

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2009 (05.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/015698 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09B 29/01 (2006.01) **C09B 63/00** (2006.01)
C09B 29/50 (2006.01) **C09D 11/02** (2006.01)

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus** usw.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/001038

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Februar 2008 (12.02.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 036 126.4 1. August 2007 (01.08.2007) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH];
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ACS, Arpad** [DE/KR];
Chung-2-Dong 1515-2, Kyung Dong MerVill 101-1501,
612-850 Busan Haeundae-Gu (KR). **BORCHERT, Till**
[DE/DE]; Schmelzerweg 1, 64291 Darmstadt (DE).
JUNG, Rüdiger [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 11,
65779 Kelkheim (DE). **SCHNEIDER, Steffen** [DE/DE];
Am Kirchholz 28b, 60529 Frankfurt am Main (DE).

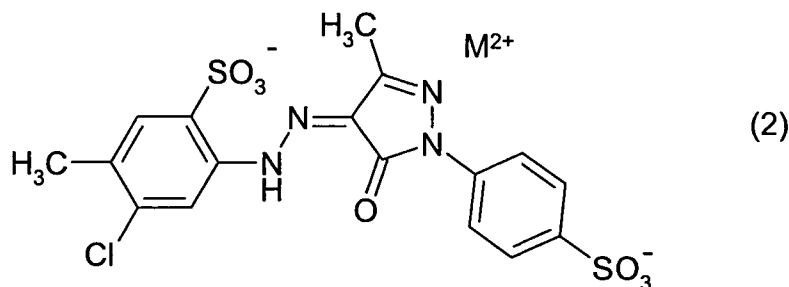
(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: NOVEL PHENYLPYRAZOLONE COLORANT

(54) Bezeichnung: NEUES PHENYLPYRAZOLON-FARBMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to a colorant of the formula (2) where M = Ca, Sr or a combination of Ca and Sr.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Farbmittel der Formel (2) mit M = Ca, Sr oder einer Kombination aus Ca und Sr.

WO 2009/015698 A2

Beschreibung

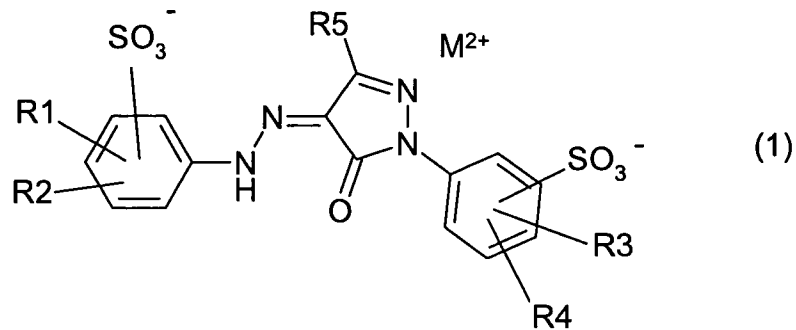
Neues Phenylpyrazolon-Farbmittel

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neues gelbes Phenylpyrazolonfarbmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung in Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl-Verfahren (Ink-Jet Printing), sowie für Anwendungen in wässrigen Lacksystemen.
- 10 Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen Aufzeichnungsflüssigkeiten und die darin enthaltenen Farbmittel bestimmten Anforderungen im Hinblick auf Lichteinheit, Wassereinheit, Reinheit, Partikelgröße, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Farbstärke, Farbton und Brillanz genügen. Die wichtigste Rolle kommt dabei den
- 15 in den Tinten eingesetzten Farbmitteln zu. Dabei schließen sich jedoch einige Anforderungen gegenseitig aus. So können Farbstoffe zwar leicht in Tintensysteme eingearbeitet werden, die dann über eine hohe Lagerstabilität, eine geringe Viskosität und eine hohe Brillanz verfügen, jedoch führen Farbstoffe zu einer geringeren Licht- und Wassereinheit der entsprechenden Drucke.
- 20 Pigmente andererseits verfügen über gute bis sehr gute Licht- und Wassereinheiten, zeigen aber nur eine mäßige Brillanz. Zudem ist bei Pigmenten die Herstellung einer lagerstabilen Dispersion erschwert und größere Pigmentpartikel können zu Verstopfungen der Düsen und Ablagerungen (Kogation) in den Druckköpfen von Aufzeichnungsmaschinen oder Druckern
- 25 führen.

