



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141408

DANMARK

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 09 B 57/00



(21) Ansøgning nr. 3931/72 (22) Indleveret den 9. aug. 1972

(23) Løbedag 9. aug. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelseesskriftet offentliggjort den 10. mar. 1980

DIREKTORATET FOR PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den 10. aug. 1971, 11730/71, CH  
11. okt. 1971, 14804/71, CH

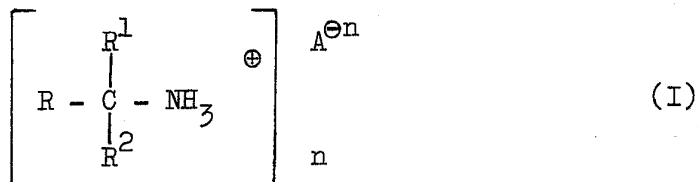
(71) CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, CH.

(72) Opfinder: Werner Kuster, Peter Rot-Strasse 47, Basel, CH.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:  
Dansk Patent Kontor ApS.

(54) Farvesalte, opløselige i organiske opløsningsmidler, til anvendelse i farvende opløsninger.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte, i organiske opløsningsmidler opløselige farvesalte til anvendelse i farvende opløsninger. Farvesaltene ifølge opfindelsen har formlen



hvori A betyder resten af et anionisk farvestof, R, R<sup>1</sup> og R<sup>2</sup> alkylgrupper med i alt 12-22 carbonatomer og n tallet 1-4. Det er kendt til farvende opløsninger at anvende i organiske opløsningsmidler opløselige farvesalte af et anionisk farvestof og en primær eller sekundær amin med en primær eller sekundær alkylgruppe indeholdende

indtil 18 carbonatomer eller en tertiær alkylgruppe med 4 carbonatomer.

I forhold til disse salte har farvesaltene ifølge opfindelsen af et anionisk farvestof og en primær amin med en tertiær alkylgruppe med 12 til 22 carbonatomer en 2 til over 30 gange større opløselighed i organiske opløsningsmidler, såsom især ethylalkohol, acetone, chloroform, ethylacetat og ethylalkohol/ethylacetat (1:1), hvilket resulterer i en større farvestyrke af de farvende opløsninger.

Farvesaltene ifølge opfindelsen fremstilles ved omsætning af et anionisk farvestof med en amin med formlen



hvor  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$  og  $\text{R}^2$  har den ovenfor angivne betydning.

Som anioniske farvestoffer anvender man eksempelvis carboxylsyre- og især sulfonsyregruppelholdige azo-, anthraquinon-, phthalocyanin-, nitro-, azin- eller dioxazin-, methin-, azomethin-, quinacridon- eller quinophthalonfarvestoffer. Også 1:2-metalkomplekser, der er fri for sure grupper, af o,o'-dihydroxy-, monoazo- eller -azomethinfarvestoffer, som har en negativ ladning, egner sig udmærket til den omhandlede omsætning.

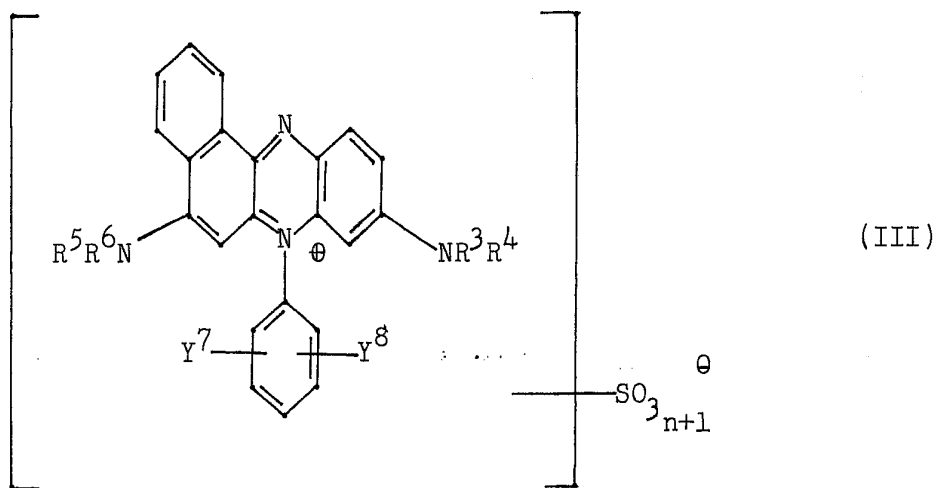
Som repræsentanter for sulfonsyregruppelholdige azofarvestoffer skal nævnes de farvestoffer, som man får ved kobling af diazoterede aminobenzensulfonsyrer, eksempelvis anilin-2-sulfonsyre, anilin-3-sulfonsyre, 2-nitranilin-4-sulfonsyre, 2-chlor-4-nitranilin-6-sulfonsyre, 2-methoxy-4-nitranilin-6-sulfonsyre, med aniliner, eksempelvis anilin-, m-toluidin, diethylanilin, bis-cyanethylanilin, phenoler eller pyrazoloner, såsom 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-phenyl-5-pyrazolon-3-carboxylsyremethylester, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsyre, 1-phenyl-3-carboxy-pyrazolon-4'-sulfonsyre.

Fra rækken af de sulfonsyregruppelholdige anthraquinonfarvestoffer skal især nævnes 1-amino-4-phenylamino- eller -4-cycloalkylamino-2-sulfonsyrer, eksempelvis 1-amino-4-phenylamino-anthraquinon-2-sulfonsyre, 1-amino-4-p-toluylamino-anthraquinon-2-sulfonsyre, 1-amino-4-(3',4'-dimethylphenylamino)-anthraquinon-2-sulfonsyre eller 1-amino-4-cyclohexylamino-anthraquinon-2-sulfonsyre.

Fra phthalocyaninrækken skal nævnes kobberphthalocyanintetrasulfonsyre og fra dioxazinrækken 9,10-dichlortriphendioxazin-3,7-disulfonsyre, 9,10-dichlortriphendioxazin-1,5-disulfonsyre, 2,7-dicyclohexylaminotriphendioxazin-1,5-disulfonsyre, samt sulfoneringsprodukter af 2,7-diphenylamin-9,10-dichlortriphendioxazin.

