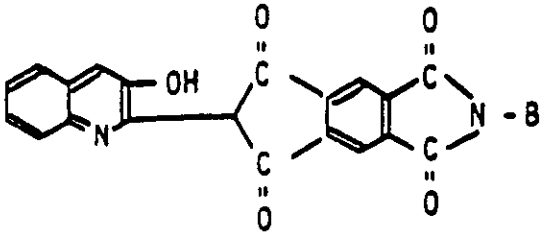
(V),



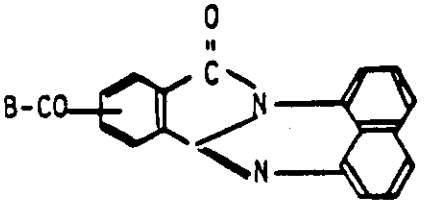
(VI),



(VII),

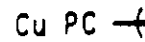


(VIII),



(IX)

or



(X),

wherein

B is a group of formula III a or III b (above),

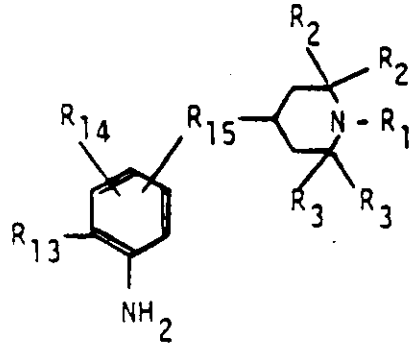
CuPC is an optionally halogenated copper-phthalocyanine radical and

p is a number from 1 to 4,

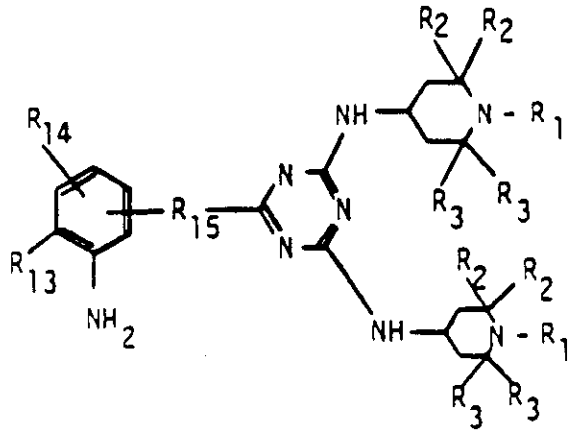
and the ring A may bear up to two substituents (as given above).

Preparation of the pigments containing piperidyl groups (of formula III a and/or III b) takes place in a manner which is familiar to the specialist, usually by amide formation (formation of an amide bridge), ester formation or by forming an imine, a ketone or an ether. In the case e.g. of azo pigments, unification of the group of formula III a and/or III b with the diazo or coupling component is undertaken prior to diazotisation and coupling.

Appropriate amines for diazo components which contain a group of formula B (= formula III a or III b) correspond e.g. to formulae p and r



(p)



(r),

wherein

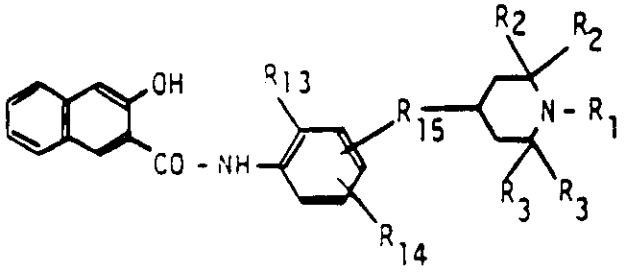
R_1, R_2 and R_3 possess the above-mentioned significances,

R_{13} is hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-3}-alkoxycarbonyl,

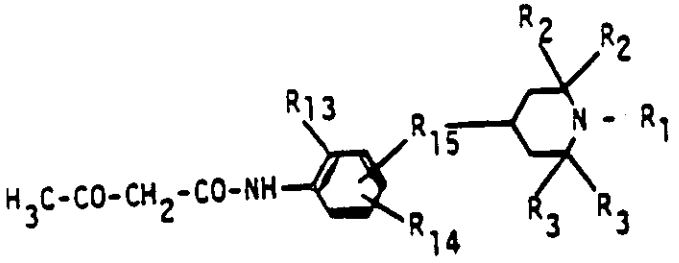
R_{14} is hydrogen, chlorine, bromine or methyl, preferably hydrogen or chlorine, and

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, CO-O- or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical).

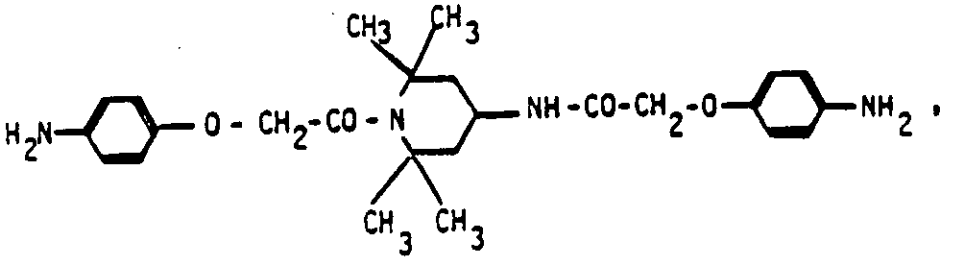
These compounds p and r may also be reacted e.g. with 2-hydroxy-naphthalene-3-carboxylic acid (chloride) or with diketene to form coupling components of the type



resp.



A very interesting diamine which may be used for the production of disazo dyes corresponds to formula



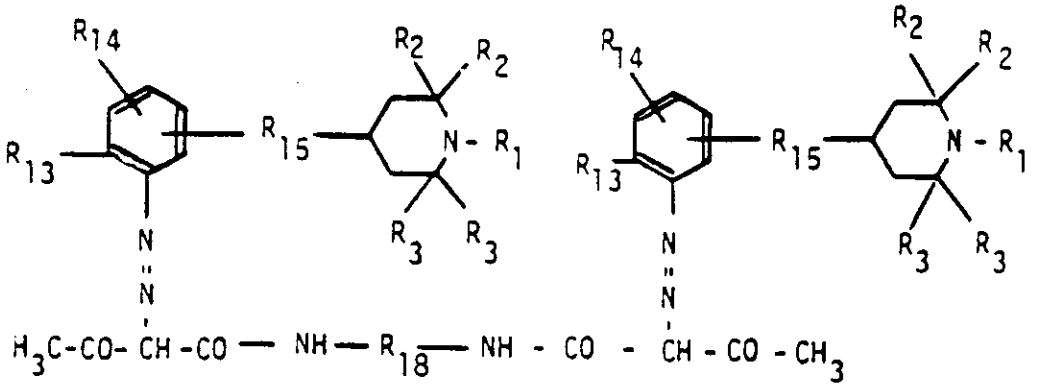
It is produced by reacting 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine with chloroacetic acid chloride, then the reaction product is condensed with para-nitrophenol and finally reduced (e.g. with Fe/C_2H_5OH) to the diamine.

Even if for cost reasons compounds (of formulae I and II) in which R_1 is hydrogen are often preferred, the compounds in which R_1 is optionally substituted alkyl or acyl often have better stabilizer activity. Such compounds are obtained for example from the reaction of 2,2,6,6-tetramethyl-4-(3'-nitro-4'-chlorobenzoyl-amino)-piperidine with KNCO/HCl, to form the 1-carbonamide compound, with acetyl chloride to form the 1-acetyl compound, with chloroformic acid methylester to form the 1-methoxy-carbonyl compound, with oxalic acid dichloride to form the structure of formula

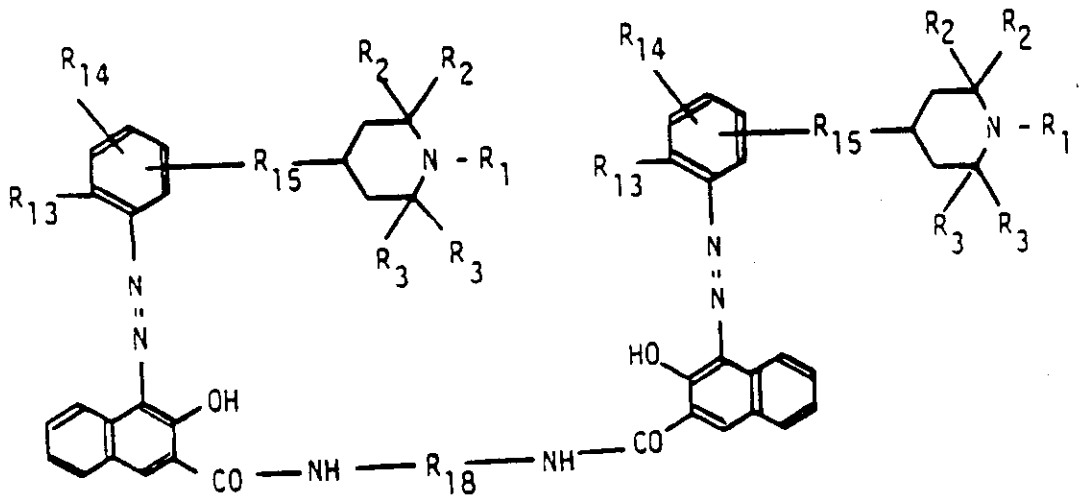
$$>N - CO - CO - N<$$

and with $ClCH_2CH_2OH$ to form 1-β-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetra-methyl-4-(3'-nitro-4'-chlorobenzoylamino)-piperidine. By reducing the 3'-nitro group, the corresponding diazotisable amine is readily obtained, but this may also be reacted (as already described above e.g. with 2-hydroxynaphthalene-3-carboxylic acid or with diketene) to form coupling components.

Preferred new pigments correspond to formulae XII and XIII



(XII),



(XIII)

wherein (in both formulae)

all R_1s are hydrogen or acyl,

all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member.

The preferred significances in formulae XII and XIII are (respectively independently of the remaining substituents):

all R_1s are hydrogen,

all R_2s and R_3s are methyl,

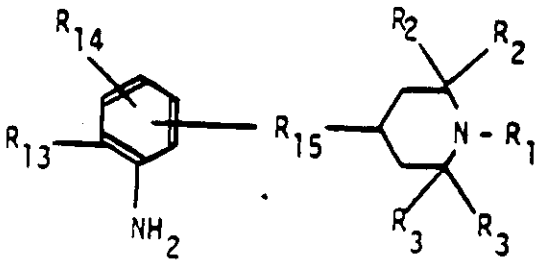
all R_{13}s are chlorine, methyl, methoxy or C_{1-2}-alkoxy-carbonyl,

all R_{14}s are hydrogen, chlorine or C_{1-2}-alkoxycarbonyl, especially hydrogen,

all R_{15}s are a group of formula -CO-NH- or $-SO_2$-NH-, especially -CO-NH- and

R_{18} is 1,4-phenylene or 4,4'-diphenylene which optionally bears up to two substituents from the group chlorine, bromine, methyl or methoxy, or it is unsubstituted 1,4- or 1,5-naphthylene.

The pigments of formulae XII and XIII may be produced 1. by coupling two mols of a diazotised amine or mixture of such amines of formula p'

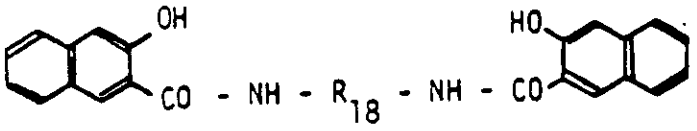


(p)

with one mol of a compound of formula XIV

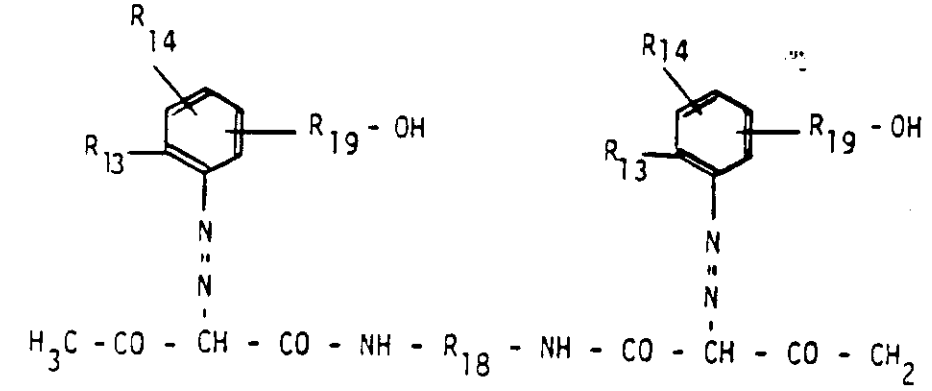
$$H_3C\text{-}CO\text{-}CH_2 - CO - NH - R_{18} - NH - CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \quad (XIV)$$

resp. (for pigments of formula XIII) with one mol of a compound of formula XV

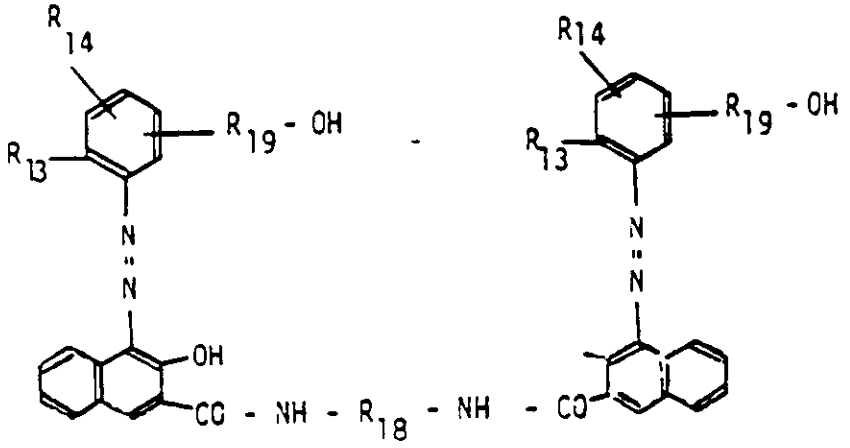


(XV),

or 2. by condensing one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid compound of formula XVI or XVII