Folgende gelbe Farbmittel kommen zurzeit für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten hauptsächlich zur Anwendung: Bei den Farbstoffen sind dies vor allem C. I. Acid Yellow 23, C. I. Direct Yellow 132, C. I. Reactive

30 Yellow 37 und C. I. Reactive Red 23. Bei den Pigmenten sind dies vor allem C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 155 und C. I. Pigment Yellow 180.

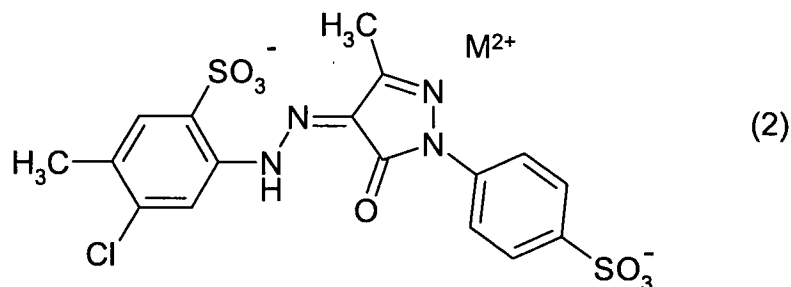
Von den Phenylpyrazolon-Pigmenten der allgemeinen Formel (1)



- 5 werden C. I. Pigment Yellow 100, C. I. Pigment Yellow 183 und C. I. Pigment Yellow 191 (EP-B-0 361 431) industriell eingesetzt. Der Farbton dieser bekannten Pigmente liegt jedoch im rotstichigen Gelbbereich, was sie für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger attraktiv macht.
- Gesucht sind grünstichig gelbe Farbmittel, die die guten Eigenschaften von
- 10 Farbstoffen mit jenen der Pigmente kombinieren und ökologisch unbedenklich sind.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass nachstehend beschriebenes Phenylpyrazolon geeignet ist, den Anforderungen an Farbmittel für
- 15 Aufzeichnungsflüssigkeiten zu entsprechen und über einen grünstichig gelben Farbton zu verfügen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Farbmittel der Formel (2)



20

mit M = Ca, Sr oder einer Kombination aus Ca und Sr.

Die Verbindung der Formel (2) kann auch in einer anderen tautomeren und/oder cis-trans-isomeren Form vorliegen und Chloridionen, Natriumionen sowie Wasser enthalten.

- 5 Das erfindungsgemäße Farbmittel ist in wässrigen Medien leicht dispergierbar und zeichnet sich durch einen grünstichigen gelben Farbton mit guten Lichteigenschaften, hoher Transparenz und geringer Viskosität im Anwendungsmedium aus.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (2) durch Azokupplung des Diazoniumsalzes der 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzol-1-sulfonsäure mit 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Verlackung mit einem Ca-Salz, Strontium-Salz oder einer Kombination davon.

- 15 Für die Diazotierungsreaktion eignen sich Alkalimetallnitrite oder die Alkylnitrite kurzkettiger Alkane, zusammen mit starken Mineralsäuren. Besonders geeignet sind Natriumnitrit und Salzsäure. Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -5 °C bis +35 °C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 0 °C und 10 °C. Obwohl nicht erforderlich, können bei der Diazotierung nichtionogene, anionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen zugegeben sein.
- 20 Gegebenenfalls können auch weitere Hilfsmittel verwendet werden, sofern diese die erfindungsgemäßen Vorteile nicht beeinträchtigen.

