

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**



(11) **153328 B**

(21) Patentansøgning nr.: **5141/78**

(51) Int.Cl.⁴ **C 09 B 67/18**

(22) Indleveringsdag: **17 nov 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **19 maj 1979**

(44) Fremlagt: **04 jul 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **18 nov 1977 GB 48063/77**

(71) Ansøger: ***CIBA-GEIGY AG; 4002 Basel, CH**

(72) Opfinder: **George Heddle *Robertson; US, Alistair Brodie *Boyd; GB**

(74) Fuldmægtig: **Dansk Patent Kontor A/S**

(54) **Fremgangsmåde til behandling af et azopigment med en amin**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1062256, 1406797, 1455653, 1456331
US pat. nr. 3671281

DK 153328 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til behandling af azopigmenter med visse aminer eller derivater deraf.

- 5 Fremstillingen af pigmentgranuler ved en fremgangsmåde, der omfatter sammenrøring af en vandig pigmentdispersion og en opløsning af en vanduopløselig organisk bærer i en med vand ikke blandbar organisk væske, er kendt. I de kendte fremgangsmåder indeholder det resulterende produkt
10 imidlertid noget opløsningsmiddel, og det er nødvendigt at fjerne dette organiske opløsningsmiddel fra produktet ved destillation. Der er nu fundet en fremgangsmåde, hvori produktet opnås direkte i opløsningsmiddelfri tilstand.

- Det er kendt at behandle visse azopigmenter med organiske
15 opløsningsmidler, såsom aromatiske aminer, der ikke er blandbare med vand, eller som i et begrænset omfang er blandbare med vand, uden tilsætning af en bærer til forbedring af egenskaberne, og sådanne behandlinger er f.eks. beskrevet i GB-patentskrift nr. 1.062.256, nr.
20 1.406.797, nr. 1.455.653 og nr. 1.456.331, samt i US-patentskrift nr. 3.671.281. Ifølge disse fremgangsmåder fjernes det organiske opløsningsmiddel ved udvaskning af det med vand ikke-blandbare opløsningsmiddel efter filtrering eller ved vanddampdestillation.

- 25 Det har overraskende vist sig, at ved anvendelse af specielle aminer, der ikke er blandbare med vand, som behandlingsmedium uden tilstedeværelse af vand, efterfulgt af en omdannelse af den med vand ikke-blandbare amin til et materiale, der er fuldstændigt blandbart med vand ved
30 tilsætning af vand og syre, og isolering af det aminfri pigment opnås produkter med overraskende gode egenskaber. Der opnås især en overraskende høj glans af tryk opnået med tryksværterne, hvori de ved fremgangsmåden ifølge

opfindelsen behandlede pigmenter er inkorporeret, i forhold til glansen af tryk opnået med tryksværter indeholdende tilsvarende pigmenter, der er aminbehandlet
5 og isoleret på kendt måde. Denne virkning illustreres nærmere i det følgende.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en fremgangsmåde til behandling af et azopigment, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man efter fjernelse
10 af eventuelt tilstedeværende vand omrører pigmentet med en amin valgt blandt en eventuelt substitueret aminobenzon eller en C(6-12) lineær, forgrenet eller substitueret alkyl- eller cycloalkylamin ved en temperatur over aminens smeltepunkt og derefter tilsætter vand og en syre, til
15 der fås en sådan pH-værdi, at aminen opløses fuldstændigt i vandet, og isolerer det aminfri pigment.

Det aminfri pigment kan isoleres ved konventionelle teknikker, såsom filtrering og vaskning.

Aminen er flydende ved temperaturer under 100°C, uopløselig i vand ved visse pH-værdier og opløselig i vand ved visse lavere pH-værdier.
20