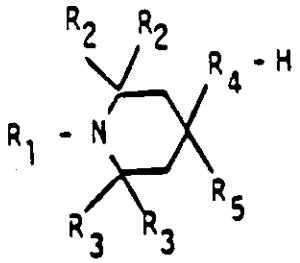


(XVI),



(XVII),

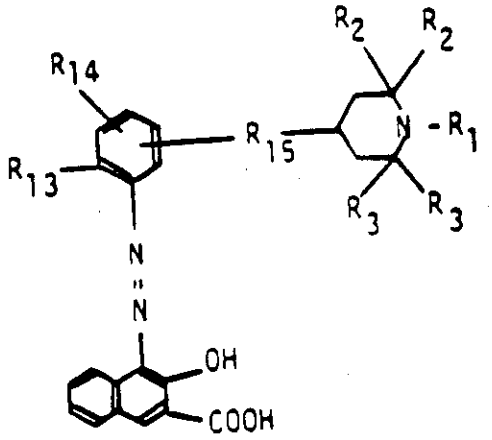
wherein in both formulae R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group, resp. a functional acid derivative, preferably the acid chloride of these compounds,
with 2 mols of a 4-amino- or 4-hydroxypiperidine compound of formula III'a



(III'a),

wherein
R_4 is a -NH- or -O- bridge and
R_5 is hydrogen.

The compounds of formula XIII are also obtained by the condensation of two mols of an azocarboxylic acid compound of formula XVIII



(XVIII)

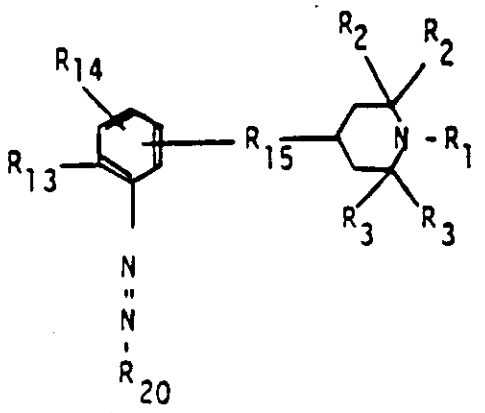
or of a functional acid derivative, preferably the acid chloride, of this compound, with one mol of a diamine of formula XIX

$$H_2N - R_{18} - NH_2 \qquad (XIX).$$

Diazotisation and coupling are effected analogously to similar known syntheses. The condensation reactions preferably take place in an inert solvent, e.g. an alkylbenzene (toluene, xylene etc.), a halobenzene (preferably ortho-dichlorobenzene) or another higher-boiling hydrocarbon, at temperatures of between 80°C and 150°C.

The compounds of formulae XIV, XV, XVI, XVII, XIX and III'a are known, compounds p' and XVIII may be easily produced analogously to known methods (condensation) from known intermediate products (see also example 1).

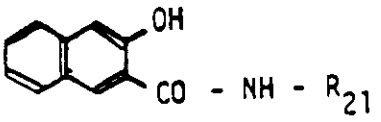
Further preferred new pigments correspond to formula XX

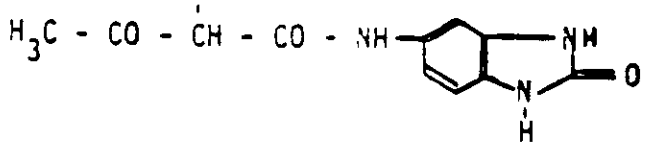


(XX),

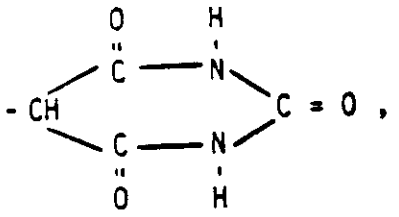
wherein R_1, R_2, R_3, R_{13}, R_{14} and R_{15} possess the significances given above, and

R_{20} is a group of formula





or



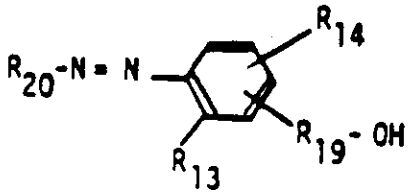
and

R_{21} is benzimidazolonyl-5, or it is phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy or one benzoylamino group.

Production of these compounds takes place (analogously to the above-described methods) either by coupling one mol of a diazotised amine of formula p with one mol of a compound of formula XXI

$$R_{20} - H \qquad (XXI)$$

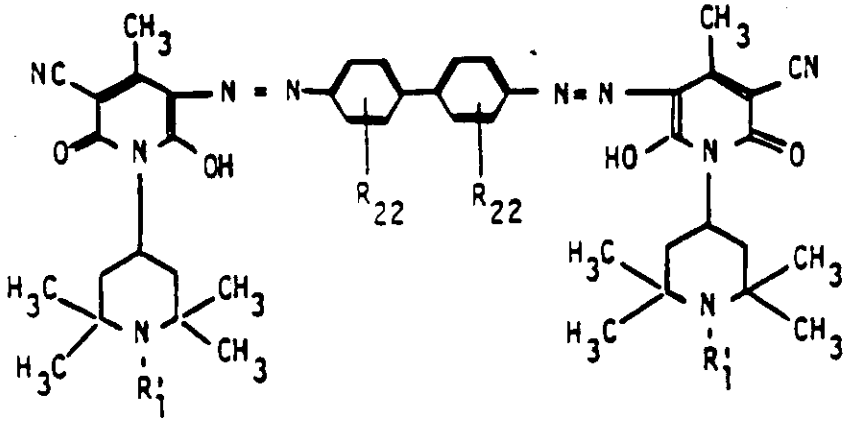
or by condensing one mol of a monoazocarboxylic or -sulphonic acid (respectively a functional derivative of such an acid, preferably the acid chloride) of formula XXII



(XXII)

with one mol of a compound of formula III'a (above).

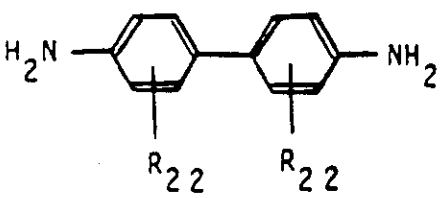
Further preferred pigments correspond to formula XXIII



(XXIII),

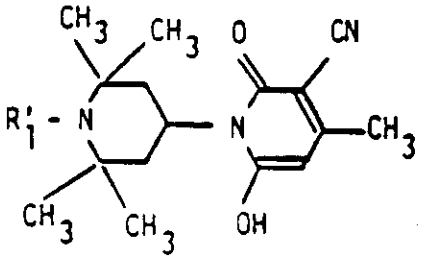
wherein the two R_1' are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen, and
the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, especially chlorine.

Production of the compounds of formula XXIII is effected by coupling one mol of a tetrazotised diamine of formula XXIV



(XXIV)

with two mols of a compound of formula XXV

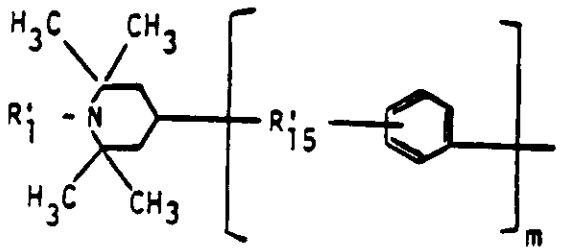


(XXV),

which takes place analogously to similar known processes.

The compound of formula XXV may be readily produced in a manner which is familiar to the specialist, e.g. by the condensation of 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine with cyanoacetic acid methylester and acetoacetic acid ethylester, with optional subsequent acylation (as defined for R'_1) or by the aceto-acetylation of 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine with diketene and cyclization to form the pyridone with cyanoacetic acid methylester.

Further valuable pigments correspond to formula IV, wherein B is respectively a group of formula



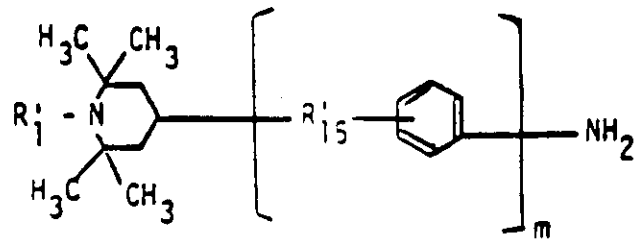
(XXVI),.

R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,

R'_{15} is a group of formula -NH-, -NH-CO- or -NH-SO_2- (the amino group being attached to the piperidyl radical) and

m is 0 or 1.

Production of these compounds is effected by the condensation of one mol of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, or of a functional derivative of this compound, preferably the dianhydride, with 2 mols of a compound of formula XXVII

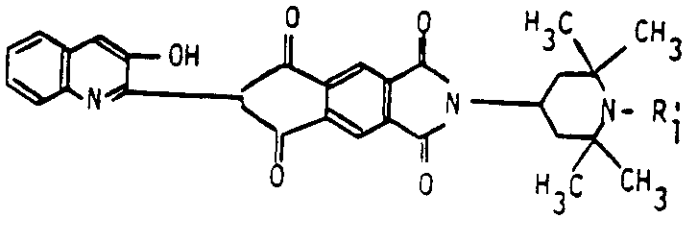


(XXVII)

This condensation is carried out analogously to the known preparation methods for perylenetetracarboxylic acid diimides (see also example 4).

Production of the compounds of formula XXVII is also effected in a manner which is familiar to the specialist.

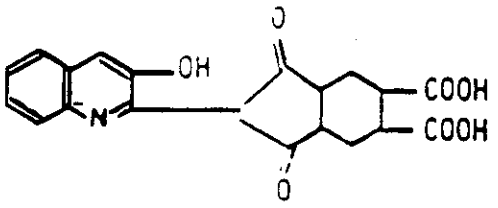
Further interesting pigments correspond to formula XXVIII



(XXVIII),

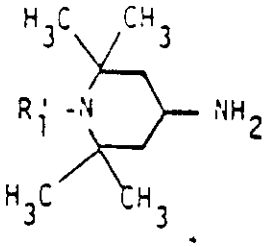
wherein R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl, preferably hydrogen.

Production of this compound is effected by the condensation of one mol of a compound of formula XXIX



(XXIX)

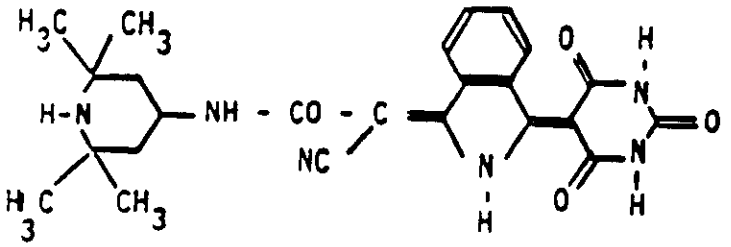
or of a functional acid derivative, preferably the anhydride of this dicarboxylic acid, with one mol of a compound of formula XXX



(XXX)

The quinophthalone compound of formula XXIX and the compounds of formula XXX are known, the condensation reaction is effected analogously to known methods for the production of similar imides (see also example 5).

A further interesting pigment corresponds to formula XXXI



(XXXI),

It is produced by the condensation of one mol of phthalimide with 1 mol of 2,2,6,6-tetramethyl-4-cyanoacetylaminopiperidine and 1 mol of barbituric acid. The conditions of this reaction are described in example 3.

Application of the new pigments is effected in the usual manner.

The light fastness of the plastics thus dyed is excellent. In particular, the tensile strength, after exposure to light, of polypropylene fibres, which have been dyed with the pigments according to the invention, is better than that found with a dyeing made with conventional pigments.

Better applicatory properties of the pigments are often obtained if, after production of the pigments, the dry or moist filter cake is stirred into an aqueous solution, rendered alkaline with soda, at 100°C, then the pigment is filtered off, washed until neutral and dried.

It may also be advantageous to decoct the pigments, prior to their application, in a high-boiling solvent (in which the pigments themselves do not dissolve) in order to purify them. The preferred solvent used for this purpose is e.g. dimethyl-formamide.