- Die Kupplung ist nach der direkten oder indirekten Methode möglich, erfolgt vorzugsweise jedoch direkt, d. h. das Diazoniumsalz wird zur vorgelegten
- 25 Kuppelkomponente gegeben. Die Kuppelreaktion kann in einem Temperaturbereich zwischen -5 °C und 80 °C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 10 °C und 50 °C, und bei einem pH-Wert zwischen pH 3 und 14, vorzugsweise zwischen pH 5 und 8. Die Azokupplungsreaktion erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, es können aber auch
- 30 organische Lösemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, eingesetzt werden. Im Allgemeinen wird die Kuppelkomponente, bezogen auf die Diazoniumverbindung, in einem leichten Überschuss eingesetzt, vorzugsweise

wird 1 Äquivalent Diazokomponente mit 1,001 bis 1,10 Äquivalenten der Kuppelkomponente umgesetzt.

Zur Verlackung der so erzeugten Azoverbindung wird eine Suspension des Kupplungsproduktes mit einem Calciumsalz, vorzugsweise einem wasserlöslichen Calciumsalz, z. B. Calciumchlorid, in Form seiner wässrigen Lösung, und/oder einem Strontiumsalz, vorzugsweise einem wasserlöslichen Strontiumsalz, z. B. Strontiumchlorid, in Form seiner wässrigen Lösung, versetzt und einige Zeit nachgerührt, wobei eine leicht erhöhte Temperatur von 30 bis 100 °C zur Vervollständigung der Verlackung in der Regel sinnvoll ist.

Nach der Verlackung wird das erfindungsgemäße Farbmittel meist einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium bei Temperaturen zwischen 60 °C und 98 °C, vorzugsweise zwischen 60 °C und 85 °C, gegebenenfalls unter Druck und für 0,1 bis 4 Stunden unterworfen.

Anschließend kann die erhaltene Suspension auf die übliche Weise filtriert und der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet werden. Je nach gewünschtem Anwendungsbereich kann es sinnvoll sein, das erfindungsgemäße Farbmittel einer mechanischen Feinverteilung zu unterwerfen. Die Feinverteilung kann z. B. durch Nass- oder Trockenmahlung oder Kneten erfolgen.

Es ist möglich, an beliebigen Stellen des Verfahrens übliche Pigmentdispergatoren, oberflächenaktive Mittel, Entschäumer, Extender oder andere übliche Zuschlagstoffe zuzusetzen, sofern diese die erfindungsgemäßen Vorteile nicht beeinträchtigen. Es können auch Mischungen dieser Zusatzstoffe verwendet werden. Die Zugabe der Zusatzstoffe kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen. Die Zusatzstoffe können an jedem Punkt der Synthese oder der verschiedenen Nachbehandlungen oder nach den Nachbehandlungen zugegeben werden. Der am besten geeignete Zeitpunkt muss zuvor durch orientierende Versuche ermittelt werden.

Es ist auch möglich, einen oder mehrere der genannten Verfahrensschritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbmittel in einem Mikroreaktor durchzuführen, wie z. B. in EP-A-1 257 602 beschrieben. In diesem Fall kann die Wärmebehandlung auch deutlich kürzer als eine Stunde sein, beispielsweise
5 0,01 bis 600 Sekunden.