Aminen kan være en aromatisk forbindelse, især en eventuelt substitueret aminobenzon og fortrinsvis anilin eller en N-mono- eller N,N-di-alkylanilin, hvori hver
25 alkylgruppe har 1-8 carbonatomer. Eksempler på tilgængelige aromatiske aminer er anilin, N-methylanilin, N-ethylanilin, N-propylanilin, N-butylianilin, N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin, N,N-dipropylanilin, N-cyclohexylanilin, N-cyclohexyl-N-hydroxyethylanilin, N-octylanilin, N-methyl-o-toluidin, N-ethyl-p-toluidin, N-butyl-m-toluidin, N,N-diethyl-m-toluidin og methylantranilat,
30 men fortrinsvis N,N-diethylanilin. Alternativt kan aminen

være en alifatisk amin, såsom en C(6-12) lineær, forgrenet eller substitueret alkyl- eller cycloalkylamin, men især en C(6-12) lineær eller forgrenet alkylamin, 5 f.eks. n-hexylamin, n-octylamin, di-isobutylamin, eller "Primene 81R" (en syntetisk C(12) forgrenet alifatisk amin) og fortrinsvis 2-ethylhexylamin.

Azopigmenter, som med særlig fordel kan behandles ved den omhandlede fremgangsmåde, er mono- og bis-azopigmenter 10 baseret på arylamid- og pyrazolon-koblingskomponenter, f.eks. dem med de følgende grundformler:

- (I) $A-N=N-B$ for monoazo ud fra monoamin og mono-koblingskomponenter,
 (II) $B-N=N-C-N=N-B$ for bisazo baseret på en diamin og en 15 mono-koblingskomponent.
 (III) $A-N=N-D-N=N-A$ for bisazo baseret på en monoamin og en bis-koblingskomponent.

Eksempler på monoaminer til gruppen A i formlerne (I) og (III) er som følger:

- 20 2-nitroanilin, 4-nitroanilin, 2-nitro-4-methylanilin, 2-nitro-4-chloranilin, 2-nitro-4-methoxyanilin, 2-nitro-4-ethoxyanilin, 2-methyl-4-nitroanilin, 2-chlor-4-nitroanilin, 2-methoxy-4-nitroanilin, 2-ethoxy-4-nitroanilin, 2,5-dichloranilin, 2,4-dichloranilin, 2,4,5-trichlorani- 25 lin, 2-methyl-4-chloranilin, 2,4-dinitroanilin og funktionaliserede derivater, f.eks. 2-carboxyanilin og 3-carboxy-6-chloranilin.

Eksempler på diaminer til gruppen C i formel (II) er som følger:

- 30 3,3'-dichlorbenzidin, 2,2'-dichlorbenzidin, 2,2',5,5'-

tetrachlorbenzidin, 3,3'-dimethoxybenzidin, 2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxybenzidin og 3,3'-dimethylbenzidin.

Eksempler på monofunktionelle koblingskomponenter til gruppen B i formlerne (I) og (II) er acetoacetylderivater og 2-hydroxy-3-naphthoylderivater af anilin, 2-chloranilin, 2-methoxyanilin, 2-ethoxyanilin, 2-methylanilin, 4-methylanilin, 4-methoxyanilin, 4-ethoxyanilin, 2,4-dimethylanilin, 2-methoxy-4-chloranilin, 2,4-dimethoxyanilin, 2,4-dimethoxy-5-chloranilin, 2,5-dimethoxy-4-chloranilin, 5-aminobenzimidazon, 4-methyl-7-aminoquinolon, eller pyrazolonderivaterne, såsom 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-tolyl-3-methylpyrazol-5-on og 1-phenyl-3-carbethoxypyrazol-5-on, eller heterocycliske forbindelser, såsom barbitursyre eller 2-hydroxynaphthalen.

Eksempler på bis-koblingskomponenter til gruppen D i formel (III) er bis-acetoacetyl-derivaterne og bis-2-hydroxy-3-naphthoyl-derivaterne af de følgende diaminer: 1,3-diaminobenzen, 1,3-diamino-4-chlorbenzen, 1,4-diaminobenzen, 1,4-diamino-2-methyl-5-chlorbenzen, 1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen, 3,3'-dimethylbenzidin og 3,3'-dimethoxybenzidin.

Azopigmentet kan være i form af et tørt pulver, en pressekage eller en vandig opslæmning til den indledende kontakt med anilinforbindelsen.

Hvis pigmentet tilsættes i form af et tørt pulver, bringes det generelt i kontakt med aminen i en koncentration, som enten giver en flydende dispersion, der let kan omrøres, eller giver en tyk dej, som sædvanligvis blandes/underkastes forskydning med en højenergiblander, f.eks. en Z-blad-blander.