JP-A-59147054 describes disperse dyes which contain a 2,2,6,6-tetraalkylpiperidyl group in the molecule. According to the details in this document, hydrophobic fibres consisting of synthetic or semi-synthetic materials are dyed with these disperse dyes using an aqueous medium in which the dyes are finely dispersed or using a solution in an organic solvent, at temperatures of above 105°C.

The compounds according to the patent application are pigments which are insoluble in water and other conventional solvents, and are applied like other pigments, and in the plastic masses and lacquer finishes dyed by them, not only do they correspond to even the highest fastness requirements, but also protect these plastics against the destructive activity of light and other atmospheric influences.

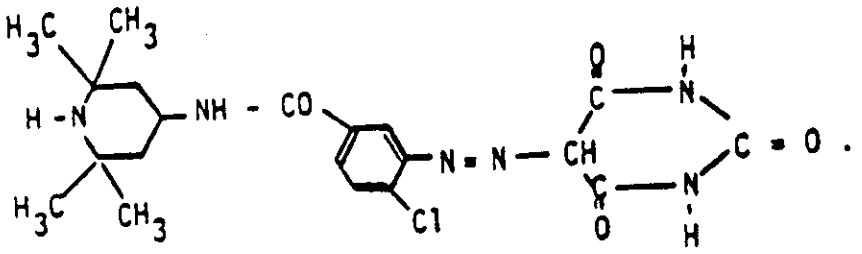
In the following examples, the parts and percentages are by weight. The temperatures are given in degrees celsius. The parts

by volume are understood to mean the volume of equal parts by weight of water.

EXAMPLE 1

61.9 parts of 3-amino-4-chloro-benzoic acid-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 100 parts of water and 105 parts of glacial acetic acid, mixed with 75 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 100 parts of ice, then mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 51 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution and stirred for a further 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution obtained is filtered until clear.

25.6 parts of barbituric acid are dissolved in 100 parts of water and 20 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, then precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of water and 21 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5° and mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution which has similarly been cooled. The resultant yellow suspension is stirred for 3 hours with further cooling, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, then filtered, the deposit is washed with water until free from salt and acid, dried at 80° and ground. The pigment of formula

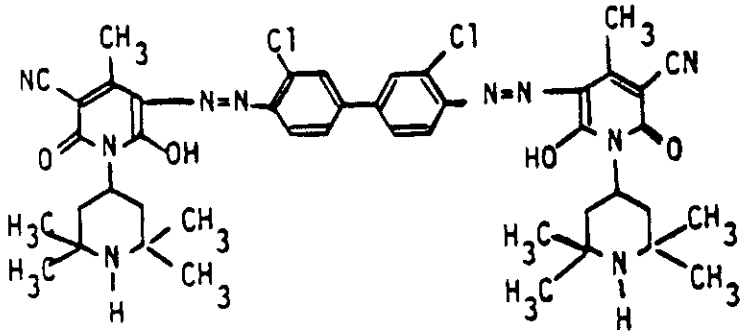


is thus obtained. It dyes polypropylene in yellow shades with very good fastness, whereby the dyed plastic may also be processed into fibres having very good tensile strength.

EXAMPLE 2

25.3 parts of 4,4'-diamino-3,3'-dichloro-1,1'-diphenyl are stirred for 1 hour at room temperature in 60 parts of water and 60 parts of concentrated hydrochloric acid, then cooled to 0 to +5° by applying an ice bath and sprinkling in 100 parts of ice, then mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 51 parts by volume of 4-normal aqueous sodium nitrite solution and stirred for a further 1 hour at 0 to +5°. Finally, the diazo solution obtained is filtered until clear.

57.8 parts of 1-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyridone(6) are dissolved in 200 parts by volume of water and 25 parts by volume of 30% aqueous sodium hydroxide solution, and precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of ice, 100 parts by volume of water and 25 parts by volume of glacial acetic acid. The suspension is mixed whilst stirring at 0 to +5°, over the course of 20 to 30 minutes, with the above-described diazo solution. The resultant red suspension of the pigment of the formula below

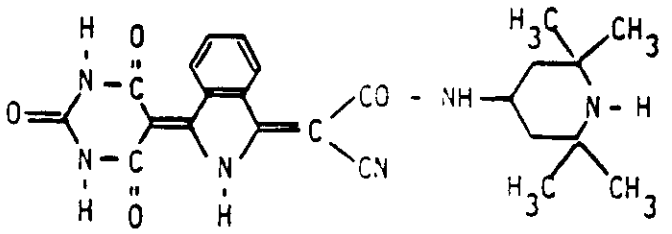


is stirred for another 3 hours at 0 to +5° and for 1 hour at 80 to 85°, filtered, the deposit washed with water until free from salt and acid, and dried in a vacuum at 80°. 83.6 parts of the pigment of the above formula are obtained. It dyes polypropylene

in red shades with very good fastness, whereby the dyed plastic may also be processed into fibres having very good tensile strength.

EXAMPLE 3

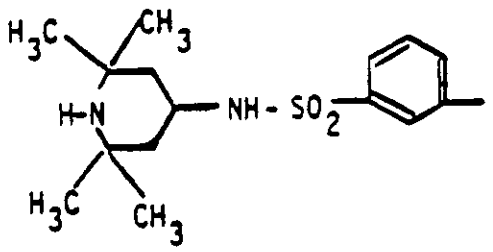
1.2 parts of sodium metal are dissolved in 80 parts of methanol. 12.8 parts of phthalodinitrile are added to the solution which has been cooled to 20°. The suspension is stirred for 1½ hours at 20-25°. Then, 23.5 parts of 4-cyanoacetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine are added and stirring is effected for 16 hours at room temperature. After adding 3 parts of conc. acetic acid, the golden-yellow intermediate compound which has separated is filtered off, washed with methanol and water and dried in a vacuum at 60°.
17.5 parts of this intermediate compound are stirred into 100 parts of dimethylformamide and mixed with 6.4 parts of barbituric acid. A yellow dyestuff is rapidly formed even at room temperature. After stirring for 16 hours at 20-25°, heating is effected for one hour to 80° and 3 parts of conc. acetic acid are added. The resultant pigment of formula



is filtered off at 20°, washed with dimethylformamide and cold water and dried.
After appropriate grinding of the pigment, it produces very fine yellow dyeings with excellent fastness on plastics and lacquer finishes. The 4-cyanoacetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine serving as starting material is obtained as fine colourless crystals having a m.p. of 150-152° by reacting 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with cyanoacetic acid ethylester without a solvent at 90°.

EXAMPLE 4

4.8 parts of zinc acetate dihydrate, 6.5 parts of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride and 14.3 parts of 3-aminobenzenesulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinyl-amide are heated to 220° in 120 parts of quinoline under a weak nitrogen atom, and left at this temperature for 5 hours. After this time, a sample which is boiled in diluted soda solution no longer shows any free perylenetetracarboxylic acid. After cooling to 100°, the mixture is filtered, and the residue washed with quinoline, methanol and water. The moist presscake is heated to 95° in 100 parts of 2% aqueous soda solution, filtered, washed until neutral, dried and ground. 9 parts of a bordeaux-coloured pigment of formula IV are obtained, wherein B is respectively a group of formula



It has excellent properties on plastics.

3-aminobenzenesulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinyl-amide is produced by means of sulphochlorination and amidation of nitrobenzene with a subsequent sulphide reaction. A white powder with a m.p. of 244-245° is obtained.

EXAMPLE 5

65.4 parts of pyromellitic acid dianhydride and 61 parts of 3-hydroxy-2-methyl-quinoline-4-carboxylic acid are heated to 205° (reflux) in 1000 parts of nitrobenzene over the course of 1 hour, whilst distilling off the reaction water, and then left at this temperature for 3½ hours. The mixture is then cooled to 10°, filtered at this temperature after stirring for 1 hour, washed with toluene and ethanol and dried. 93 parts of dark brown quino-

phthalone intermediate product are obtained.

90 parts of the quinophthalone intermediate product are stirred to a homogeneous mixture for 1 hour with 900 parts of 1-methyl-2-pyrrolidone, before 42 parts of 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine are added at ca 25°. The temperature thereby rises to ca. 35°. After the exothermic reaction has died away, heating is effected to 120° over the course of 1 hour, and the mixture is left at this temperature for 2 hours. Then, the mixture is held at reflux for 15 hours whilst distilling off the reaction water, cooled to room temperature, filtered, washed with a little 1-methyl-2-pyrrolidone and alcohol, and dried. 81 parts of a bronze-coloured, crystalline product of formula XXVIII are obtained, wherein R'_1 is hydrogen.

The pigment, which is manufactured by acetone-salt grinding, dyes polypropylene in brown shades with very good fastness.

EXAMPLE 6

61.9 parts of 3-amino-4-chloro-benzoic acid-2',2',6',6'-tetra-methylpiperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 100 parts of water and 105 parts of glacial acetic acid, mixed with 75 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 100 parts of ice, mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 51 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution, and stirred for a further 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution is filtered until clear.

29.0 parts of 1,4-bis-acetoacetylamino-2-methylbenzene are dissolved in 100 parts of water and 20 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of water and 21 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5° and

mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution, which has similarly been cooled. The resultant yellow suspension is stirred for 3 hours whilst cooling further, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, then filtered, the deposit is washed with water until free from salt and acid, dried at 80° and ground. The pigment of formula XII is thus obtained, in which R_1 = hydrogen, all the R_2s and R_3s are methyl, R_{13} = chlorine, R_{14} = H, R_{15} = -NHCO- and R_{18} = 2-methyl-1,4-phenylene. It dyes polypropylene in yellow shades with very good fastness, whereby the dyed plastic may also be processed into fibres having very good tensile strength.

EXAMPLE 7

33.45 parts of the coupling product of 2 mols of diazotised 3-amino-4-chloro-benzoic acid and 1 mol of 1,4-bis-acetoacetyl-amino-2,5-dimethylbenzene are stirred into 300 parts by volume of ortho-dichlorobenzene and 1 part by volume of dimethylformamide, heated to 100°, mixed very slowly with 10 parts by volume of thionyl chloride, and stirred for 2 hours at ca. 100°, whereby the suspension thickens. The excess thionyl chloride, together with about 20 parts by volume of ortho-dichlorobenzene, is distilled off under a vacuum (20-30 mm Hg) at 70 to 80°. To the remaining mixture is added a solution of 15.5 parts of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine in 80 parts by volume of ortho-dichlorobenzene, stirring is effected for 2 hours at 120° and for a further 2 hours at 150°, then cooling is effected to 80 to 100°, the reddish-yellow pigment suspension is filtered, washed with ortho-dichlorobenzene, which is just as hot, until the filtrate is colourless, then the ortho-dichlorobenzene is removed (after cooling) with methanol, washed with water and the pigment dried.

The amides of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine used in these examples and in the examples of table 1 are produced as follows:

4-(4'-chloro-3'-aminobenzoyl)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

A solution of 55.2 parts of 3-nitro-4-chlorobenzoyl chloride in 200 parts by volume of toluene is added in drops at room temperature to a well stirred mixture of 100 parts by volume of toluene, 41 parts of 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine, 1 part of tetrabutyl ammonium bromide and 120 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution.
The mixture is stirred over night and the precipitated deposit is filtered off. After washing with toluene and n-hexane, the filtered substance is absorbed on the filter until dry, and in order to remove inorganic salts, is stirred into 1000 parts by volume of water. After further filtration and drying, 74 parts of 4(4'-chloro-3'-nitrobenzoyl)amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with a m.p. of 166-168° are obtained.

To convert this into the amine, 68 parts of this nitro compound are gradually added to a boiling mixture of 600 parts by volume of ethanol 94%, 80 parts of iron powder and 16 parts of 30% hydrochloric acid. Reduction is complete after boiling for several hours. After adding 14 parts of sodium carbonate, the solution is again filtered from the separated iron oxide. 4-(3'-amino-4'-chlorobenzene)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine is obtained from the filtrate by concentrating in a vacuum.

4-(3'-amino-4'-chlorobenzoyl)-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-acetyl-piperidine

68 parts of 4-(3'-nitro-4'-chlorobenzoyl)-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine are introduced into 250 parts of acetic acid anhydride. After adding 21 parts of triethylamine, the suspension is stirred firstly for 16 hours at room temperature and then for 3 hours at 100-110°. To complete precipitation of the acetyl derivative, the preparation is added to 1500 parts by volume of cold water and stirred at room temperature until all the excess acetic acid anhydride has been saponified. The deposit is

filtered off by suction, washed with water until neutral and dried. 72 parts of 4-(3'-nitro-4'-chlorobenzoyl)-amino-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with a m.p. of 198-200° are obtained.

Reduction with iron in aqueous alcohol takes place exactly as described for the unacetylated compound. 4-(3'-amino-4'-chlorobenzoyl)-amino-1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine with a m.p. of 233-234° is obtained in a very good yield.

EXAMPLE 8

76.0 parts of 4-amino-2,5-dichlorobenzenesulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 100 parts of water and 105 parts of glacial acetic acid, then mixed with 75 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 100 parts of ice, mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 51 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution and stirred further for 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution obtained is filtered until clear.