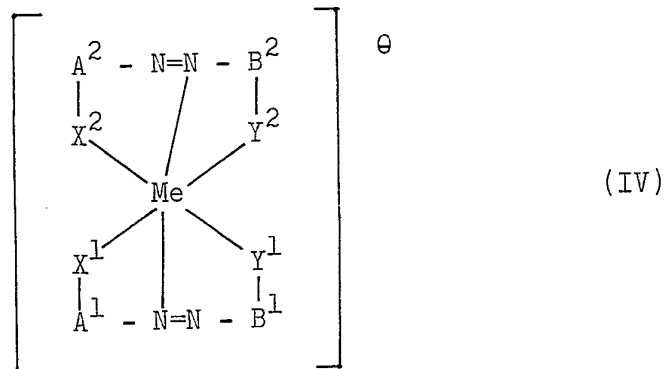
Fra rækken af nitrofarvestoffer skal nævnes 2-nitrodiphenylamin-4-sulfonsyre eller 2-nitro-diphenylamin-4,3'-disulfonsyre og fra rækken af quinophthaloner mono- og disulfonsyrerne af quinophthalon og 3'-hydroxyquinophthalon.

Fra rækken af azinfarvestoffer skal især nævnes sådanne, hvis anion svarer til formelen



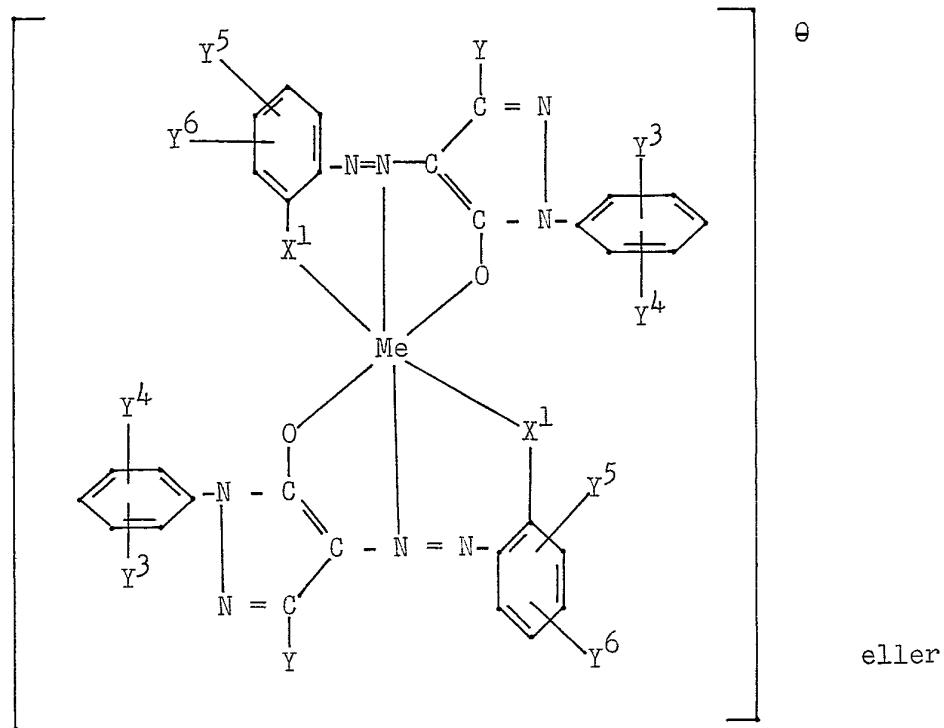
hvor  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $Y^7$  og  $Y^8$  er hydrogenatomer eller alkylgrupper, der indeholder 1-6 carbonatomer,  $R^4$  og  $R^6$  alkylgrupper, der indeholder 1-6 carbonatomer, eller phenyl- eller benzylgrupper, der eventuelt er substituerede med alkyl-, alkoxy- eller alkylaminogruupper, der indeholder 1-6 carbonatomer, og  $n$  betyder tallet 1 eller 2.

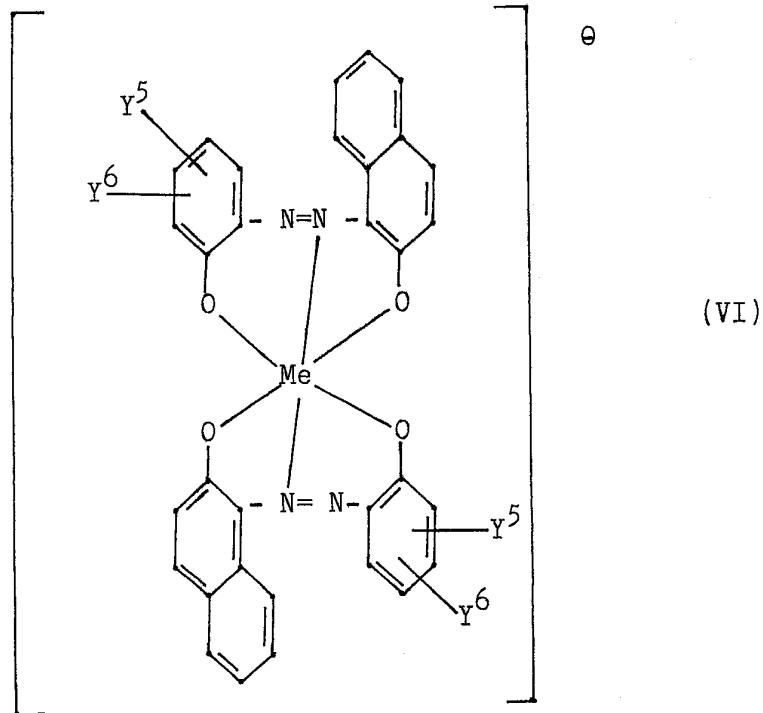
Som eksempler på metalkompleksfarvestoffer skal især nævnes sådanne, hvis anion svarer til formlen



hvor  $A^1$  og  $A^2$  hver er en gruppe fra benzenrækken, og som indeholder  $X^1$  hhv.  $X^2$  i nabostilling til azobindningen,  $B^1$  og  $B^2$  hver en gruppe fra benzen-, naphthalen-, pyrazolon- eller acetoacetylarylamidrækken, og som indeholder  $Y^1$  hhv.  $Y^2$  i nabostilling til azobindningen, idet  $X^1$  og  $X^2$  betyder -O- eller -COO-,  $Y^1$  og  $Y^2$  hver fortrinsvis -O-, men også -N- $R^7$ , idet  $R^7$  er hydrogen eller en alkyl- eller arylgruppe, og Me betyder chrom eller cobalt.

