(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 296 293 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **C 09 B 29/06**
C 09 B 29/36
C 09 B 29/33

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

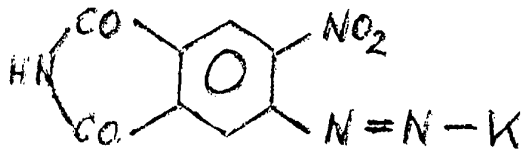
(21)	DD C 09 B / 342 299 5	(22)	29.06.90	(44)	28.11.91

(71) siehe (73)
(72) Kleine, Fritz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Müller, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Löffler, Ralph, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fiedler, Helga; Reinsch, Margot, DE
(73) Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Herstellung von Monoazopigmenten (9)

(55) Azopigment; Monoazopigment; 5-Nitro-4-amino-phthalimid; Acetessigarylide; Phenylpyrazolone; Barbitosäuren; Dioxychinoline; methylenaktive Verbindungen; Azokupplung; Lackpigment; Druckfarbenpigment; Kunststoffpigment

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monoazopigmenten (9) der allgemeinen Formel durch Azokupplung von diazotiertem 5-Nitro-4-aminophthalimid zu Monoazopigmenten. Diese sind gut brauchbar zum Einfärben von Ölfarben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen. Formel

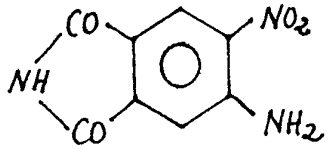


ISSN 0433-6461

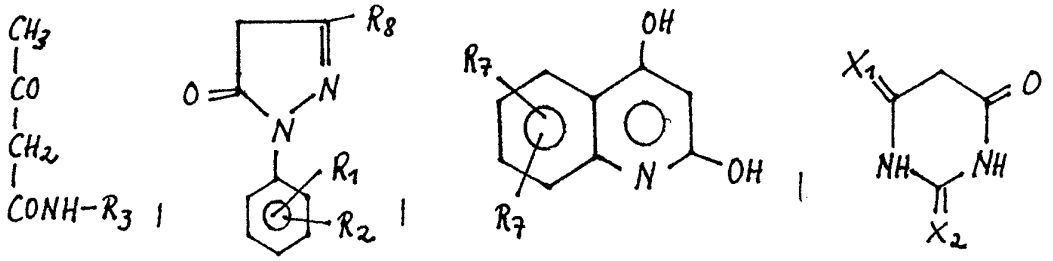
5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Monoazopigmenten, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Diazotierungskomponente das Amin der Formel



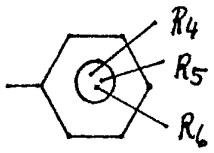
mit Kupplungskomponenten K der allgemeinen Formel

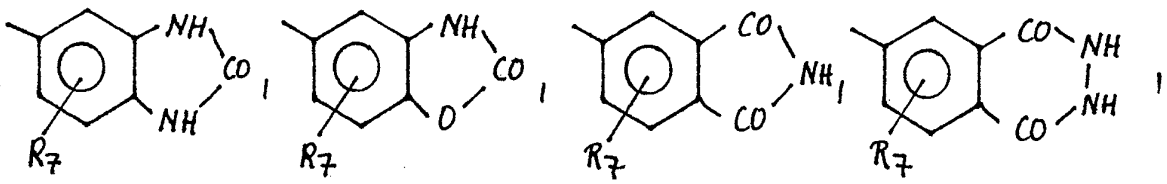


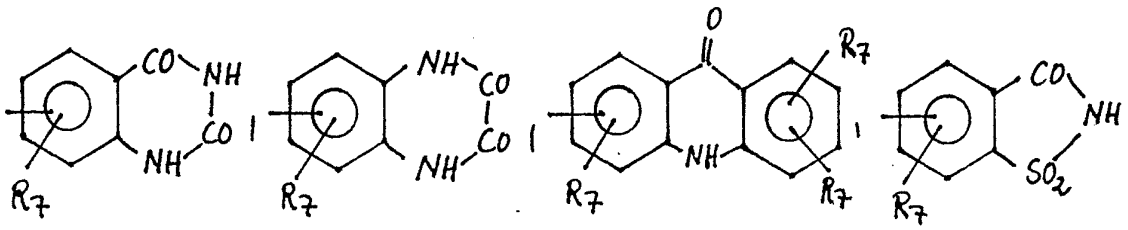
mit

R_1 = –H, COOH, $–CONH_2$, –CONHalkyl C_{1-4}, –CONHphenyl, $–NHCOCH_3$, –NHCOphenyl, $–SO_2NH_2$, $–SO_2$NH-alkyl (C_{1-4}), $–SO_2$NHphenyl, –Cl, $–CH_3$, $–OCH_3$, $–OC_2H_5$