29.0 parts of 1,4-bis-acetoacetylamino-2-methylbenzene are dissolved in 100 parts of water and 20 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, then precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of water and 21 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5° and mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution which has similarly been cooled. The resultant yellow suspension is stirred for 3 hours whilst cooling further, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, filtered, the deposit washed with water until free from salt and acid, dried at 80° and ground. The pigment of formula XII is thus obtained, in which R_{13} and R_{14} are chlorine, R_{15} = $-SO_2NH-$, R_{18} =

methyl-1,4-phenylene, R_1 = H and all the R_2s and R_3s are methyl. It dyes polypropylene in yellow shades with very good fastness, whereby the dyed plastic may also be processed into fibres having very good tensile strength.

EXAMPLE 9

38.0 parts of 4-amino-2,5-dichlorobenzenesulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 50 parts of water and 50 parts of glacial acetic acid, mixed with 30 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 50 parts of ice, mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 26 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution and further stirred for 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution is filtered until clear.

18.8 parts of 2-hydroxy-3-naphthalenecarboxylic acid are dissolved in 10 parts of water of 50° and 15 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of water and 15 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5° and mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution which has similarly been cooled. The resultant red suspension is stirred for 3 hours whilst cooling further, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, filtered, the deposit is washed with water until free from salt and acid and dried at 80°. The azocarboxylic acid of formula XVIII is thus obtained, wherein R_1 = H, all R_2s and R_3s are methyl, R_{13} and R_{14} (in 5-position to the azo bridge) are chlorine and R_{15} is $-SO_2-NH-$.

57.9 parts of the azocarboxylic acid of the above formula are stirred with 300 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene. In order to remove the water, ca. 30 parts by volume of 1,2-dichloro-

benzene/water are distilled off under vacuum at 70-80°. The mixture is then cooled to 60°, 1 part by volume of dimethylformamide and 10.2 parts by volume of thionyl chloride are added, and stirring is effected for 3 hours at 100 to 110°, whereby the azocarboxylic acid is transformed into the corresponding acid chloride whilst SO_2 and HCl are given off. The excess thionyl chloride is subsequently distilled off under vacuum at 70-80°, together with 30 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene.

A 100° solution of 8.9 parts of 1,4-diamino-2,5-dichlorobenzene, dissolved in 150 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene, is now added to the acid chloride suspension. The resultant red pigment suspension is stirred for 2 hours at 120° and 2 hours at 150°, finally filtered at 100°, washed with 400 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene of 100°, and after cooling to room temperature, wshed with 500 parts by volume of methanol and 500 parts by volume of water.

The filter cake is then dried and ground. 59.8 parts of a red pigment are obtained, which is especially suitable for the mass dyeing of polypropylene spin fibres, since the tensile strength of the fibres thus dyed suffers less damage during exposure to light than when dyed with other conventional red pigments.

EXAMPLE 10

31 parts of 3-amino-4-chlorobenzoic acid-2',2,,6',6'-tetramethylpiperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 50 parts of water and 50 parts of glacial acetic acid, mixed with 30 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 50 parts of ice, mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 26 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution and further stirred for 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution obtained is filtered until clear.

18.8 parts of 2-hydroxy-3-naphthalenecarboxylic acid are dissolved in 100 parts of water of 50° and 15 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, then precipitated again by slowly introducing into a mixture of 100 parts of water and 15 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5°, and mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution which has similarly been cooled. The resultant red suspension is stirred for 3 hours whilst cooling further, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, filtered, the deposit is washed with water until free from salt and acid, and dried at 80°. The azocarboxylic acid of formula XVIII is thus obtained, wherein R_1 = H, all R_2s and R_3s are methyl, R_{13} = chlorine, R_{14} = H and R_{15} = -CO-NH-.

53.4 parts of the azocarboxylic acid of the above formula are stirred with 300 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene. In order to remove the water, ca. 30 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene/water are distilled off under vacuum at 70 to 80°. The mixture is then cooled to 60°, 1 part by volume of dimethylformamide and 10.2 parts by volume of thionyl chloride are added, and stirring is effected for 3 hours at 100 to 110°, whereby the azocarboxylic acid is transformed into the corresponding acid chloride whilst SO_2 and HCl are given off. The excess thionyl chloride is subsequently distilled off under vacuum at 70-80°, together with 30 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene.

A 100° solution of 8.9 parts of 1,4-diamino-2,5-dichlorobenzene, dissolved in 150 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene, is now added to the acid chloride solution. The resultant red pigment suspension is stirred for 2 hours at 120° and 2 hours at 150°, finally filtered at 100°, washed with 400 parts by volume of 1,2-dichlorobenzene of 100°, and after cooling to room temperature, wshed with 500 parts by volume of methanol and 500 parts by volume of water. The filter cake is then dried and ground. 56.7 parts of a red pigment are obtained, which is especially suitable for the mass dyeing of polypropylene spun fibres, since

the tensile strength of the fibres thus dyed suffers less damage during exposure to light than when dyed with other conventional red pigments.

EXAMPLE 11

The pigment obtained according to example 10 may also be produced in the following manner:
31 parts of 3-amino-4-chlorobenzoic acid-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidinylamide are stirred for 1 hour at room temperature in 50 parts of water and 50 parts of glacial acetic acid, mixed with 30 parts of conc. hydrochloric acid, stirred for a further hour, then cooled to 0 to 5° by applying a bath of ice water and sprinkling in 50 parts of ice, mixed whilst stirring over the course of 15 to 20 minutes with 26 parts by volume of 4-N aqueous sodium nitrite solution and further stirred for 1 hour whilst cooling to temperatures below 5°. Finally, the diazonium chloride solution obtained is filtered until clear.

25.9 parts of 1,4-bis-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamino)-2,5-dichlorobenzene are dissolved at 80° in 200 parts of water and 20 parts by volume of 30% sodium hydroxide solution, then precipitated again by slowly introducing into a mixture of 200 parts of water and 21 parts of glacial acetic acid, the suspension is cooled to 0 to 5° and mixed whilst stirring over the course of ca. 25 minutes with the diazonium salt solution which has similarly been cooled. The resultant red suspension is stirred for 3 hours whilst cooling further, 1 hour at room temperature and 1 hour at 80 to 85°, filtered, the deposit washed with water until free from salt and acid, dried at 80° and ground. The red pigment of the same chemical constitution as example 10 is thus obtained. In this case, in order to improve its fastness properties and technical application properties, it is aftertreated in an organic solvent, e.g. dimethylformamide or 1,2-dichlorobenzene, at a higher temperature, e.g. 80° to boiling temperature.

EXAMPLE 12

A third possibility of producing the pigment according to examples 10 and 11 consists in diazotising 3-amino-4-chlorobenzoic acid and coupling it in the manner given above with 1,4-bis-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamino)-2,5-dichlorobenzene. The resultant disazodicarboxylic acid is isolated, dried, converted into the dichloride using acid-chloride-forming agents (e.g. thionyl chloride) in an organic solvent (e.g. 1,2-dichlorobenzene) at 80-120°, and the dichloride is condensed with 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, without isolation, at temperatures between 80 and 150°. The resultant red pigment is filtered off, washed with hot 1,2-dichlorobenzene, and after cooling washed with methanol, and dried. It has equally good fastness properties and technical application properties as the pigment sample of the same chemical constitution prepared by the two other variants.

The pigments given in the following Table 1 are produced analogously to the procedure of example 4. They correspond to formula IV.

Table 1

Ex. No.	B	shade in polypropylene
13	2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4	red
14	4-[1'-acetyl-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidyl-(4')-aminocarbonyl]-phenyl	do.
15	4-[(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-(4')-aminocarbonyl]-phenyl	red-brown
16	4-[1'-acetyl-2',2',6',6'-tetramethyl piperidyl-(4')-amino]-phenyl	red-violet

The pigments given in the following Table 2 are produced analogously to the procedure of example 7. They correspond to formula XII, whereby all R_2s and R_3s are methyl; in examples 17 to 38, R_{14} is hydrogen; in examples 39 to 48, R_{14} is chlorine, in para-position to R_{13}; in examples 17 to 35, all R_{15}' s are amino-carbonyl, in examples 36 to 48 aminosulphonyl (amino group being attached to the piperidyl radical).
The piperidylaminocarbonyl group in examples 17 to 38 is attached in para-position, and in examples 39 to 48 in meta-position to R_{13}.

Table 2

Ex. No.	R_1	R_{13}	R_{18}	shade of dyeing in polypropylene
17	H	Cl	1,4-phenylene	yellow
18	H	Cl	2-chloro-1,4-phenylene	do.
19	H	Cl	2,5-dichloro-1,4-phenylene	do.
20	H	Cl	2-methoxy-1,4-phenylene	do.
21	H	Cl	2,5-dimethoxy-1,4-phenylene	reddish-yellow
22	H	Cl	2-chloro-5-methyl-1,4-phenylene	yellow
23	H	Cl	3,3'-dimethyl-4,4'-diphenylene	do.
24	H	CH_3	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
25	H	$-OCH_3$	do.	do.
26	H	$-COOCH_3$	1,4-phenylene	do.
27	H	do.	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
28	H	do.	2-methyl-5-chloro-1,4-phenylene	do.
29	H	$-COOC_2H_5$	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
30	$-COCH_3$	Cl	1,4-phenylene	do.
31	do.	Cl	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
32	do.	Cl	2-chloro-5-methyl-1,4-phenylene	do.
33	do.	$-COOCH_3$	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
34	do.	do.	2-chloro-5-methyl-1,4-phenylene	do.
35	do.	do.	1,4-phenylene	do.
36	H	Cl	do.	do.
37	H	Cl	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	do.
38	H	Cl	2-chloro-5-methyl-1,4-phenylene	do.
39	H	Cl	do.	do.
40	H	Cl	1,4-phenylene	do.
41	H	Cl	2-chloro-1,4-phenylene	do.
42	H	Cl	2,5-dichloro-1,4-phenylene	do.
43	H	Cl	2-methoxy-1,4-phenylene	do.
44	H	Cl	2,5-dimethoxy-1,4-phenylene	reddish-yellow
45	H	Cl	2,5-dimethyl-1,4-phenylene	yellow
46	H	Cl	3,3'-dimethyl4,4'-diphenylene	do.
47	H	Cl	1,5-naphthylene	do.
48	H	Cl	1,4-naphthylene	do.

The pigments of the following Table 3 are produced analogously to the procedure of example 9.

Table 3

Ex No.	diazo component	coupling component	condensation amine	shade
49	3-amino-4-chlorobenzene-sulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide	2-hydroxy-3-naphthoic acid	1,4-diamino-benzene	yellowish red
50	do.	do.	1,4-diamino-2-chloro-benzene	red
51	do.	do.	1,4-diamino-2-chloro-5-methylbenzene	red
52	do.	do.	1,4-diamino-2-methoxy-benzene	red-brown
53	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	red
54	do.	do.	1,4-diamino-2,5-dichloro-benzene	red
55	4-amino-2,5-dichlorobenzene-sulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide	do.	1,4-diamino-benzene	yellowish red
56	do.	do.	1,4-diamino-2-chloro-benzene	bluish-red
57	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	red
58	do.	do.	1,5-diamino-naphthalene	brown
59	do.	do.	1,4-diamino-2-methyl-5-chlorobenzene	red
60	4-amino-2,6-dichlorobenzene-sulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide	do.	1,4-diamino-benzene	do.

Ex. No.	diazo component	coupling component	condensation amine	shade
61	do.	do.	1,4-diamino-2,5-dichloro benzene	do.
62	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	red
63	do.	do.	1,5-diamino-naphthalene	brown
64	2-amino-4,5-dichlorobenzene-sulphonic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide	do. do.	1,4-diamino-benzene	red
65	do.	do.	1,4-diamino-2,5-dichloro benzene	do.
66	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	do.
67	do.	do.	1,5-diamino-naphthalene	brown

The pigments of the following Table 4 are produced analogously to the procedure of example 10, 11 or 12.

Table 4

Ex. No.	diazo component	coupling component	condensation amine	shade
68	3-amino-4-chlorobenzoic acid-2',2',6',6'-tetra-methylpiperidinylamide	2-hydroxy-3-naphthoic acid	1,4-diamino-benzene	yellowish red
69	do.	do.	1,4-diamino-2-chlorobenzene	red
70	do.	do.	1,4-diamino-2-chloro-5-methylbenzene	red
71	do.	do.	1,4-diamino-2-methoxybenzene	red-brown

Ex. No.	diazo component	coupling component	condensation amine	shade
72	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	red
73	3-amino-4-carbo-methoxy-benzoic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinylamide	do.	1,4-diamino-benzene	yellowish red
74	do.	do.	1,4-diamino-2-chlorobenzene	bluish-red
75	do.	do.	1,4-diamino-2,5-dichlorobenzene	red
76	do.	do.	3,3'-dichloro-benzidine	do.
77	do.	do.	1,5-diamino-naphthalene	brown

The monoazo pigments of the following Table 5 are produced analogously to the first part of example 10.