Af særlig interesse er metalkompleksfarvestoffer, hvis anion svarer til formlen





idet  $X^1$  i de angivne formler betyder  $-O-$  eller  $-COO-$ , Y en methyl- eller alkoxy-carbonylgruppe, der indeholder 1-6 carbonatomer,  $Y^5$  et hydrogen- eller halogenatom, en alkyl- eller alkoxygruppe, der indeholder 1-6 carbonatomer,  $Y^6$  et hydrogenatom, en nitrogruppe eller en alkyl-sulfonylgruppe, der indeholder 1-6 carbonatomer,  $Y^3$  og  $Y^4$  hydrogen- eller halogenatomer eller alkylgrupper, der indeholder 1-6 carbonatomer, og Me chrom eller cobalt.

Sådanne metalkomplekser får man eksempelvis ved omsætning af chrom- eller cobaltafgivende midler med de tilsvarende metalliserbare azofarvestoffer i alkalisk medium. Eksempler på sådanne metalliserbare azofarvestoffer er koblingsprodukter af de nedenfor anførte diazo- og koblingskomponenter:

Diazokomponenter:

2-Amino-4-alkyl-phenoler, 2-amino-4,5-dialkylphenoler, 2-amino-1,4-dialkoxy-benzener, 2-amino-4- eller -5-halogenphenoler, 2-amino-4,6-dihalogen-phenoler, 2-amino-4- eller -5-alkylsulfonyl-phenoler, 2-amino-4- eller -5-phenylsulfonyl-phenoler, 2-amino-4-alkanoyl-phenoler, fortrinsvis med lavere alkanoylgruppe, 2-amino-4-benzoyl-phenol, 2-aminophenol-4-carboxylsyre-alkylester, 2-amino-phenol-4-carboxylsyre-alkylamider, 2-amino-phenol-4- eller -5-sulfonsyreamid, 2-amino-

phenol-4- eller -5-sulfonsyre-alkylamider, 2-amino-4- eller -5-nitro-phenol, 2-amino-4-alkyl-6-nitro-phenoler, 2-amino-4-alkylsulfonyl-5-nitro-phenoler, 2-amino-4-cyan-phenol, 2-amino-4-trifluormethyl-phenol, 2-amino-1-(bis-alkylsulfonyl-, bis-phenylsulfonyl- eller bis-p-alkylphenyl-sulfonyl-amino)-benzener (efter endt kobling fraspaltes en sulfonylgruppe), 2-amino-benzoesyre eller 2-aminobenzoesyre-4- eller -5-sulfonsyreamid eller 2-amino-benzoesyre-4- eller -5-sulfonsyre-alkylamider.

Koblingskomponenter:

4-Alkyl-phenoler, 2,4- eller 3,4-dialkylphenoler, 4-cycloalkylphenoler, 1-hydroxy-naphthalen-4-sulfonsyreamid eller -sulfonsyre-alkylamider, 1-hydroxy-naphthalen-3,6-bis-sulfonsyreamid eller -3,6-bis-sulfonsyre-alkylamider, 2-hydroxy-naphthalener, f.eks. 2-hydroxy-8-acetylamino-naphthalen, 2-amino-naphthalen, 1-phenyl-3-alkyl-5-hydroxy- eller -5-amino-pyrazoler, 1-(halogen-phenyl-, alkyl-phenyl- eller alkylsulfonyl-phenyl)-3-alkyl- eller -3-alkoxy-5-hydroxy- eller -5-amino-pyrazoler, 1-(sulfamoyl-phenyl)- eller 1-(N-alkylsulfamoyl-phenyl)-3-alkyl-5-hydroxy- eller -5-amino-pyrazoler, acetoacetyl-phenylamid, acetoacetyl-halogenphenylamider, -alkyl-phenylamider eller -alkyl-sulfonyl-phenylamider eller aceto-acetyl-(sulfamoyl-phenyl)-amid eller acetoacetyl-(N-alkyl-sulfamoylphenyl)-amider.

("Alkyl" og "alkoxy" har her over alt fortrinsvis et carbonatomtal på 1-6; "halogen" betyder især chlor eller brom).

I stedet for 1:2-metalkomplekser af azofarvestoffer kan man også anvende sådanne af azomethinfarvestoffer, eksempelvis sådanne, der fås ved kondensation af salicylaldehyder eller 2-hydroxy-1-naphthaldehyder med o-aminophenoler.

Som særligt egnede aminer til fremstilling af de omhandlede farvesalte skal nævnes de under handelsnavnet "Primene 81-R" og "Primene JM-T" fra firma Rohm und Haas Co. opnåelige produkter. Disse er en blanding af aminer, som svarer til formlen



idet "Primene 81-R" har i alt 12-14 og "Primene JM-T" i alt 18-22 carbon-atomer.

Man gennemfører hensigtsmæssigt saltdannelsen på den måde, at man omsætter en opløsning eller suspension af et alkalimetalsalt af det anioniske farvestof med den vandige opløsning af et vandopløseligt salt af aminen, fortrinsvis et sådant med en lavere fedtsyre, især myresyre eller eddikesyre. Man arbejder med fordel ved temperaturer mellem 40 til 80°C og en pH-værdi på under 7.

Da farvesaltene er uopløselige i det vandige reaktionsmedium, kan de isoleres ved frafiltrering.

De omhandlede farvesalte har en udmærket alkoholopløselighed, især i lavere alkanoler, såsom methanol, ethanol, n-propanol eller 2-propanol, i alkylenglycolmonoalkylethere, f.eks. i ethylenglycol-monomethyl- eller -ethylether, i alkylenglycoler, såsom i propylenglycoler, eller i araliphatiske alkoholer, såsom i benzylalkohol, eller i blandinger af sådanne alkoholer. Med hensyn til alkoholopløselighed er farvesalte ifølge opfindelsen lignende opbyggede, tidligere kendte farvesalte overlegne. De er endvidere opløselige i lavere aliphatiske ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller i cyclohexanon, endvidere i carboxylsyreestere, f.eks. methylacetat, ethylacetat, butylacetat eller glycolmonoacetat, samt i halogenerede carbonhydrider, såsom chloroform, methylenchlorid, ethylenchlorid eller carbontetrachlorid.