Hvis pigmentet tilsættes i form af en pressekage, kan lignende væske- eller højviskositetsblandere benyttes. Ved denne metode fjernes vandet fra systemet ved destillation, 5 f.eks. ved at bringe komponenterne i kontakt ved temperaturer $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

Efter at pigmentet er bragt i kontakt med aminen, hvad enten det er tilsat i form af et tørt pulver eller en pressekage, bringes blandingen derefter i kontakt med et 10 tilstrækkeligt volumen vand ved et passende pH til solubilisering af al aminen, hovedsagelig som dens sure salt; pigmentet isoleres derefter i aminfri tilstand, f.eks. ved filtrering og vaskning; vaskningen skal sikre fuldstændig fjernelse af aminen med tilsætning af syre til 15 vaskevandet om nødvendigt, og den sidste vaskning sikrer sædvanligvis, at pigmentet er saltfrit og neutralt; enhver nødvendig tørring sker sædvanligvis ved standardteknikker.

Kontaktens varighed kan være fra nogle få sekunder til 20 adskillige dage og vil variere med pigmentet, aminen, temperaturen og den krævede forandring, f.eks. giver længere kontakt højere temperaturer og aromatiske aminer de største forandringer. Et specielt træk ved denne fremgangsmåde er, at kontaktens varighed kan styres 25 nøjagtigt ved en passende tilsætning af vand ved et egnet pH til fjernelse af den aktive organiske amin, således at forandringen standses i et specifikt punkt.

Den anvendte mængde amin er i nogen udstrækning afhængig af den anvendte fremgangsmåde, f.eks. af, om pigmentet 30 tilsættes som et pulver eller en pressekage, og af, om sammensætningen kræves som en flydende eller viskos masse. Aminmængden er passende over 2 og fortrinsvis over 15 vægtprocent, beregnet på pigmentets vægt, idet den øvre

grænse bestemmes af processens nemhed og af økonomien; større mængder amin, op til et maksimum, giver en større ændringshastighed af pigmentets egenskaber.

- 5 Temperaturen, hvorved behandlingen finder sted, kan variere i vid udstrækning og kan være så lav som 0°C, men er fortrinsvis over 50°C. I tilfælde af en pressekage fjernes vandet, og temperaturen hæves mod aminforbindelsens kogepunkt ved atmosfærisk tryk, men hvis
10 temperaturen er over aminderivatets kogepunkt, må der anvendes overtryk; i tilfælde af et tørt pulver må der anvendes overtryk, hvis kontakten finder sted over aminforbindelsens kogepunkt.

- Syren, der anvendes til at fjerne aminforbindelsen, kan
15 være enhver syre, som danner et vandopløseligt salt med aminen. Egnede syrer er C(1-4) aliphatiske carboxylsyrer, organiske sulfonsyrer eller mineralsyrer. Foretrukne syrer er saltsyre, svovlsyre eller eddikesyre. Mængden af syre, der kræves for at solubilisere aminen, afhænger af sådanne
20 faktorer som begyndelses-pH, vandets saltindhold, temperatur og koncentration: generelt kræves et pH på <5 til solubilisering og <3,5 foretrækkes til fuldstændig fjernelse af aminen.

- Aminforbindelsen kan udvindes ved at hæve filtratets pH
25 til over 7, f.eks. til over 10, ved tilsætning af base, hvorpå aminforbindelsen bliver uopløselig, skilles fra vandet og kan udvindes til efterfølgende brug, f.eks. ved dekantering. Aminforbindelsen kan renses yderligere, om nødvendigt ved dampdestillation.

- 30 Den omhandlede fremgangsmåde giver en let kontrol af pigmentegenskaberne og en simpel metode til fraskillelse af opløsningsmidler og udvinding af pigmentet. Aminforbin-

delsen, der isoleres som et salt i filtratet, kan let udvindes ved tilsætning af alkali til filtratet. Fremgangsmåden kan forbedre sådanne egenskaber som glans, rheologi og især opacitet og vejr- og lysægthed. Ægtheds- og opacitetsegenskaberne er især ønskelige ved glatte film med dyb glans, hvor udendørs vejrægthed kræves.