R_2 = gleich oder ungleich R_1

R_3 = –H, -alkyl (C_{1-4}),  ,-naphthyl,





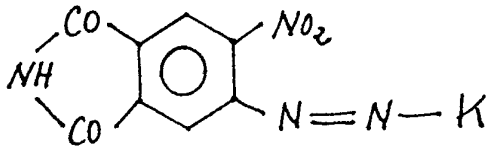
R_4, R_5, R_6 = –H, $–CH_3$, $–OCH_3$, $–OC_2H_5$, –Cl, $–CONH_2$, $–NHCOCH_3$, –CONHalkyl (C_{1-4}), $–SO_2NH_2$, $–SO_2$NH-alkyl (C_{1-4})

R_7 = –H, $–CH_3$, $–OCH_3$, $–OC_2H_5$, –Cl

R_8 = $–CH_3$, -phenyl, –COOH, –COOalkyl, –CONHalkyl, $–CONH_2$, –CONHphenyl

$X_{1/2}$ = O, S

zu Monoazopigmenten der allgemeinen Formel



worin K obengenannte Bedeutung besitzen, in wäßrigem Millieu bei *p*H 3 bis *p*H 2 und Temperaturen von 0 bis 65 °C in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe und/oder organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ermöglicht die Synthese von Monoazopigmenten, die in Ölfarben, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen zur Farbgebung verwendet werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind eine Reihe von Erfindungen bekannt, die den Phthalimid-Ring in Kupplungs- und/oder Diazotierungskomponenten als Bestandteil von Monoazo- und primären Disazopigmenten beschreiben. In einzelnen dieser Erfindungsbeschreibungen wird auch das 5-Nitro-6-amino-phthalimid als Diazokomponente aufgeführt.

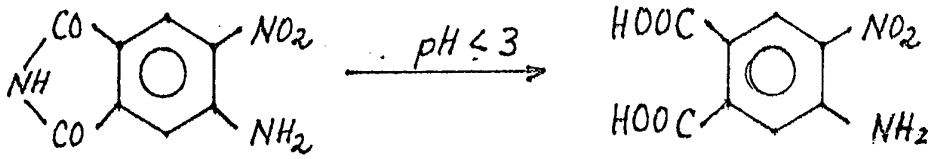
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, Monoazopigmente herzustellen, die den Einsatzbedingungen gerecht werden.

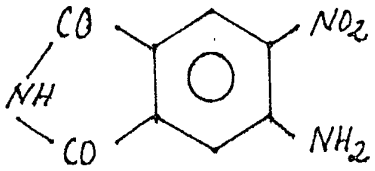
Darlegung des Wesens der Erfindung

a) Technische Aufgabe
Die Aufgabe besteht darin, 5-Nitro-4-amino-phthalimid als Diazokomponente für die Herstellung von Monoazopigmenten einzusetzen.

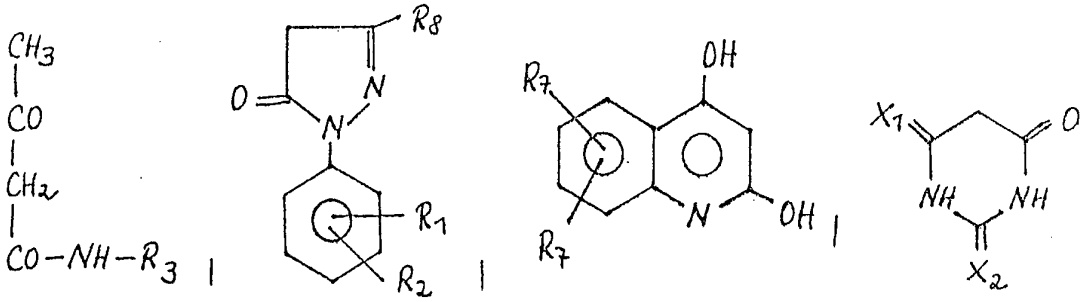
b) Merkmale der Erfindung
Bei der Nacharbeit der in DE 2510373, US 4324719, CH 478205 beschriebenen Azokupplung von 5-Nitro-4-amino-phthalimid auf methylenaktive Verbindungen konnten wir nur stumpfe Farbtöne erzielen, wobei diese erhaltenen Farbstoffe sogar in verdünnter Sodalösung leicht auflösbar waren. Spektroskopische Untersuchungen spürten einen bisher übersehenen Umstand auf. Während Phthalimide, die keine Nitrogruppe in 5-Stellung, sondern Substituenten wie –H, –Cl, –Br, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ enthalten, in wäßrigem Medium erst oberhalb *p*H8 Ringöffnung zur freien Dicarbonsäure erleiden, geht diese Ringöffnung beim 5-Nitro-4-amino-phthalimid bereits im sauren Bereich oberhalb *p*H3 leicht vor sich:



Am gut wasserlöslichen Diaziniumsalz wird diese Ringspaltung noch als beschleunigt beobachtet.
Eine gewisse Verbesserung bringt die Verwendung von Naphthalinsulfonsäuren während oder nach der Diazotierungsreaktion.
Eine vollständige Verbindung ist jedoch erst möglich, wenn man den Säuregrad des Kupplungsmillieus unterhalb *p*H3 hält.
Weiterhin ist es erforderlich, um die Kupplungsreaktion zu ermöglichen, besonders feinteilige Kupplungsemulsionen einzusetzen und bei erhöhter Temperatur zu kuppeln.
Jeder deutliche Überschuß an noch nicht weggekuppelter Diazoniumverbindung muß vermieden werden.
Nach der Azokupplung geht in Folge des nun vergrößerten konjugierten Systems die Neigung zur Ringöffnung stark zurück, so daß jetzt sogar *p*H8 bei 60°C vertragen wird.
Erfindungsgemäß wird 5-Nitro-4-amino-phthalimid der Formel



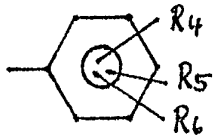
mit Kupplungskomponenten K der Formeln



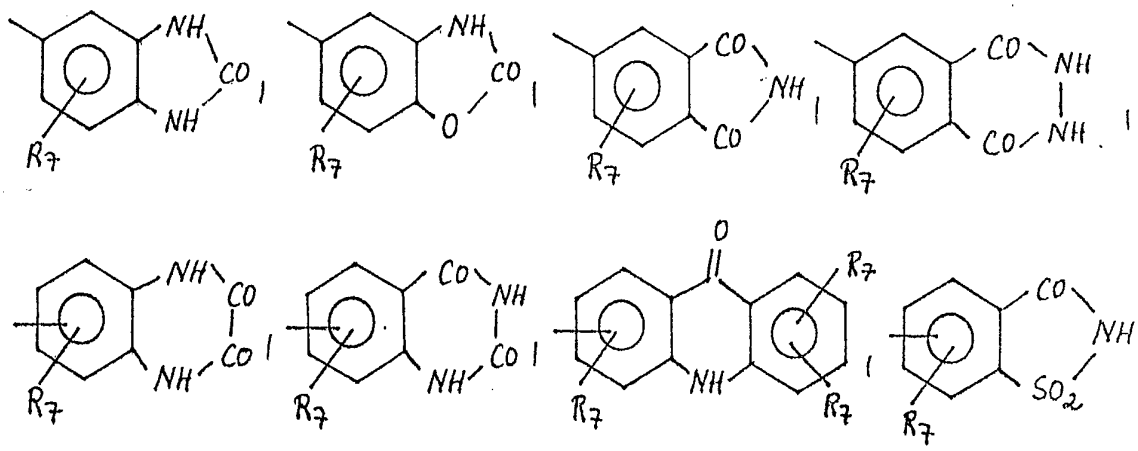
mit

R_1 = –H, –COOH, –$CONH_2$, –CONHalkyl C_{1-4}, –CONHphenyl, –$NHCOCH_3$, –NHCOphenyl, –SO_2NH_2, –SO_2NH-alkyl C_{1-4}, –SO_2NHphenyl, –Cl, –OCH_3, –OC_2H_5, –CH_3

R_2 = gleich oder ungleich R_1

R_3 = –H, -alkyl C_{1-4}, 

, -naphthyl,



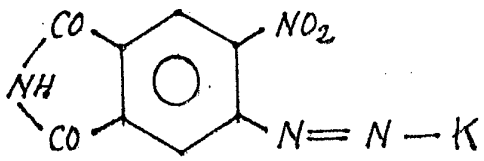
R_4, R_5, R_6 = –H, –CH_3, –OCH_3, –OC_2H_5, –Cl, –$CONH_2$, –$NHCOCH_3$, –CONHalkyl (C_{1-4}), –SO_2NH_2, –SO_2NH-alkyl (C_{1-4})