På grund af deres gode opløselighed i de ovennævnte ketoner, især acetone, egner de ifølge opfindelsen opnåelige farvesalte sig til farvning af cellulose-2 1/2-acetat i spindemassen; takket være deres gode opløselighed i halogenerede, lavere aliphatiske carbonhydrider, især chloroform, kan de også anvendes til spindefarvning af cellulose-triacetat.

På grund af deres gode opløselighed i organiske opløsningsmidler er de omhandlede farvesalte særligt egnede til farvning af opløsninger af polymere, såsom polystyren eller polyamid, især af alkoholiske opløsninger af filmdannende polymere.

Som alkoholiske opløsninger af filmdannende polymere skal her især forstås sådanne flydende lakker, der egner sig til anvendelse i trykfarver til fleksotryk. Som polymere indeholder disse opløsninger eksempelvis naturharpikser, såsom schellak eller manilakopal, eller cellulosederivater, eksempelvis celluloseethere, såsom ethylcellulose, eller celluloseestere, såsom nitrocellulose, endvidere maleinatharpikser eller phenol-formaldehyd-harpikser, der fortrinsvis er modificerede med kolophonium, såsom de i USA-patent nr. 2.347.923 beskrevne produkter, polyamidharpikser, d.v.s. polykondensationsprodukter af polyaminer med polycarboxyforbindelser, der f.eks. er beskrevet i USA-patent nr. 2.663.649, endvidere formaldehyd-urinstof- og formaldehyd-melamin-kondensater, keton-formaldehyd-kondensater, polyvinylacetater eller polyacrylsyreharpikser, f.eks. polybutylacrylatharpiks, eller blandinger deraf.

Desuden kan de alkoholiske opløsninger af filmdannende polymere indeholde hjælpestoffer, der er almindelige i lakindustrien, såsom befugtningsmidler, f.eks. højere fedtsyre-bis-hydroxyalkylamider, såsom kokosoliefedtsyre-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amid.

Disse alkoholiske opløsninger af filmdannende polymere med et indhold af farvesalte ifølge opfindelsen egner sig eksempelvis til at trykkes på forskelligartede stoffer, såsom på metal-, f.eks. aluminiumfolier, på papir, glas, kunstharpiksfolier og -film og lignende. De er lagringsbestandige og giver vandfaste overtræk på de nævnte materialer.

Talrige ammoniumsalte af anioniske farvestoffer er som nævnt ovenfor allerede kendt, hvorefter ingen er bundet til en primær amingruppe med en tert.alkylgruppe med i alt 12-22 carbonatomer. F.eks. beskrives i tysk patentskrift nr. 767.788 i organiske opløsningsmidler opløselige farvestofsalte af organiske farvestoffer med en sur saltdannende gruppe og primære aminer med en sekundær alkylgruppe indeholdende over 8 carbonatomer. Som nævnt ovenfor og vist i sammenligningsforsøget nedenfor har farvestofsaltene ifølge opfindelsen højere opløselighed end disse kendte salte.

Af andre patentpublikationer kan nævnes fransk patentskrift nr. 1.359.439, i hvilket beskrives sådanne ammoniumsalte af 1:1-chromkomplekserne af azo- og azomethinfarvestoffer, hvori aminnitrogenet indeholder mindst én aliphatisk gruppe, hvis carbonatomkæde er afbrudt af oxygen. Til de patenter, der har ammoniumsalte af farvestoffer til genstand, og hvis primære amingruppe dog ikke har en

højere tert.alkylgruppe, hører især USA-patenterne nr. 2.095.077, 2.555.603, 2.628.960 og 2.937.165, tyske patenter nr. 703.456, 740.697, 743.848 og 890.251, fransk patent nr. 1.199.654, britisk patent nr. 994.979 og japansk patent nr. 12915/66. De i disse patenter beskrevne farvestoffer adskiller sig fra de omhandlede derved, at amingruppen foreligger i sekundær eller tertiær form, eller at en primær eller sekundær alkylgruppe eller en arylgruppe er bundet til en primær amingruppe. De omhandlede farvesalte kan også anvendes som elektrofotografiske tonere.

#### SAMMENLIGNINGSFORSØG

Til bestemmelse af opløseligheden af saltene ifølge opfindelsen i sammenligning med opløseligheden af kendte farvesalte undersøgtes salte mellem følgende farvestoffer og aminer:

- 1) Farvestof: 1:2-Cobaltkompleks af 1-(2'-hydroxy-5'-sulfophenyl-azo)-2-naphthen.  
Aminer : Cyclohexylamin, dicyclohexylamin, n-octylamin (US-patent nr. 2.628.960), "Primene-81-R" og "Primene-JMT".
- 2) Farvestof: 1:2-Chromkompleks af et azofarvestof af diazoteret 5-nitro-2-aminophenol, der er koblet med 2-naphthen.  
Aminer : Tert.butylamin, n-octylamin (begge japansk patentpublikation 41-12915), "Primene-81-R" og "Primene-JMT".
- 3) Farvestof: 1:2-Chromkompleks af et azofarvestof af diazoteret 5-nitro-2-aminophenol, der er koblet med 2-naphthen.  
Aminer : Diisohexylamin, dodecylamin (begge tysk patentskrift nr. 743.848), "Primene-81-R" og "Primene-JMT".
- 4) Farvestof: 1:2-Chromkompleks af et azofarvestof af diazoteret 4-chlor-2-aminophenol, der er koblet med 2-naphthen.  
Aminer : Dimethylpalmekernerfedtamin (tysk patentskrift nr. 743.848), "Primene-81-R" og "Primene-JMT".
- 5) Farvestof: 1:2-Chromkompleks af et azofarvestof af diazoteret o-aminobenzoesyre, der er koblet med 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.  
Aminer : Dodecylamin (tysk patentskrift nr. 743.848), "Primene-81-R" og "Primene-JMT".