De følgende eksempler belyser den omhandlede fremgangsmåde nærmere. Dele og procent er vægtdele og vægtprocent.

10

Eksempel 1.

100 dele diethylanilin sættes under omrøring til 100 dele C.I. Pigment Yellow 17, som har form af en 25 vægtprocents vandig pressekage. Temperaturen hæves til 120°C ved nedsænkning af beholderen i et oliebad, og pigmentet vandrer ind i diethylanilinen, hvorved der dannes en tyk pasta, og vandet udskilles. Opvarmning til 120°C fortsættes i 3 timer; det i blandingen tilstedeværende vand fjernes helt ved afdampning. Pastaen afkøles til 80°C, og der tilsættes under omrøring tilstrækkeligt vand og saltsyre til at give en 5 vægtprocents vandig pigmentopslæmning ved pH 1. Diethylanilinet optages igen i vandet som dets opløselige hydrochlorid, og det pulverformede pigment isoleres, vaskes og tørres.

Det resulterende pigment giver, vurderet i oliefarve eller dekorationsmaling, en film, som er betydeligt mere opak end den, der fås med det samme pigment, der er behandlet som ovenfor, men under fravær af diethylanilin.

Eksempel 2.

10 dele C.I. Pigment Yellow 17-pulver, der er fremstillet

ved konventionel azokobling, sættes til 100 dele diethylanilin, og temperaturen hæves til 120°C. Den flydende dispersion holdes ved denne temperatur i 3 timer, og temperaturen sænkes til 80°C. Denne blanding sættes til tilstrækkeligt vand og saltsyre til at give en 5 vægtprocents vandig pigmentopslæmning ved pH 1. Diethylanilinet optages i vandet som dets opløselige hydrochlorid, og pigmentopslæmningen isoleres og tørres som i eksempel 1, hvorved der opnås et pulver. Dette pulver viser ved indarbejdning i en industrimaling baseret på alkydharpiks og melamin/formaldehyd forøget opacitet, glans og vejragthed i sammenligning med en maling baseret på det oprindelige pulver.

15

Eksempel 3.

Fremgangsmåden i eksempel 2 gentages bortset fra, at det anvendte pigment er C.I. Pigment Yellow 83, som er behandlet ifølge BP 986.116, eksempel 15. Det resulterende pulver viser ved prøvning i alkyd-melamin/formaldehyd-maling en forbedret glans, dækkeevne og vejragthed i sammenligning med en maling, der indeholder udgangsmaterialet.

Eksempel 4.

10 dele af et pulver af C.I. Pigment Yellow 13, der er fremstillet ved en konventionel azokoblings- og isole-ringsfremgangsmåde, omrøres i 48 timer i 100 dele 2-ethyl-hexylamin. Produktet sættes derefter til saltsyre og isoleres som i eksempel 1. Ved inkorporering i en nitrocellulose-emballagetrykfarve viser det behandlede pigment tydelige forbedringer af glans og rheologi i sammenligning med et produkt, der har fået en lignende varmebehandling, men under fravær af 2-ethylhexylamin.

Eksempel 5.

- 20 dele af et pulver af C.I. Pigment Yellow 3 sættes under omrøring til 200 dele N-cyclohexylanilin ved 100°C.
- 5 Opvarmningen fortsættes i 1 time, hvorefter den dannede blanding dråbevis under omrøring sættes til fortyndet saltsyre i tilstrækkelig mængde til at ligevægtsblandingen har en pH-værdi på 2. Derefter isoleres produktet ved filtrering, vaskes til fjernelse af alle spor af aminsalt
- 10 og tørres til et pulver, som efter inkorporering i en dekorationsmaling giver forbedret opacitet og vejrbestandighed i forhold til en maling, som indeholder det ubehandlede udgangsmateriale.

Eksempel 6.

- 15 Fremgangsmåden i eksempel 5 gentages bortset fra, at den anvendte amin er n-hexylamin. Det dannede produkt udviser større gans, vejrbestandighed og opacitet i en alkyd-melamin/formaldehyd-maling sammenlignet med en maling, der indeholder udgangspigmentet.

20

Eksempel 7.