Das erfindungsgemäße Farbmittel eignet sich prinzipiell zum Färben von Dispersions- und Lackfarben, die wasser- und/oder lösemittelhaltig sind. Ferner eignet es sich zur Herstellung von Druckfarben, hierbei beispielsweise
10 Textildruck-, Flexodruck-, Dekodruck- oder Tiefdruckfarben, Tapetenfarben, wasserverdünnbaren Lacken, Holzschutzsystemen, Viskose-Spinnfärbungen, Lacken, Wurstdärmen, Saatgut, Düngemittel, Glas, insbesondere Glasflaschen, sowie zur Massefärbung von Dachziegeln, als Farbmittel in Farbfiltern, in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, zur Einfärbung für Putze,
15 Beton, Holzbeizen, Buntstiftminen, Faserschreiber, Wachse, Paraffine, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel, Latex-Produkten, Schleifmittel.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Farbmittel zur Herstellung von
20 Drucktinten für den Einsatz in allen konventionellen Ink-Jet-Druckern, insbesondere für solche, die auf dem Bubble-Jet- oder Piezo-Verfahren beruhen. Ink-Jet Tinten können auf wässriger oder nichtwässriger Basis ("Solvent Based"), Mikroemulsionstinten, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten sein, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten. Mit diesen Drucktinten kann Papier sowie natürliches
25 oder synthetisches Fasermaterial, Folien und Kunststoffe bedruckt werden. Zudem kann das erfindungsgemäße Farbmittel zum Bedrucken verschiedenster Arten von beschichteten oder unbeschichteten Substratmaterialien verwendet werden, z. B. von Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffen, metallischen Materialien, Halbleitermaterialien, keramischen Materialien, Gläsern, Glas- und
30 Keramikfasern, anorganischen Werkstoffen, Beton, Leder, Lebensmitteln, Kosmetika, Haut und Haaren. Das Substratmaterial kann dabei zweidimensional eben oder räumlich ausgedehnt, d.h. dreidimensional, gestaltet sein und sowohl vollständig oder nur teilweise bedruckt oder beschichtet werden.

Das erfindungsgemäße Farbmittel ist auch für Farbfilter („Color Filter“) für „Flat Panel Displays“, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, ferner für „Photo-Resists“ sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („Electronic Inks“ bzw. „e-inks“) oder elektronisches Papier („Electronic Paper“ bzw. „e-paper“) geeignet.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Teile bedeuten Gewichtsteile.

10 Synthesebeispiel 1:

22,1 g (0,1 mol) 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzol-1-sulfonsäure werden in 200 ml Wasser eingetragen und mit 9,1 ml Natronlauge (33 %) unter Erwärmen gelöst, geklärt und mit 25,0 ml Salzsäure (31 %) versetzt. Die erhaltene Suspension wird auf 15 °C gekühlt und unter Zugabe von 13,3 ml einer 40 %igen Natriumnitritlösung diazotiert.

In 400 ml Wasser und 11,1 ml Natronlauge (33 %) werden 25,4 g (0,1 mol) 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon eingetragen und gelöst. In die 40 °C warme Lösung der Kupplungskomponente lässt man die Suspension des Diazoniumsalzes langsam einlaufen, wobei der pH-Wert unter Zugabe von Natronlauge im Bereich von 6,0 bis 6,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kupplung erhitzt man die gelbe Suspension auf 80 °C und setzt 33,3 g Calciumchlorid hinzu. Die Suspension wird 2 Stunden bei 80 °C nachgerührt, filtriert, gewaschen, bei 120 °C getrocknet und gemahlen. Man erhält 41,6 g eines gelben Pulvers.

Synthesebeispiel 2:

22,1 g (0,1 mol) 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzol-1-sulfonsäure werden in 200 ml Wasser eingetragen und mit 9,1 ml Natronlauge (33 %) unter Erwärmen gelöst, geklärt und mit 25,0 ml Salzsäure (31 %) versetzt. Die erhaltene Suspension wird auf 15 °C gekühlt und unter Zugabe von 13,3 ml einer 40 %igen Natriumnitritlösung diazotiert.

In 400 ml Wasser und 11,1 ml Natronlauge (33 %) werden 25,4 g (0,1 mol) 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon eingetragen und gelöst.

In die 40 °C warme Lösung der Kupplungskomponente lässt man die Suspension des Diazoniumsalzes langsam einlaufen, wobei der pH-Wert unter Zugabe von
5 Natronlauge im Bereich von 6,0 bis 6,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kupplung erhitzt man die gelbe Suspension auf 80 °C und setzt 53,3 g Strontiumchlorid hinzu. Die Suspension wird 2 Stunden bei 80 °C nachgerührt, filtriert, gewaschen, bei 120 °C getrocknet und gemahlen. Man erhält 52 g eines gelben Pulvers.