- 6) Farvestof: 1:2-Chromkompleks af et azofarvestof af diazoteret anthranilsyre, der er koblet med 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.  
Aminer : 1-Heptyloctylamin (tysk patentskrift nr. 767.788) og "Primene-81-R".
- 7) Farvestof: Et azofarvestof af diazoteret p-aminoazobenzen, der kobles med  $\beta$ -naphthen-6,8-disulfonsyre.  
Aminer : 1-Heptyloctylamin (tysk patentskrift nr. 767.788), "Primene-81-R".
- 8) Farvestof: Et azinfarvestof (eksempel 15).  
Aminer : Di-(o-tolyl)-guanidin (US-patent nr. 2.990.405), "Primene-JMT" og "Primene-81-R".

Ved forsøg 1)-5) bestemtes opløseligheden i ethylalkohol, acetone henholdsvis chloroform. Ved forsøg 6)-8) bestemtes opløseligheden i ethylalkohol og eventuelt acetone, ethylalkohol eller ethylalkohol/ethylacetat (1:1).

Ved samtlige forsøg fandtes en væsentlig højere opløselighed af de omhandlede salte af aminerne "Primene-JMT" og "Primene-81-R" end af saltene af de andre aminer, der tidligere er anvendt.

I de efterfølgende eksempler betyder procenter vægtprocenter, såfremt intet andet er angivet.

#### Eksempel 1.

33 g monoazofarvestof, der er opnået ved kobling af diazoteret 2-amino-benzoesyre med 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, hældes i løbet af 1/2 time i 150 cm<sup>3</sup> formamid med en temperatur på 120-130°C samtidig med 14,7 g chromacetat (med et chromindhold på 19,5%). Farvestoffet går i opløsning som chromkompleks. Man holder temperaturen ved 120-130°C, indtil chromeringen er ophørt, hvilket varer 1 1/2 - 2 timer. Formamidsmelten afkøles nu til 80-90°C og hældes derpå i 1000 cm<sup>3</sup> af en vandig opløsning af 11 g "Primene 81-R" og 3 g 85%'s myresyre. Metalkompleksfarvestoffet udfældes først som et vanduopløseligt aminsalt i let fnugagtig form. Der omrøres i 1 time ved stuetemperatur, opvar-

mes derpå til 60°C, holdes i 2 timer på 60°C og filtreres derpå. Filterremanensen vaskes grundigt med 2000 cm<sup>3</sup> svagt myresurt vand ved 40-50°C varme, suges godt fra og tørres ved 80°C. Det nye farvesalt er et gult pulver, der opløses meget godt i lavere alkoholer og ketoner med gul farve.

#### Eksempel 2.

Anvendes i stedet for 11 g "Primene 81-R" 16 g "Primene JM-T", får man ved samme arbejdsmåde som angivet i eksempel 1 "Primene JM-T"-saltet af metalkompleksfarvestoffet, der har lignende egenskaber som "Primene 81-R-saltet"; især meget gode opløseligheder i lavere alkoholer og ketoner.

#### Eksempel 3.

88,9 g af natriumsaltet af 1:2-chromkomplekset fra monoazofarvestoffet, der er opnået ved kobling af diazoteret 6-nitro-2-amino-4-tert. amyphenol med 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, opløses i 200 cm<sup>3</sup> dimethylformamid ved 70-80°C og dryppes derpå i 1500 cm<sup>3</sup> af en vandig opløsning af 23 g "Primene 81-R" og 8 g 85% 's myresyre. Efter kort omrøring af bundfaldet ved stuetemperatur opvarmes reaktionsblandingen til 50-60°C og holdes ca. 4 timer ved denne temperatur. Nu filtreres og vaskes med 2000 cm<sup>3</sup> 40°C varmt vand, der er gjort svagt surt med myresyre, suges kraftigt fra og tørres ved 80°C. Det nye farvesalt er et rødt pulver, som har udmærket opløselighed i lavere alkoholer. ketoner og aliphatiske halogencarbonhydrider.

#### Eksempel 4.

Anvendes der i eksempel 3 i stedet for 23 g "Primene 81-R" 34 g "Primene JM-T" under ellers ens arbejdsmåde, får man "Primene JM-T"-saltet af det anvendte chromkompleksfarvestof. Det har lignende egenskaber som "Primene 81-R"-saltet, især meget gode opløselighedsegenskaber.

I den efterfølgende tabel er opført andre farvestoffer, der er godt opløselige i alkohol, og som man får, når man efter angivelserne i de foregående eksempler omsætter de ved kobling af diazoforbindelserne af de i kolonne 2 nævnte aminobenzener med de i kolonne 3 nævnte koblingskomponenter opnåede monoazofarvestoffer med acetatet af det i kolonne 1 anførte metal til de tilsvarende 1:2-metalkomplekser og overfører sidstnævnte med "Primene 81-R" eller "Primene JM-T" til saltene. Kolonne 4 angiver opløsningsfarven i ethanol.

	1	2	3	4
Nr.	Metal	Diazokomponent	Koblingskomponent	Opløsningsfarve med ethanol
5	Cr	2-aminophenol-5-ethylsulfon	1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	rød-orange
6	Cr	5-nitro-2-aminophenol-4-methylsulfon	1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	rød
7	Cr *	4-nitro-2-aminophenol-4-tert.amylphenol	1-phenyl-3-carboxypyrazolon-5	blå-rød
8	Co	4-nitro-2-aminophenol-4-tert.amylphenol	1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	kobberrød
9	Cr	0,5 mol af farvestoffet af:		
	blan-	4-nitro-2-aminophenol	1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5	brun
	dings-			
	kompleks			
	af:	0,3 mol af farvestoffet af:		
		4-nitro-2-aminophenol	2-naphthen	
		0,2 mol af farvestoffet af:		
		5-nitro-2-aminophenol	2-naphthen	
10	Cr	2-aminophenol	2-naphthen	violet
11	Cr	4-chlor-5-nitro-2-aminophenol	1-hydroxynaphthalen-3,6-di-sulfonsyre-methylamid	blå
12	Cr **	2-aminohydroquinondimethylether	1-hydroxynaphthalen-3-sulfonsyre-dimethylamid	blå