- 10 dele af et pulver af C.I. Pigment Yellow 74 sættes under omrøring til 50 dele methylantranilat, og der opvarmes til 150°C. Efter 30 minutters forløb ved denne temperatur afkøles blandingen til 80°C og udrøres i vand.
- 25 Der tilsættes fortyndet svovlsyre til at holde blandingen på pH-værdien 3. Produktet frafiltreres, vaskes og tørres. Det dannede pulverprodukt giver forøget glans og opacitet i en industrimaling sammenlignet med en industrimaling, som indeholder det ubehandlede pigment.

Sammenligningseksempel.

I et offset-trykfarvesystem sammenlignes nedenstående pigmentpræparater med hensyn til glans.

- 5 Pigmentpræparat 1 - C.I. Pigment Yellow 17, behandlet med N,N-diethylanilin og fjernelse af aminen ved destillation (sammenligningspræparat).

20 vægtdele C.I. Pigment Yellow 17 sættes på én gang under omrøring til 500 vægtdele N,N-diethylanilin opvarmet til
10 100°C. Blandingen videreomrøres ved denne temperatur i 15 minutter, hvorpå N,N-diethylanilin fjernes ved vanddampdestillation i 2,5 timer. Remanensen frafiltreres, vaskes med koldt vand og tørres ved 70°C.

- 15 Pigmentpræparat 2 - C.I. Pigment Yellow 17, behandlet med N,N-diethylanilin og fjernelse af aminen ved syring og udvaskning.

20 vægtdele C.I. Pigment Yellow 17 sættes på én gang under omrøring til 500 vægtdele N,N-diethylanilin, som opvarmes til 100°C. Blandingen videreomrøres ved denne temperatur i
20 15 minutter, hvorpå den hældes i koldt vand, som indeholder en tilstrækkelig mængde saltsyre til ved fuldstændig opløsning af aminen (efter nogle minutters omrøring) at opretholde en pH-værdi mindre end 2. Remanensen frafiltreres, vaskes syrefri med koldt vand og
25 tørres ved 70°C.

De to pigmentpræparater 1 og 2 indarbejdes i samme koncentration i en almindelig offset-trykfarve i en trevalsestol ifølge DIN 53238-12.

De dannede trykfarver påføres på tidsskriftpapir til må-

ling af glansen.

Trykkenes glans måles ved hjælp af et almindeligt reflektometer (Photogoniometer fra firmaet Zeiss) ifølge
5 DIN 67530 ved 60°C. Trykket med pigmentpræparat 2 giver en
glansværdi, som er 49,9% større end glansværdien for
trykket med pigment 1.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til behandling af et azopigment med
10 en amin, kendetegnet ved, at man efter fjernelse af
eventuelt tilstedeværende vand omrører pigmentet med en
amin valgt blandt en eventuelt substitueret aminobenzen
eller en C(6-12) lineær, forgrenet eller substitueret
15 alkyl- eller cycloalkylamin ved en temperatur over aminens
smeltepunkt og derefter tilsætter vand og syre, til der
fås en sådan pH-værdi, at aminen opløses fuldstændigt i
vandet, og isolerer det aminfri pigment.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
aminen er anilin, en N-mono- eller N,N-dialkylanilin,
20 hvori hver alkylgruppe har 1-8 carbonatomer, eller en
C(6-12) lineær eller forgrenet alkylamin.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
aminen er N,N-diethylanilin eller 2-ethylhexylamin.

4. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav,
25 kendetegnet ved, at azopigmentet er et mono- eller bis-
azopigment baseret på arylamid- og pyrazolonkoblingskom-
ponenter.

5. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav,
kendetegnet ved, at pigmentet tilsættes som et tørt pulver
30 eller en vandig opslæmning.

6. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-3, kendetegnet ved, at pigmentet har form af en pressekage, og at vandet fjernes fra systemet ved destillation.
- 5 7. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, kendetegnet ved, at mængden af aminen er mere end 2 vægtprocent beregnet på pigmentet.
8. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, kendetegnet ved, at syren er en C(1-4) aliphatisk carb-
- 10 oxylsyre, en organisk sulfonsyre eller en mineralsyre.
9. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, kendetegnet ved, at syren er saltsyre, svovlsyre eller eddikesyre.