10

Anwendungsbeispiel 1:

Das 1.000 Teile eines Anreibegemischs, bestehend aus 565 Teilen Ethylenglykol, 198 Teilen entsalztem Wasser, 75 Teilen Igepal® CO-630, 127 Teilen Geropon®
15 WS-251, 32 Teilen Tamol® 731A und 3 Teilen Byk®-019 Defoamer werden in einem Kunststoffbecher vorgelegt und mit 100 Teilen Farbmittel-Pulver aus Synthesebeispiel 1 versetzt. Dazu werden 1.500 Teile Glasperlen gegeben. Das Gemisch wird in einem Disperser 45 min bei einer Umdrehung von 600 U/min dispergiert. Das Mahlgut wird mittels der Filteranlage von den Glasperlen getrennt.
20 500 Teile des Mahlguts werden mit 1.125 Teilen entsalztem Wasser und 875 Teilen Viacryl® SC 175 W/40 in einem Kunststoffbecher homogen verrührt und auf eine Prüfkarte aufgezogen.

Man erhält einen grünstichig gelben Firnis hoher Transparenz.

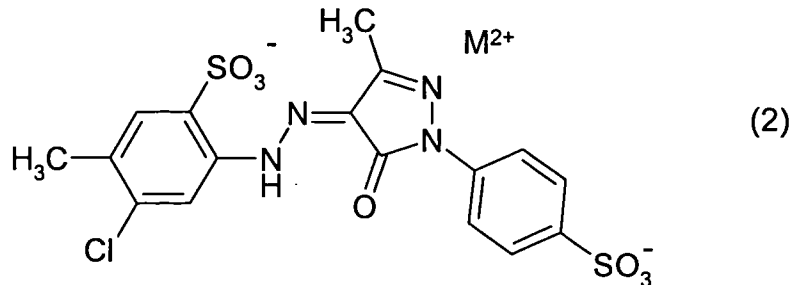
25 Anwendungsbeispiel 2:

200 Teile des wässrigen Acrylfirnisses aus Anwendungsbeispiel 1 werden mit 50 Teilen Ethylenglykol, 100 Teilen Diethylenglykol, 50 Teilen 2-Pyrrolidon, 10 Teilen Butanol, 2 Teilen Nipacide® IB, 10 Teilen Triethanolamin und
30 578 Teilen entsalztem Wasser zu einer wässrigen Tinte vermischt.

Diese Tinte wird in die entsprechende Leerkartusche eines Tintenstrahldruckers (Canon i560) überführt. Es folgt ein vollflächiger Druck über mehrere Seiten. Man erhält einen streifenfreien, grünstichig gelben Druck mit hoher Randschärfe.

Patentansprüche:

1) Farbmittel der Formel (2)



5

mit M = Ca, Sr oder einer Kombination aus Ca und Sr.

- 2) Verfahren zur Herstellung des Farbmittels nach Anspruch 1 durch
 10 Azokupplung eines Diazoniumsalzes der 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzol-1-sulfonsäure mit 1-(4'-Sulfophenyl)-4-methyl-5-pyrazolon und Verlackung mit einem Ca-Salz, Strontium-Salz oder einer Kombination davon.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbmittel
 15 einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium bei Temperaturen zwischen 60 °C und 98 °C unterworfen wird.
- 4) Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
 Farbmittel einer mechanischen Feinverteilung unterworfen wird.
- 20 5) Verwendung eines Farbmittels nach Anspruch 1 zum Färben von Druckfarben, Tapetenfarben, wasserverdünnbaren Lacken, Holzschutzsystemen, Viskose, Lacken, Wurstdärmen, Saatgut, Düngemitteln, Glas, sowie zur Massefärbung von Dachziegeln, als Farbmittel in Farbfiltern, in
 25 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, zur Einfärbung für Putze, Beton, Holzbeizen, Buntstiftminen, Faserschreiber, Wachse, Paraffine, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel, Latex-Produkten und Schleifmitteln.

- 6) Verwendung eines Farbmittels nach Anspruch 1 zur Herstellung von Drucktinten für den Einsatz in Ink-Jet-Druckern.