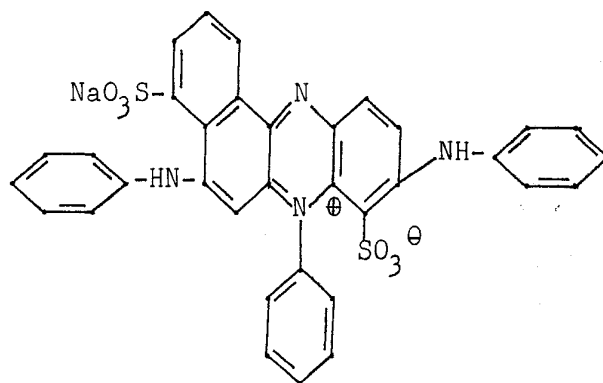
\* Til dette farvestof skal der pr. mol Cr anvendes 3 mol "Primene"

\*\* Dette monoazofarvestof skal chromeres demetylerende.

	1	2	3	4
Nr.	Metal	Diazokomponent	Koblingskomponent	Opløsningsfarve med ethanol
13	Co	4-nitro-2-amino-tert.amylphenol	2-naphthylamin	sort
14	Cr	0,3 mol af farvestoffet af: 4-nitro-2-amino-phenol	2-naphthen	sort
	blandingskompleks af:	0,4 mol af farvestoffet af: 5-nitro-2-amino-phenol	2-naphthen	
		0,3 mol af farvestoffet af: 5-chlor-2-amino-phenol	2-naphthen	

Eksempel 15.

64,8 g azinfarvestof med formlen



(VIII)

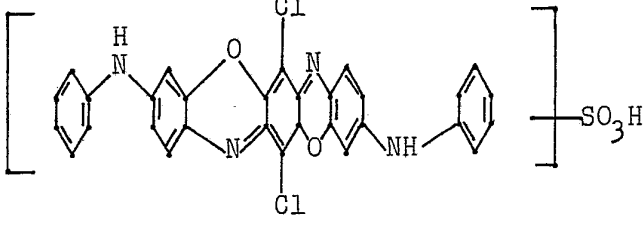
opslømmes i 1/2 time i 1700 cm<sup>3</sup> 80°C varmt vand. Til denne suspension

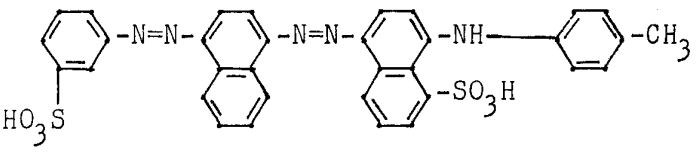
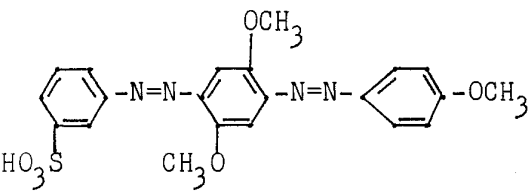
drypper man i løbet af 1 time ved 40°C en opløsning af 32 g "Primene JM-T" og 12 g 85%'s myresyre i 300 cm<sup>3</sup> vand. Det sig dannende aminsalt af farvestoffet foreligger først i let geléagtig form. Der omrøres endnu 5-6 timer ved 40-45°C; derved antager produktet en godt krystalliseret form og kan let skilles fra den praktisk taget farveløse moderlud ved filtrering. Der vaskes med 2000 cm<sup>3</sup> svagt myresurt vand og tørres derpå. Produktet er et blåsort pulver, der let opløses i lavere alkoholer og ketoner med rødlig-blå farve.

Eksempel 16.

Man får et produkt med ganske lignende egenskaber, hvis der i eksempel 15 ved ellers samme arbejdsmåde i stedet for 32 g "Primene JM-T" anvendes 22 g "Primene 81-R".

Anvender man i stedet for det i eksempel 15 anvendte azinfarvestof ækvimolære mængder af et i nedenstående tabel opført farvestof og omsætter dette med "Primene 81-R" eller "Primene JM-T" ifølge angivelserne i eksempel 15, får man salte, der er godt opløselige i alkohol, med den i kolonne 2 angivne opløsningsfarve.

Nr.	Farvestof	Opløsningsfarve i ethanol
17	1-amino-4-cyclohexylaminoanthraquinon-2-sulfonsyre	blå
18	1-amino-4-(3',4'-dimethylphenylamino)-anthraquinon-2-sulfonsyre	blå
19		blå
20	kobberphthalocyanin-3,4',4'',4'''-tetra-sulfonsyre	turkis

Nr.	Farvestof	Opløsningsfarve i ethanol
21		blå
22		orange

Anvender man i stedet for det i eksempel 15 opnåede farvestof ækvivalente mængder af et i den efterfølgende tabel anført monoazofarvestof, der opnås ved kobling af diazoforbindelsen af den i kolonne 1 nævnte aminobenzen med den i kolonne 2 nævnte koblingskomponent, og omsætter denne med "Primene 81-H" eller "Primene JM-T", får man i alkohol godt opløselige salte med den i kolonne 3 angivne opløsningsfarve.

	1	2	3
Nr.	Diazokomponent	Koblingskomponent	Opløsningsfarve i ethanol
23	2-aminobenzen-sulfonsyre	1-phenylpyrazolon-3-carboxylsyremethylester	gul
24	2-aminobenzen-sulfonsyre	1-phenyl-3-carboxypyrazolon-4'-sulfonsyre	gul
25	2-nitranilin-4-sulfonsyre	1-phenyl-3-methylpyrazolon	gul
26	2-nitranilin-4-sulfonsyre	1-phenyl-3-methylpyrazolon-4'-sulfonsyre	gul
27	4-nitranilin-2-sulfonsyre	N,N-bis-cyanethylanilin	orange
28	2-methoxy-4-nitranilin-6-sulfonsyre	2-methylamino-8-naphthen-6-sulfonsyre	blå

38,3 g monoazofarvestof, som man får ved kobling af diazoteret 6-nitro-2-amino-4-methylphenol med 1-phenylpyrazolon-3-carboxylsyre, hældes i løbet af 1 time ved 115-120°C sammen med 15,2 g chromacetat (med et indhold af chrom på 20,5%) i 400 cm<sup>3</sup> formamid. Farvestoffet går i opløsning som chromkompleks. Efter 3-4 timer er metalliseringen ophørt. Formamidsmelten afkøles til 80-90°C og hældes i løbet af 30 minutter i en opløsning af 35 g "Primene 81-R" i 10 cm<sup>3</sup> 85%'s myresyre og 2000 cm<sup>3</sup> vand ved stuetemperatur. Man omrører i 2 timer ved stuetemperatur, opvarmer derpå forsigtigt til 35°C og holder denne temperatur ca. 14 timer. Derpå filtreres, vaskes med 2000 cm<sup>3</sup> vand, der er gjort svagt lakmussur med noget myresyre, suges kraftigt fra og tørres.