R_7 = –H, –CH_3, –OC_2H_5, –Cl

R_8 = –CH_3, -phenyl, –COOH, –COOalkyl, –$CONH_2$, –CONHalkyl, –CONHphenyl

$X_{1/2}$ = O, S

in wäßrigem Millieu bei *p*H 2–3 und Temperaturen bis +65 °C in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe zu den erfindungsgemäßen Monoazopigmenten der allgemeinen Formel



worin K die oben angegebene Bedeutung besitzt, umgesetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 ml einer wäßrigen Lösung, die 1/40 Mol des Diazoniumchlorids von 5-Nitro-4-Aminophthalimid enthält, läuft in eine Suspension, die wie folgt hergestellt wird, bei *p*H 2,5–3,0 innerhalb 50 min bei 45 °C so ein, daß die Diazokomponente nicht nachweisbar ist. Der *p*H-Wert wird mit einer Na-formiat-Lösung gehalten. Abschließend wird auf 70 °C erhitzt und aufgearbeitet.

10,8 g Acetoacetylamino-2,4-dimethylbenzol werden mit
100 ml Ethanol und
9,0 ml Natronlauge (32%ig) in
100 ml Wasser gelöst. Diese Lösung tropft unter starkem Rühren (z. B. mit einem „Ultra-Turrax") in eine Lösung von
240 ml Wasser,
15 ml Ameisensäure und
5 ml Prohalyt 20/40 (VEB Buna-Werke Schkopau, DDR, Blockpolykondensat aus Äthylenaryl/Propylenoxyd, Trübungspunkt 58 °C).

Beispiel

	Kupplungskomponente	Nuance
1	Acetoacetylaminobenzol	gelb
2	Acetoacetylaminobenzol-2-methylbenzol	gelb
3	Acetoacetylaminobenzol-4-methylbenzol	rotst.gelb
4	Acetoacetylaminobenzol-2-methoxybenzol	grünst.gelb
5	Acetoacetylaminobenzol-4-methoxybenzol	gelb
6	Acetoacetylaminobenzol-2-methyl-4'-chlorbenzol	grünst.gelb
7	Acetoacetylaminobenzol-2-chlor-benzol	grünl.gelb
8	Acetoacetylaminobenzol-2,5-dimethoxybenzol	rotst.gelb
9	Acetoacetylaminobenzol-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol	rötl.gelb
10	Acetoacetylaminobenzol-2-methoxy-5-methyl-4-chlorbenzol	rotst.gelb
11	Acetoacetylaminobenzol-2,4-dimethylbenzol	rotst.gelb
12	Acetoacetylaminobenzol-1-naphthamid	rotst.gelb
13	Acetoacetylaminobenzol-2,4-bisacetylaminobenzol	bräunl.gelb
14	Acetoacetylaminobenzol-4-carbamoylbenzol	rotst.gelb
15	5-Acetoacetylaminobenzimidazolon (-2)	braunorange
16	4-Acetoacetylaminobenzimidazolon-phthalimid	orange
17	6-Acetoacetylaminobenzimidazolon-phthalazindion	orange
18	6-Acetoacetylaminobenzimidazolon-chinoxalindion	gelborange
19	3-Acetoacetylaminobenzimidazolon-acridon	gelborange
20	1-Acetoacetylaminobenzimidazolon-2,5-bisacetylaminobenzol	rotst.gelb
21	Acetoacetylaminobenzimidazolon-4-bisacetylaminobenzol	rotst.gelb
22	Acetoacetylaminobenzimidazolon-3-carbamoylbenzol	orangegelb
23	Phenylmethylpyrazolon	braunst.gelb
24	2',5'-Dichlor-Phenylmethylpyrazolon	orangegelb
25	2'-Chlor-Phenylmethylpyrazolon	rotst.gelb
26	4'-Benzoylaminophenyl-3-methylpyrazolon	gelbbraun
27	3-Carbethoxy-phenylpyrazolon	orange
28	3-Carbamoyl-phenylpyrazolon	braunorange
29	2,4-Dioxychinolin	gelb
30	Barbitursäure	orange

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen Färbungen im Bereich Grünstichig/Gelb-Orange-Braun. Auf Grund der hohen Migrationsechtheiten sowie Echtheiten gegenüber Lösungsmittel- und Chemikalienangriff eignen sie sich insbesondere für die Einarbeitung in temperaturbeanspruchte Anstrichfarben sowie weicherhaltige Plaste.