Table 5

Ex. No.	diazo component	coupling component	shade in poly-propylene
78	3-amino-4-chloro-benzoic acid-2',2',6',6'-tetra-methylpiperidylamide	2-hydroxy-3-naphthoic acid (4'-benzoylamino)-phenyl-amide	red
79	do.	5-(2'-hydroxy-3'-naphthoyl-amino)-benzimidazolone	brown
80	do.	5-acetoacetylaminobenz-imidazolone	yellow
81	3-amino-4-methoxycarbonyl-benzoic acid-2',2',6',6'-tetramethylpiperidylamide	2-hydroxy-3-naphthoic acid (4'-benzoylamino)-phenyl-amide	red
82	do.	5-(2'-hydroxy-3'-naphthoyl-amino)-benzimidazolone	brown
83	do.	5-acetoacetylamino-benz-imidazolone	yellow

Ex. No.	diazo component	coupling component	shade in polypropylene
84	4-aminobenzoic acid-2',2',6',6'-tetramethyl-piperidylamide	2-hydroxy-3-naphthoic acid-2'-methoxy-phenyl-amide	yellowish red
85	do.	2-hydroxy-3-naphthoic acid-2'-ethoxyphenyl-amide	scarlet
86	do.	2-hydroxy-3-naphthoic acid-phenylamide	red

APPLICATION EXAMPLE

990 parts of commercial UV-stabilized polypropylene (spin fibre type) are mixed for 10 minutes at room temperature with 10 parts of the pigment produced as in example 7 according to the "Dry-Colouring" method, and subsequently extruded. Fibres having a titre of 15 dtex are spun from this compound.

The tensile strength of these fibres which have been exposed to light for intervals of 200, 400, 600 and 800 hours are measured and compared with a zero sample (unexposed, dyed fibres). Fibres that have been exposed to light for 400 hours have a tensile strength of 57% compared with the unexposed fibres.

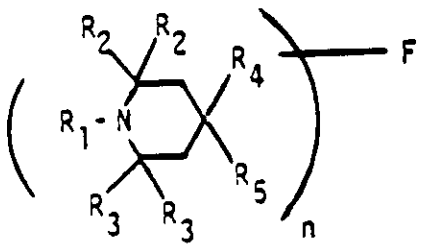
For comparison, the same polypropylene was dyed with the pigment according to example 2 of DE-AS 11 50 165 (under the same conditions), and spun into fibres. The fibres of this type when exposed to light for 400 hours have a tensile strength of only 20% compared with the zero sample.

Patent Claims

for contracting states BE, CH/LI, DE, FR, GB, IT, NL, SE

1. Pigment dyes, which contain per molecule one or several 2,2,6,6-tetraalkylpiperidyl groups.

2. The pigment dyes according to claim 1, of formula I



(I),

wherein R_1 is hydrogen, C_{1-8}-alkyl, C_{3-10}-alkenyl, phenyl, phenyl-C_{1-4}-alkyl or acyl,

the two R_2 and the two R_3, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

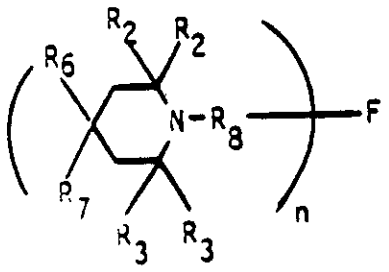
R_4 is the direct bond or a bridging member, which optionally together with R_5 forms an iso- or heterocyclic ring,

R_5 is hydrogen, C_{1-2}-alkyl or together with R_4 are the atoms necessary to form an iso- or heterocyclic ring system,

F is the radical of a pigment dye, and

n is 1, 2, 3 or 4.

3. The pigment dyes according to claim 1, of formula II



(II),

wherein

the two R_2 and the two R_3, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

R_6 is hydrogen, or hydroxy or amino - both optionally further substituted, or with R_7 is an iso- or heterocyclic ring system,

R_7 is hydrogen, C_{1-2}-alkyl, or together with R_6 are the atoms necessary to form an iso- or heterocyclic ring system,

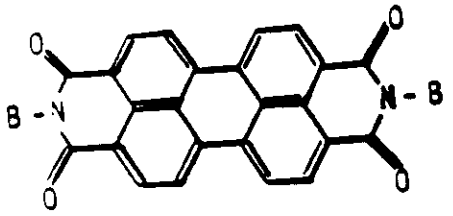
R_8 is the direct bond or a bridging member,

F is the radical of a pigment dye, and

n is 1, 2 or 3.

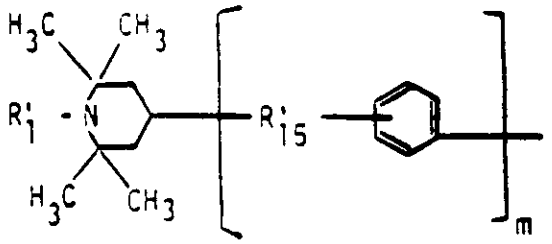
4. The pigment dyes according to claim 2 or 3, wherein F is the radical of an azo or disazo dye.

5. The pigment dyes according to one of claims 1 to 2, of formula IV



(IV),

wherein B is respectively a group of formula XXVI



(XXVI),

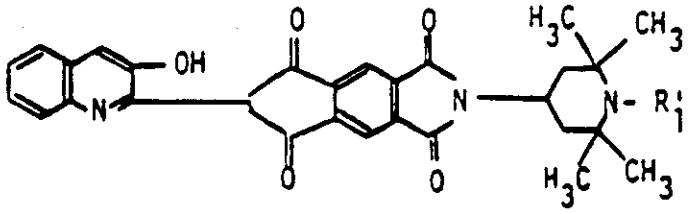
R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,

R'_{15} is a group of formula -NH , -NH-CO- or $-NH-SO_2-$

(the amino group being attached to the piperidyl radical)

and m is 0 or 1.

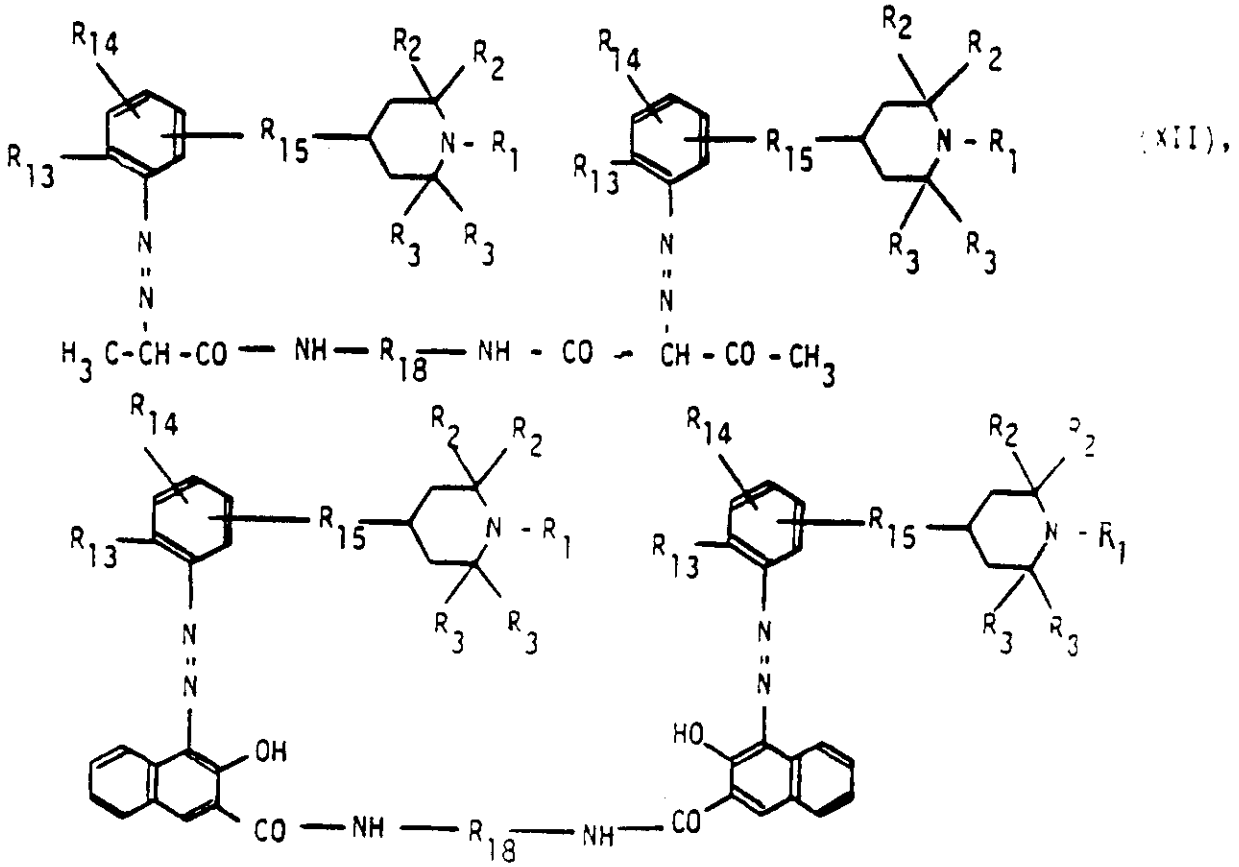
6. The pigment dyes according to one of claims 1 to 2, of formula XXVIII



(XXVIII),

wherein R_1 is hydrogen, acetyl or propionyl, preferably hydrogen.

7. The disazo pigments according to one of claims 1 to 2, of formula XII or XIII



(XII),

wherein (in both formulae)

all R_1s are hydrogen or acyl,

all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

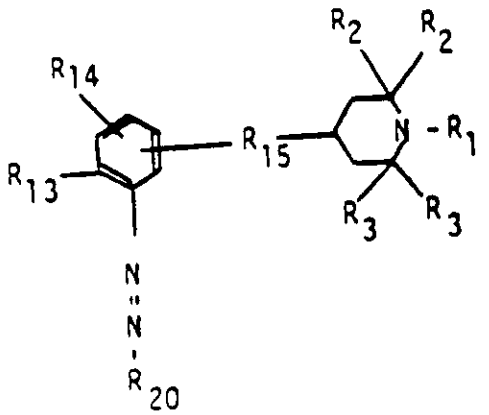
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member.

8. The monoazo pigments according to one of claims 1 to 2, of formula XX



(XX),

wherein R_1 is hydrogen or acyl,

all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

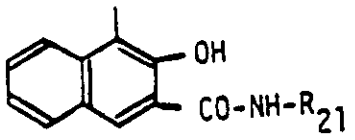
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

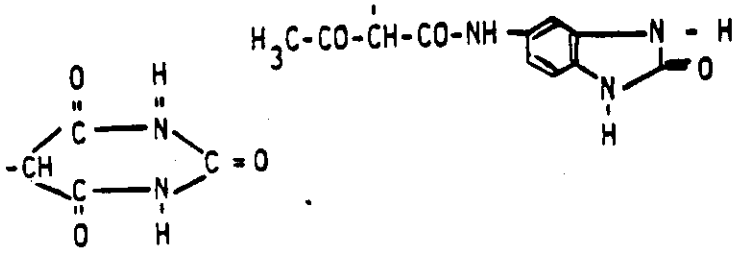
all R_{14}s independently of one another, are hydrogen,

chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

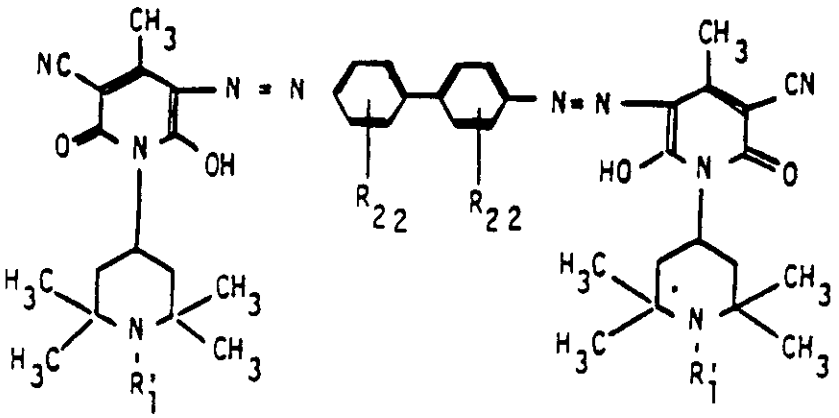
and R_{20} is a group of formula





and R_{21} is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl bearing a benzoylamino group.

9. The disazo pigments of formula XXIII



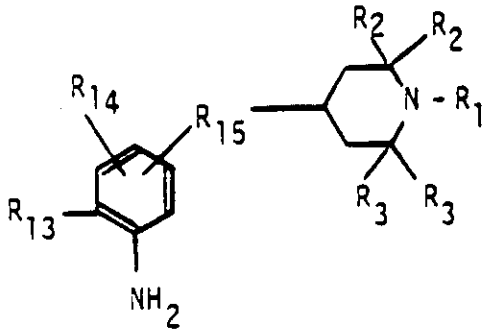
(XXIII),

wherein the two R'_1 are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen,

and the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, especially chlorine.