Det opnåede produkt, der er "Primene 81-R-saltet" af det anvendte chromkompleks, er et rødt pulver, der let opløses i lavere alkoholer og ketoner med blåligrød farve. Det er særligt egnet til farvning af polystyren.

#### Eksempel 30.

Anvendes der i stedet for 35 g "Primene 81-R" 52 g "Primene JM-T", får man ved samme arbejdsmåde som angivet i eksempel 1 "Primene JM-T"-saltet af det anvendte chromkompleksfarvestof. Dette har meget lignende egenskaber som "Primene 81-R"-saltet, især meget gode opløselighedsegenskaber.

I den følgende tabel er anført andre farvestoffer med meget lignende egenskaber, som man får, når man efter angivelserne i de foregående eksempler omsætter de ved kobling af diazoforbindelserne af de i kolonne 3 nævnte aminobenzener med de i kolonne 4 nævnte koblingskomponenter opnåede farvestoffer med acetatet af det i kolonne 1 anførte metal til de tilsvarende 1:2-metalkomplekser og overfører sidstnævnte til de tilsvarende salte med "Primene 81-R" eller "Primene JM-T". Kolonne 5 angiver opløsningsfarven i ethanol.

Tabel I.

Eksempel nr.	Metal	Diazokomponent	Koblingskomponent	Opløsningsfarve i alkohol
31	Co	2-amino-4-methylphenol-6-carboxylsyre	1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	gul
32	Cr	2-amino-4-methylphenol-6-carboxylsyre	1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	rød
33	Co	2-aminophenol-4-methylsulfon	2,3-oxynaphthoesyre	bordeaux
34	Co	6-nitro-2-aminophenol-4-methylsulfon	2,3-aminonaphthoesyre	grøn
35	Cr	6-nitro-2-amino-4-tert.amylphenol	2,3-oxynaphthoesyre	sort

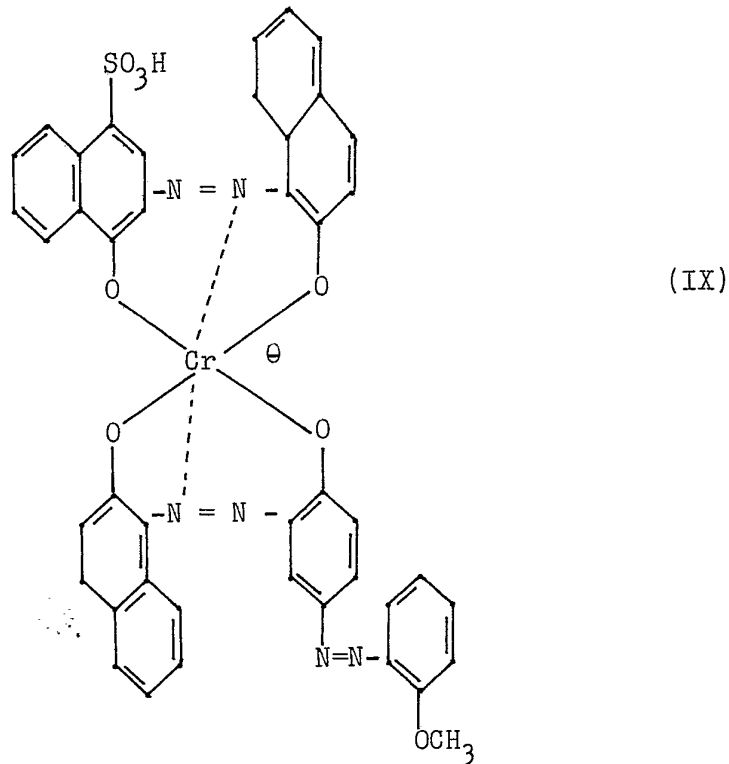
Eksempel 36.

50 g af 1:1-chromkomplekset af det ved kobling af diazoteret 1-amino-2-naphthen-4-sulfonsyre med 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon opnåede monoazofarvestof opløses i 600 cm<sup>3</sup> vand, der er 50°C varmt og indeholder 11 g calc. natriumcarbonat, og dryppes i løbet af 1 time i en opløsning af 42 g "Primene 81-R" i 16 g 85%'s myresyre og 2000 cm<sup>3</sup> vand ved 60°C.

Derved udfældes metalkompleksfarvestoffet som "Primene 81-R"-salt. Man holder i 4 timer på 60°C, filtrerer derpå og vasker med 2000 cm<sup>3</sup> vand på 40-50°C, der er gjort svagt surt med noget myresyre, suger kraftigt fra og tørrer ved 80°C. Det opnåede "Primene 81-R"-salt af det anvendte chromkompleksfarvestof er et rødt pulver, som er meget godt opløseligt i lavere alkoholer og ketoner. Det egner sig også godt til indfarvning af polystyren.

Eksempel 37.

84,1 g af chromkompleksfarvestoffet med formlen



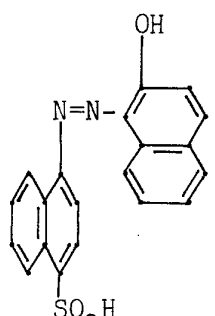
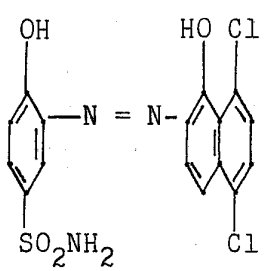
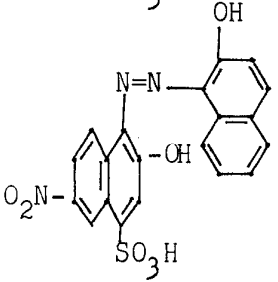
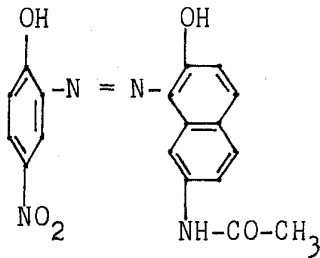
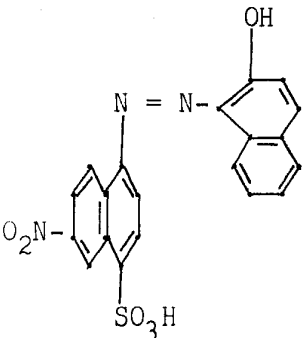
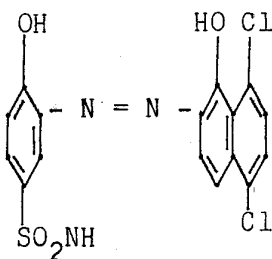
opslømmes i 2 timer ved 80°C i 3000 cm<sup>3</sup> vand. Herpå lader man temperaturen synke til 40°C og tildrypper derpå i løbet af 1 time en opløsning af 44 g "Primene 81-R" i 16 g 85% 's myresyre og 1000 cm<sup>3</sup> vand. Man holder reaktionsblandingen på 40°C i 14-16 timer under kraftig omrøring og filtrerer derpå. Moderluden farves svagt brun. Filterremanensen vaskes med 3000 cm<sup>3</sup> vand, der er gjort svagt surt med myresyre, suges godt fra og tørres ved 70°C. Det nye farvestof er et sort pulver; det er meget godt opløseligt i lavere alkoholer og ketoner samt i aliphatiske halogencarbonhydrider. Det er egnet til indfarvning af polystyren; man får deri dybsorte farvninger.

Eksempel 38.

Anvendes der under ellers samme arbejdsmåde ifølge angivelserne i eksempel 37 i stedet for 44 g "Primene 81-R" 67 g "Primene JM-T", får man

"Primene JM-T"-saltet af det anvendte chromkompleksfarvestof. Dette har meget lignende egenskaber som "Primene 81-R"-saltet fra eksempel 37, især meget gode opløselighedsegenskaber. Det egner sig meget godt til indfarvning af polystyren. "Primenesalte" med lignende gode egenskaber får man, når man efter angivelserne i eksemplerne 37 og 38 anvender ækvimolære mængder af chromblandingskomplekserne af monoazofarvestofferne i kolonne I med dem fra kolonne II.

Tabel II.

Eksempel nr.	Azofarvestof I	Azofarvestof II	Opløsningsfarve i alkohol
39			marineblå
40			sort
41			sort

Eksempel 42.

Man blander

20 g af det ifølge eksempel 1 opnåelige farvesalt  
30 g bleget voksfri schellak  
5 g dibutylphthalat og  
45 g ethanol

Man får således en trykfarve med god lagringsbestandighed, der kan anvendes som sådan eller i fortynding med ethanol til fleksotryk på papir- og aluminiumsfolier. Med denne trykfarve får man gule, mattede, lysagte tryk med god hæfteevne på de nævnte materialer.

Eksempel 43.

I 90 g af en opløsning, der består af 25% af en spritopløselig polyamidharpiks, modificeret med estere, f.eks. fremstillet ifølge eksempel 7 i USA-patent nr. 2.663.649, 2% vand, 5% benzin af fraktion 80-100°C, 48% ethanol og 20% 2-propanol, indrøres 10 g af det ifølge eksempel 1 opnåelige farvesalt.

Man får en trykfarve, som i fleksotryk farver cellofan med gul farvetone af god hæfteevne og lysægthed.

Eksempel 44.

På 1000 g af en opløsning af acetylcellulose i acetone med et indhold af fast stof på 26% strøes 2,6 g af farvesaltet ifølge eksempel 3. Derpå tilsætter man 20 ml acetone og ruller blandingen i en godt tilsluttet flaske på rulleblok, indtil farvestoffet er fuldkommen opløst. Derefter presses den farvede spindeopløsning gennem dyser. Den dannede tråd løber gennem et længere, opvarmet rør og kan derpå umiddelbart opspoles. Det farvede materiale viser en rød farvetone og har udmærkede ægtheder, især uangribelige vaske-, vand-, overfarvnings-, tørvaske-, gnide-, stryge- og lysægthed.

Eksempel 45.

100 g af et polystyrenpulver eller granulat blandes tørt med 4 dele

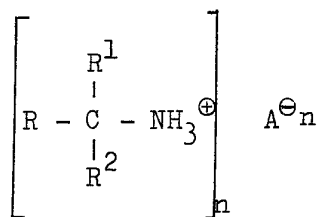
af det ifølge eksempel 37 opnåede farvestofsalt i et blandeaggregat. Den opnåede blanding smeltes i en cylinder og ekstruderes. De ekstruderede profiler findeles.

100 g af den ifølge afsnit 1 opnåede farvede polystyren formales i en kuglemølle og sigtes, således at man får et fint pulver med en middel partikelstørrelse på 15-20  $\mu$  og en negativ ladning. Dette pulver blandes godt i forholdet 3:100 med jernpulver med en diameter på 100-150  $\mu$ .

Zinkoxidpapir oplades negativt med 6000 volt, belyses derpå selektivt og bestrøes med et pulver opnået ifølge afsnit 2, idet sidstnævnte forbliver hæftet på belyste flader, og der opstår et negativt billede. Ved opvarmning af papiret smelter pulveret og fikseres.

#### P A T E N T K R A V.

Farvesalte, opløselige i organiske opløsningsmidler, til anvendelse i farvende opløsninger, k e n d e t e g n e t ved, at de har formlen



hvor A betyder resten af et anionisk farvestof, R, R<sup>1</sup> og R<sup>2</sup> alkylgrupper med i alt 12-22 carbonatomer og n 1-4.

#### Fremdragne publikationer:

Tysk patent nr. 767788.