10. The use of the pigment dyes according to one of the preceding claims for dyeing plastic masses and lacquer finishes.

11. The compounds of formula p



(p),

wherein R_1 is hydrogen, C_{1-8}-alkyl, C_{3-10}-alkenyl, phenyl, phenyl-C_{1-4}-alkyl or acyl,

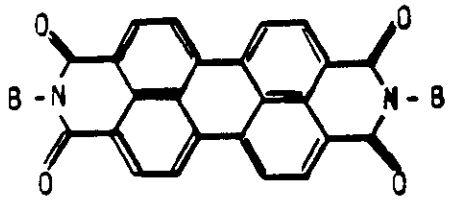
the two R_2 and the two R_3, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl or the two R_2 and/or the two R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

R_{13} hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

R_{14} is hydrogen, chlorine, bromine or methyl, preferably hydrogen or chlorine,

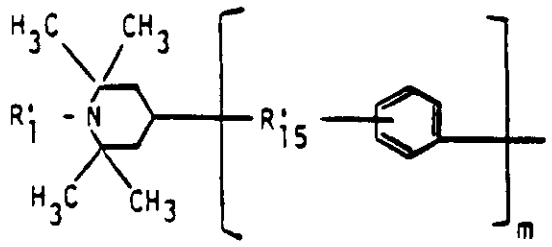
and R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical).

12. Process for the production of the pigment dyes of formula IV



(IV),

wherein B is respectively a group of formula XXVI



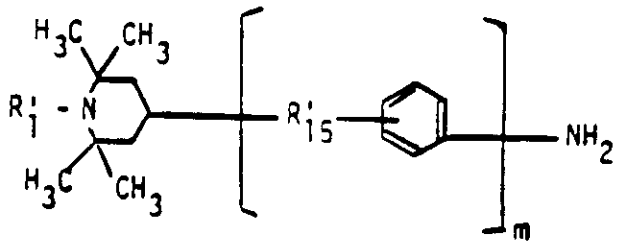
(XXVI),

R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,

R'_{15} is a group of formula NH-, -NH-CO- or $-NH-SO_2$ (the amino group being attached to the piperidyl radical)

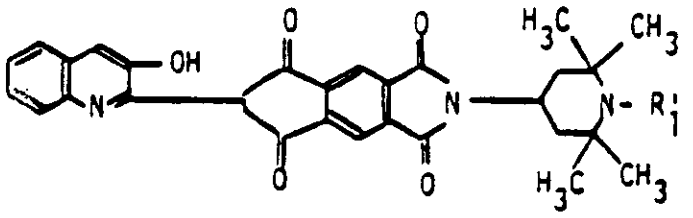
and m is 0 or 1,

characterized in that 1 mol of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, or 1 mol of one of its functional acid derivatives, is condensed with 2 mols of a compound of formula



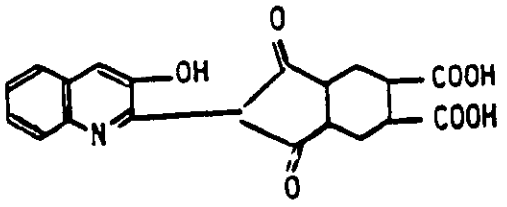
(XXVII)

13. Process for the production of the pigment dyes of formula XXVIII



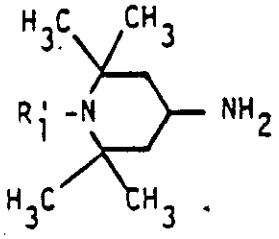
(XXVIII),

wherein R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl, characterized in that one mol of a compound of formula XXIX



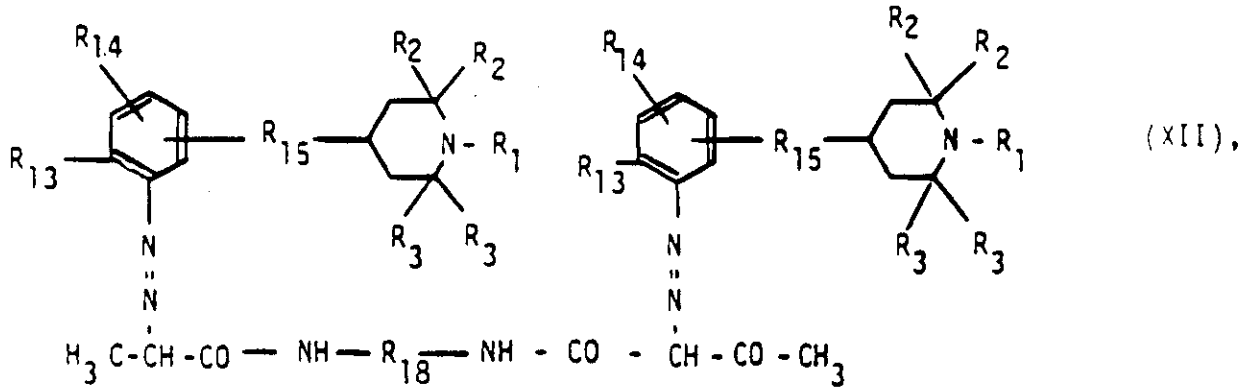
(XXIX),

or one mol of one of its functional acid derivatives, preferably the anhydride of this dicarboxylic acid, is condensed with one mol of a compound of formula XXX



(XXX)

14. Process for the production of the disazo pigments of formula XII



(XII),

wherein

all R_1s are hydrogen or acyl,

all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

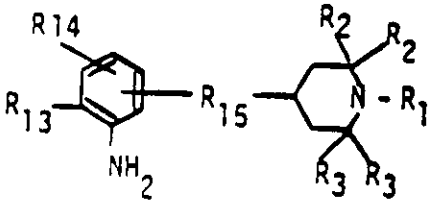
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH, -CO-O- or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine or 2 mols of a mixture of such amines, of formula p

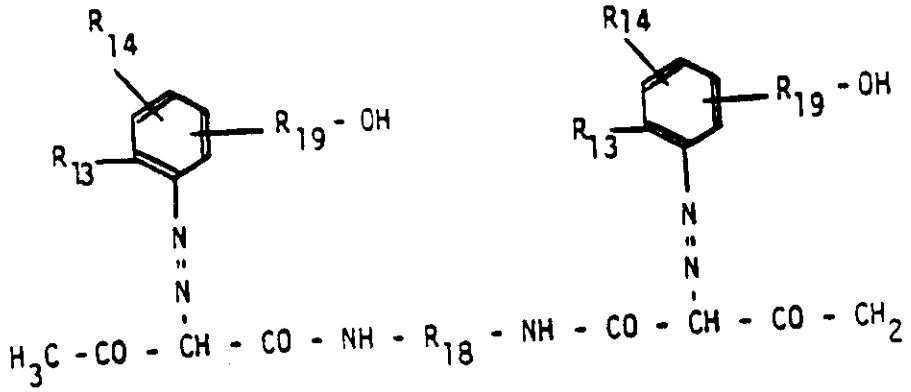


(p)

are coupled with one mol of a compound of formula XIV

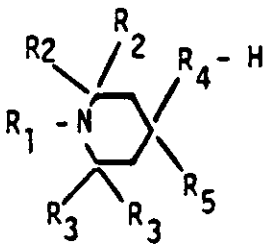
$H_3C-CO-CH_2 - CO - NH - R_{18} - NH - CO -CH_2-CO-CH_3$ (XIV).

15. Process for the production of the disazo pigments of formula XII according to claim 14, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid compound of formula XVI



(XVI),

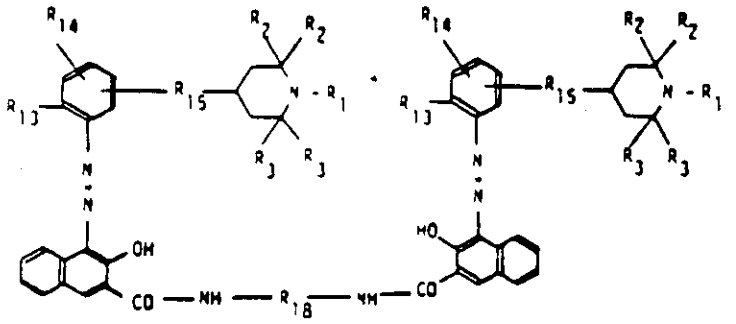
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group,
is condensed with 2 mols of a 4-amino or 4-hydroxy compound of formula III'a



(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge and
R_5 is hydrogen.

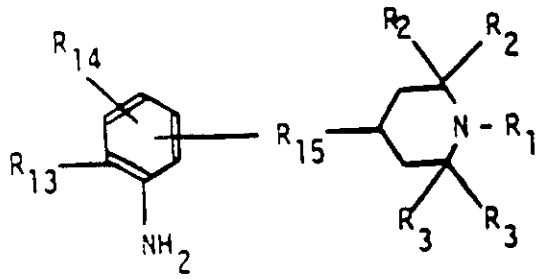
16. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII



(XIII),

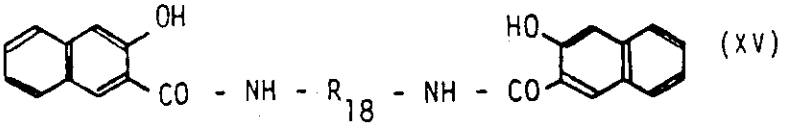
wherein
all R_1s are hydrogen or acyl,
all R_2s and R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,
all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,
R_{15} is a group of formula -CO-NH, -CO-O- or $-SO_2-NH-$ (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)
and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine of formula p



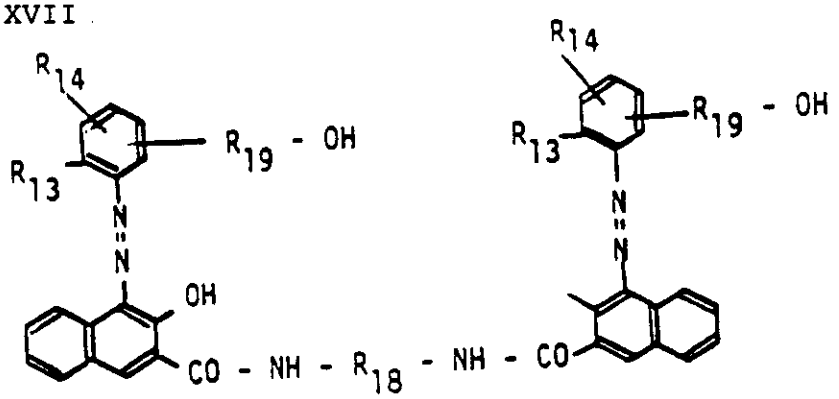
(p)

are coupled with 1 mol of a compound of formula XV



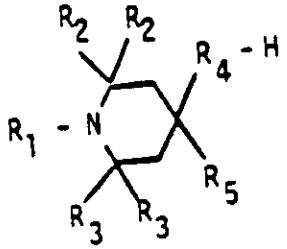
(XV)

17. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid of formula XVII



(XVII),

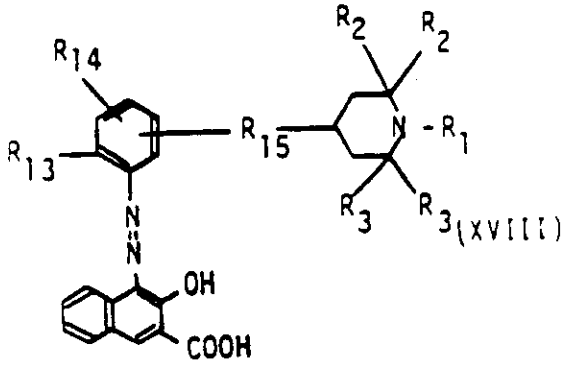
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group,
is condensed with 2 mols of a 4-amino- or 4-hydroxypiperidine compound of formula III'a



(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge
and R_5 is hydrogen.

18. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 16, characterized in that 2 mols of an azocarboxylic acid compound of formula XVIII

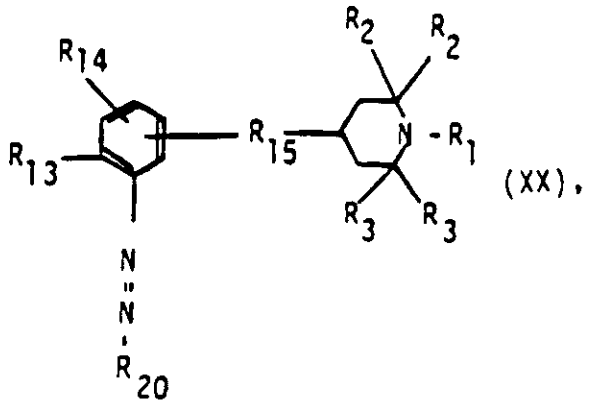


(XVIII)

or 2 mols of a functional acid derivative, preferably the acid chloride of this compound, are condensed with one mol of a diamine of formula XIX

$$H_2N - R_{18} - NH_2 \qquad (XIX).$$

19. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX



(XX),

wherein R_1 is hydrogen or acyl,

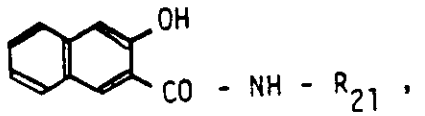
all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

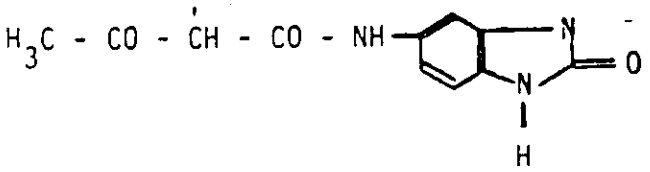
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

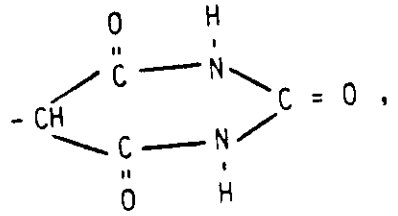
R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{20} is a group of formula



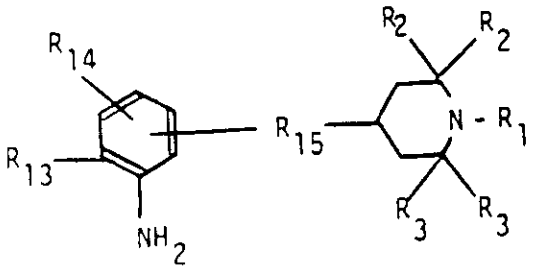


or



and R_{21} is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl which bears a benzoylamino group

characterized in that one mol of a diazotised amine of formula p

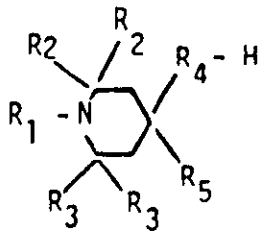


(p)

is coupled with one mol of a compound of formula XXI

$$R_{20} - H \qquad (XXI).$$

20. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX according to claim 19, characterized in that 1 mol of a compound of formula III'a

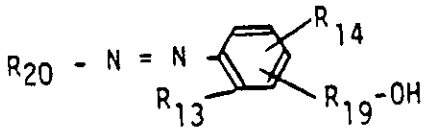


(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge, and

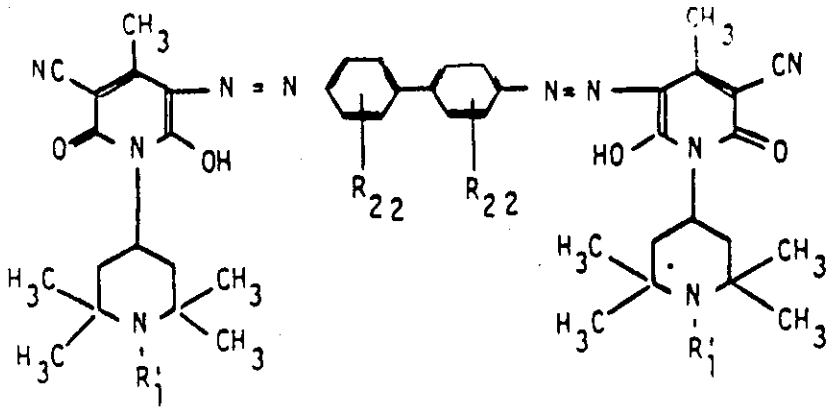
R_5 is hydrogen,

is condensed with 1 mol of a compound of formula XXII



(XXII)

21. Process for the production of the disazo pigments of formula XXIII

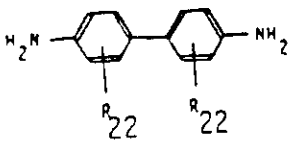


(XXIII),

wherein the two R'_1 are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen,

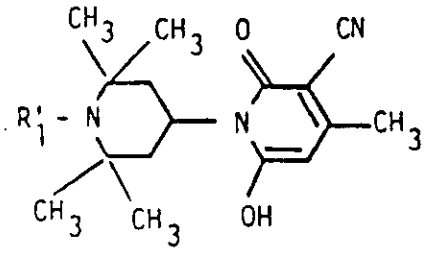
and the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy,

characterized in that 1 mol of a tetrazotised diamine of formula XXIV



(XXIV)

is coupled with two mols of a compound of formula XXV



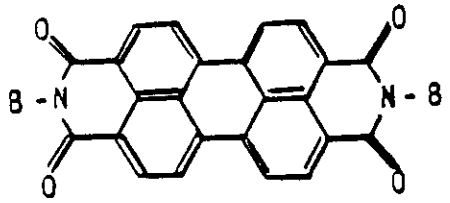
(XXV),

22. Process for dyeing plastic masses and lacquer finishes, characterized in that one or several pigment dyes are employed, and these contain per molecule one or several piperidyl groups each bearing two substituents in 2- and 6-position.

PATENT CLAIMS

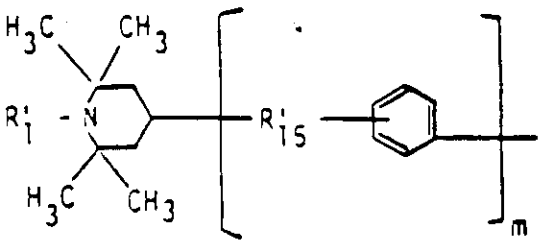
for contracting states AT, ES

1. Process for the production of the pigment dyes of formula IV



(IV),

wherein B is respectively a group of formula XXVI



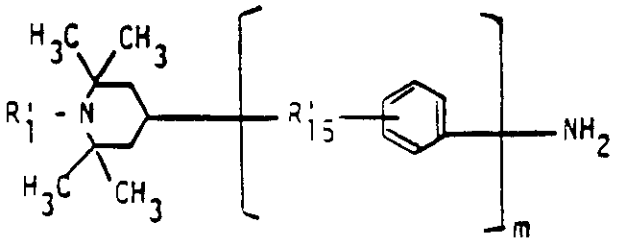
(XXVI),

R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl,

R'_{15} is a group of formula -NH , -NH-CO- or -NH-SO_2- (the amino group being attached to the piperidyl radical)

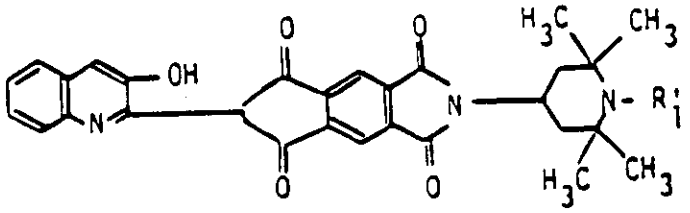
and m is 0 or 1,

characterized in that 1 mol of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, or 1 mol of one of its functional acid derivatives, is condensed with 2 mols of a compound of formula



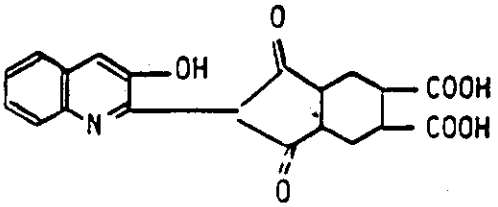
(XXVII)

2. Process for the production of the pigment dyes of formula XXVIII



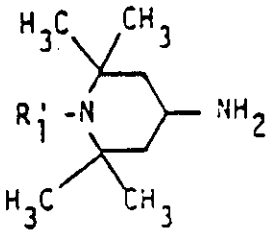
(XXVIII),

wherein R'_1 is hydrogen, acetyl or propionyl, characterized in that one mol of a compound of formula XXIX



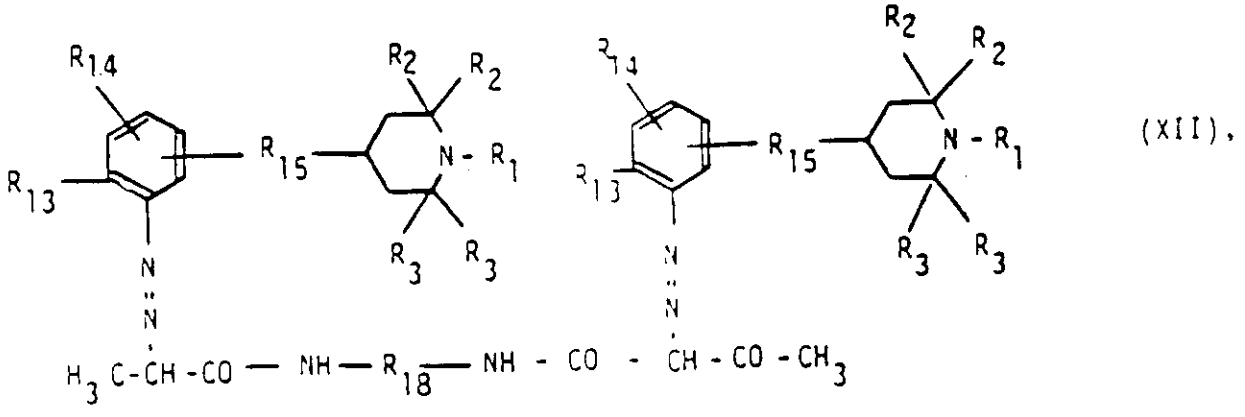
(XXIX),

or one mol of one of its functional acid derivatives, preferably the anhydride of this dicarboxylic acid, is condensed with one mol of a compound of formula XXX



(XXX)

3. Process for the production of the disazo pigments of formula XII



(XII),

wherein

all R_1s are hydrogen or acyl,

all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

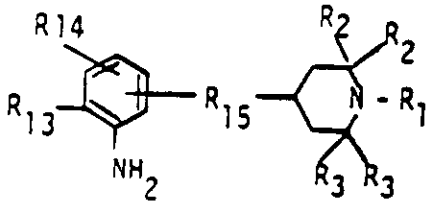
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine or 2 mols of a mixture of such amines, of formula p

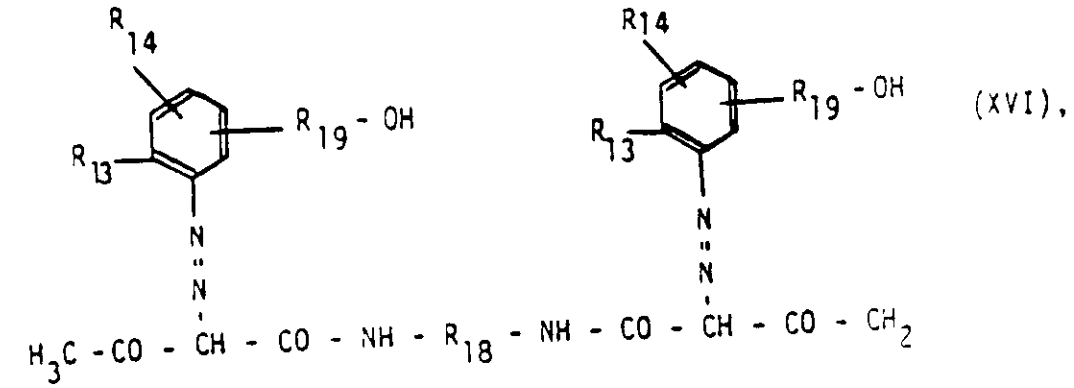


(p)

are coupled with one mol of a compound of formula XIV

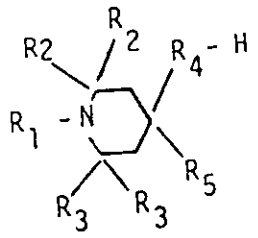
$H_3C-CO-CH_2 - CO - NH - R_{18} - NH - CO -CH_2-CO-CH_3$ (XIV).

4. Process for the production of the disazo pigments of formula XII according to claim 3, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid compound of formula XVI



(XVI),

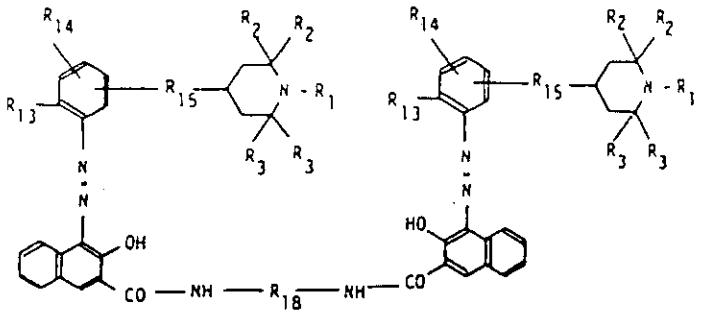
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group,
is condensed with 2 mols of a 4-amino or 4-hydroxy compound of formula III'a



(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge and
R_5 is hydrogen.

5. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII



(XIII),

wherein

all R_1s are hydrogen or acyl,

all R_2s and R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,

all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-alkoxycarbonyl,

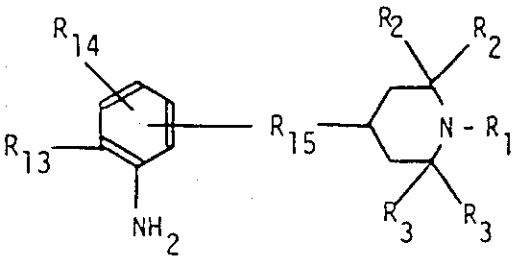
all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom

being attached to the piperidyl radical)

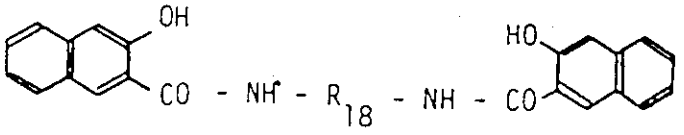
and R_{18} is a benzenic, naphthalenic or heterocyclic-aromatic bridging member

characterized in that 2 mols of a diazotised amine of formula p



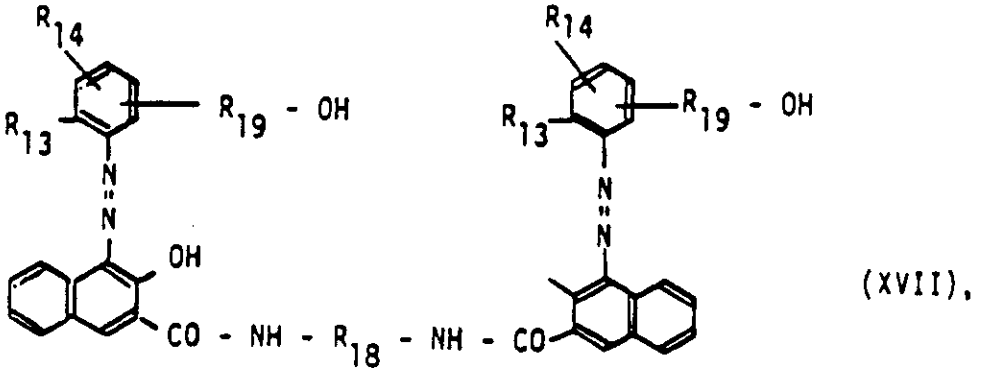
(p)

are coupled with 1 mol of a compound of formula XV



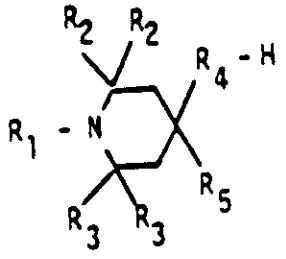
(XV).

6. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 5, characterized in that one mol of a disazodicarboxylic or disazodisulphonic acid of formula XVII



(XVII),

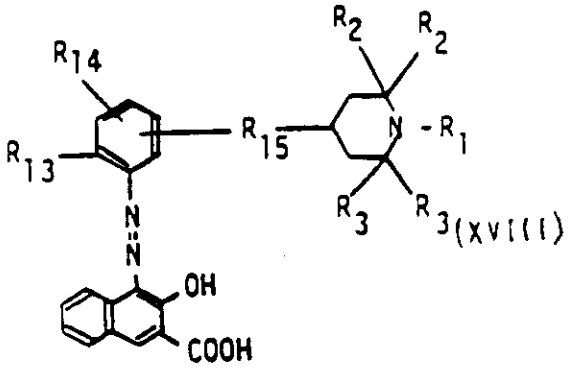
wherein R_{19} is a carbonyl or sulphonyl group,
is condensed with 2 mols of a 4-amino- or 4-hydroxypiperidine compound of formula III'a



(III'a).

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge
and R_5 is hydrogen.

7. Process for the production of the disazo pigments of formula XIII according to claim 5, characterized in that 2 mols of an azocarboxylic acid compound of formula XVIII

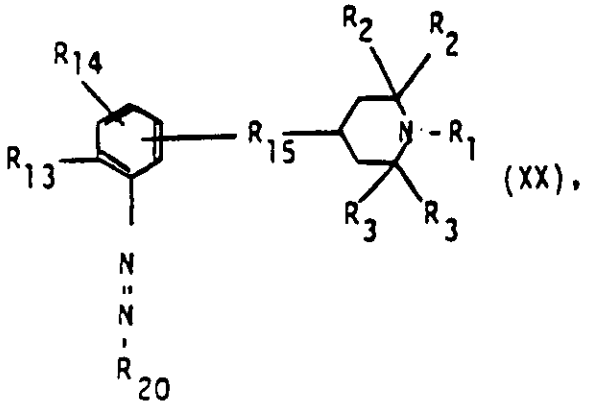


(XVIII)

or 2 mols of a functional acid derivative, preferably the acid chloride of this compound, are condensed with one mol of a diamine of formula XIX

$$H_2N - R_{18} - NH_2 \qquad (XIX).$$

8. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX



(XX),

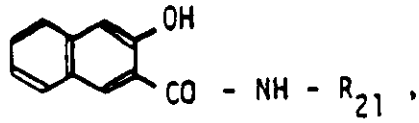
wherein R_1 is hydrogen or acyl,
all R_2s and all R_3s, independently of one another, are C_{1-5}-alkyl, or in pairs the R_2 and R_3 together are a group of formula $-(CH_2)_5-$,
all R_{13}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine, methyl, C_{1-2}-alkoxy or C_{1-4}-

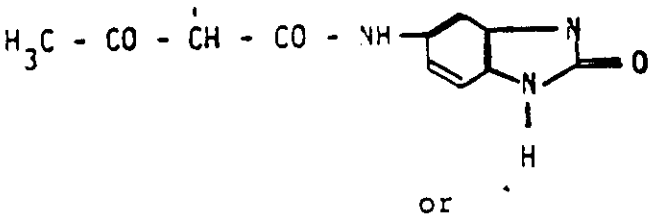
alkoxycarbonyl,

all R_{14}s independently of one another, are hydrogen, chlorine, bromine or methyl,

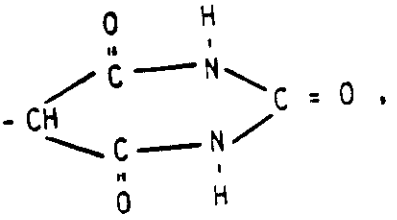
R_{15} is a group of formula -CO-NH-, -CO-O- or $-SO_2$-NH- (the amino group, resp. the oxygen atom being attached to the piperidyl radical)

and R_{20} is a group of formula



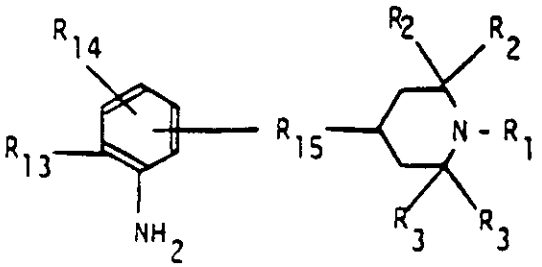


or



and R_{21} is benzimidazolonyl-5, or phenyl which optionally bears up to three substituents from the group chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy, or phenyl which bears a benzoylamino group

characterized in that one mol of a diazotised amine of formula p



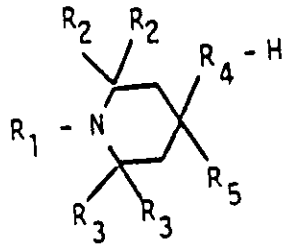
(p)

is coupled with one mol of a compound of formula XXI

$$R_{20} - H \qquad (XXI).$$

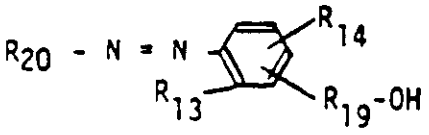
9. Process for the production of the monoazo pigments of formula XX according to claim 8, characterized in that

1 mol of a compound of formula III'a



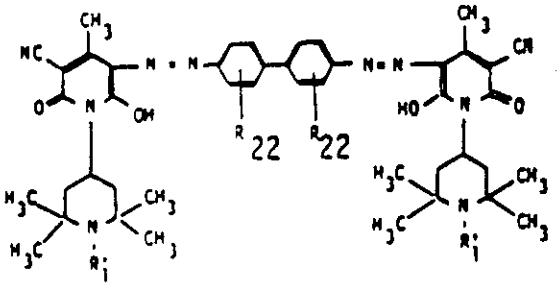
(III'a),

wherein R_4 is a -NH- or -O-bridge, and
R_5 is hydrogen,
is condensed with 1 mol of a compound of formula XXII

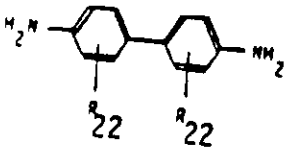


(XXII)

10. Process for the production of the disazo pigments of formula XXIII

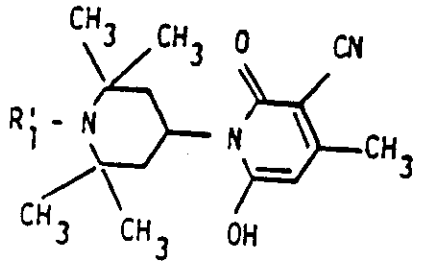


wherein the two R'_1 are hydrogen or C_{1-2}-alkylcarbonyl, especially hydrogen,
and the two R_{22} are chlorine, bromine, methyl, methoxy or ethoxy,
characterized in that 1 mol of a tetrazotised diamine of formula XXIV



(XXIV)

is coupled with two mols of a compound of formula XXV



(XXV),

11. Process for dyeing plastic masses and lacquer finishes, characterized in that one or several pigment dyes are employed, and these contain per molecule one or several piperidyl groups each bearing two substituents in 2- and 6-position.

REGISTER ENTRY FOR EP0241419

European Application No EP87810191.4 filing date 31.03.1987

Application in German

Priorities claimed:
10.04.1986 in Federal Republic of Germany - doc: 3612148
30.05.1986 in Federal Republic of Germany - doc: 3618216
10.09.1986 in Federal Republic of Germany - doc: 3630717
20.09.1986 in Federal Republic of Germany - doc: 3632039
13.11.1986 in Federal Republic of Germany - doc: 3638763

Designated States BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE AT

Title PIGMENTS CONTAINING PIPERIDYL GROUPS

Applicant/Proprietor
SANDOZ AG, Lichtstrasse 35, CH-4002 Basel, Switzerland
[ADP No. 50573864001]

Inventors
PETER BITTERLI, Bodmenstrasse 6, CH-4153 Reinach, Switzerland
[ADP No. 55174601001]

MANFRED GEISEL, Leuselhardtweg 30, D-7850 Lörrach, Federal Republic of Germany
[ADP No. 55174619001]

JÜRGEN GOLDMANN, Grosse Allee 88, CH-4142 Münchenstein, Switzerland
[ADP No. 55174627001]

BANSI LAL KAUL, Bruckackerstrasse 48, CH-4105 Biel-Benken, Switzerland
[ADP No. 55174635001]

Classified to
C4P U1S
C09B

Address for Service
B A YORKE & CO, Coomb House, 7 St John's Road, Isleworth, Middlesex, TW7 6NH, United Kingdom
[ADP No. 00001800001]

Publication No EP0241419 dated 14.10.1987 and granted by EPO 19.05.1993.
Publication in German

Examination requested 31.03.1987

Patent Granted with effect from 19.05.1993 (Section 25(1)) with title PIGMENTS CONTAINING PIPERIDYL GROUPS. Translation filed 04.08.1993

20.11.1989 EPO: Search report published on 20.12.1989
Entry Type 25.11 Staff ID. Auth ID. EPT

26.04.1993 Notification from EPO of change of Inventor details from
PETER BITTERLI, Bodmenstrasse 6, CH-4153 Reinach, Switzerland
[ADP No. 55174601001]

MANFRED GEISEL, Leuselhardtweg 30, D-7850 Lörrach, Federal Republic of Germany [ADP No. 55174619001]

JÜRGEN GOLDMANN, Grosse Allee 88, CH-4142 Münchenstein, Switzerland [ADP No. 55174627001]

BANSI LAL KAUL, Bruckackerstrasse 48, CH-4105 Biel-Benken, Switzerland [ADP No. 55174635001]
to
PETER BITTERLI, Bodmenstrasse 6, CH-4153 Reinach, Switzerland [ADP No. 55174601001]

MANFRED GEISEL, Leuselhardtweg 30, W-7850 Lörrach, Federal Republic of Germany [ADP No. 60887379001]

JÜRGEN GOLDMANN, Grosse Allee 88, CH-4142 Münchenstein, Switzerland [ADP No. 55174627001]

BANSI LAL KAUL, Bruckackerstrasse 48, CH-4105 Biel-Benken, Switzerland [ADP No. 55174635001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

27.04.1993 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. LM2 Auth ID. AA

14.06.1993 B A YORKE & CO, Coomb House, 7 St John's Road, Isleworth, Middlesex, TW7 6NH, United Kingdom [ADP No. 00001800001]
registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. ER1 Auth ID. AA

**** END OF REGISTER ENTRY ****

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER	EP0241419
PROPRIETOR(S)	
SANDOZ AG, Lichtstrasse 35, CH-4002 Basel, Switzerland	
DATE FILED	31.03.1987
DATE GRANTED	19.05.1993
DATE NEXT RENEWAL DUE	31.03.1996
DATE NOT IN FORCE	
DATE OF LAST RENEWAL	22.02.1995
YEAR OF LAST RENEWAL	09
STATUS	PATENT IN FORCE

**** END OF REPORT ****