



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

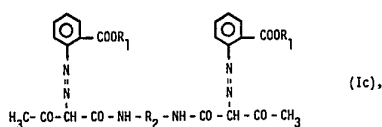
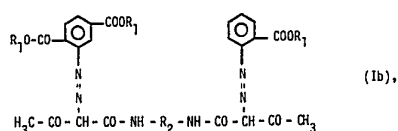
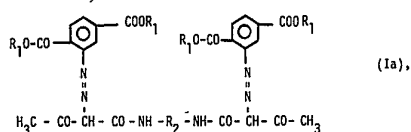
Schweizerisch-lichtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②①	Gesuchsnummer:	317/85	⑦③	Inhaber:	Sandoz AG, Basel
②②	Anmeldungsdatum:	24.01.1985			
③⑩	Priorität(en):	26.01.1984 DE 3402600			
②④	Patent erteilt:	30.11.1987			
④⑤	Patentschrift veröffentlicht:	30.11.1987	⑦②	Erfinder:	Goldmann, Jürgen, Münchenstein

⑤4 Azo-Pigmentfarbstoff-Gemische.

57) Die Pigmentfarbstoffgemische aus Verbindungen der Formeln Ia, Ib und Ic

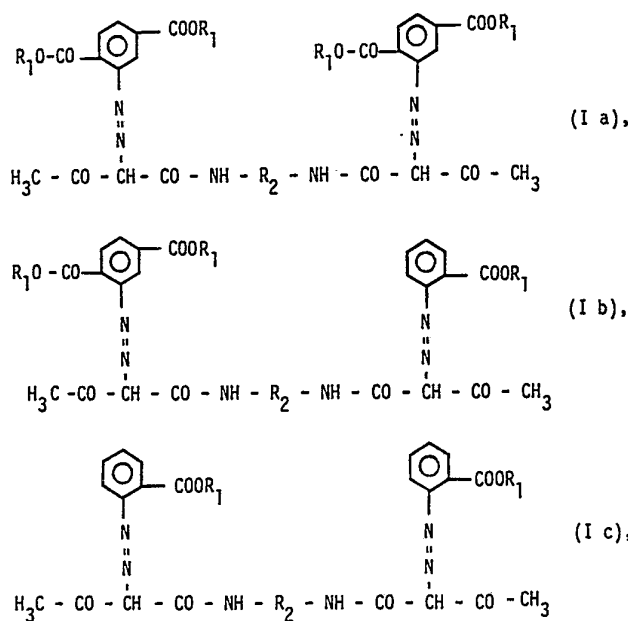


ser drei Formeln 8 bis 20 Molprocente Benzoessäureesterreste und 92 bis 80 Molprocente Terephthalsäureesterreste vorhanden sind,
eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, insbesondere zum Spinnfärben von Polypropylen-Fasern.

worin R₁ und R₂ die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und im Gemisch der Farbstoffe die-

PATENTANSPRÜCHE

1. Pigmentfarbstoffgemisch, enthaltend Verbindungen der Formeln Ia, Ib und Ic



worin die R_1 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkylreste und R_2 unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der bis zu zwei Substituenten tragen kann, und zwar bis zu zwei Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Trifluormethyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylrest, der in 3- und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl und/oder Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4- oder 1,5-Naphthylrest bedeuten, wobei im Gemisch 8 bis 20 Molprozent Benzoessäureesterreste und 92 bis 80 Molprozent Terephthalsäureesterreste vorhanden sind.

2. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln Ia, Ib und Ic R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenyl, 3,3'-Dichlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-biphenyl oder 1,5-Naphthyl bedeuten.

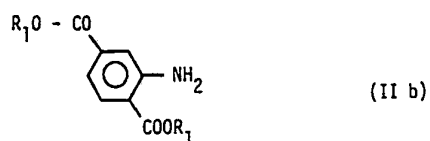
3. Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln Ia, Ib und Ic R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 unsubstituiertes 1,4-Phenyl bedeuten.

4. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, das im Gemisch 8 bis 12 Molprozent Benzoessäurereste und 92 bis 88 Molprozent Terephthalsäurereste enthält.

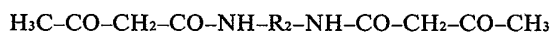
5. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel IIa



und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel IIb



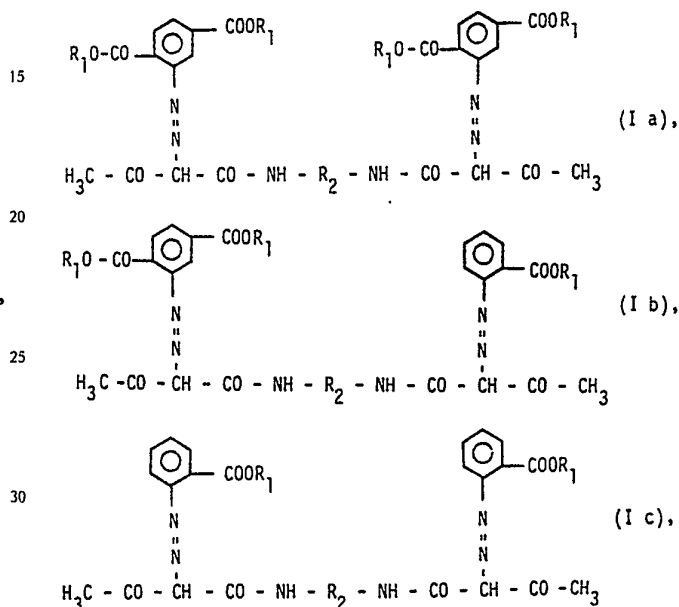
mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

6. Verfahren zum Färben von Kunststoffmassen mit Farbstoffgemischen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3.

Es wurde gefunden, dass sich Gemische von Azo-Pigmentfarbstoffen der Formeln Ia, Ib und Ic

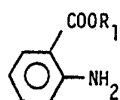


worin die R_1 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkylreste und die R_2 unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der bis zu zwei Substituenten tragen kann, und zwar bis zu zwei Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Trifluormethyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylrest, der in 3- und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl und/oder Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4- oder 1,5-Naphthylrest bedeuten, wobei im Gemisch der Farbstoffe dieser drei Formeln 8 bis 20 Molprozent Benzoessäureesterreste und 92 bis 80 Molprozent Terephthalsäureesterreste vorhanden sind, ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, und insbesondere zum Spinnfärben von Polypropylen-Fasern eignen. Die erfindungsgemässen Gemische weisen, neben den sehr guten allgemeinen Echtheitseigenschaften, vor allem der Lichtechtheit, eine hervorragende Dispergierbarkeit auf, durch die es erst möglich wird, sie für das Spinnfärben zu verwenden, weil damit eine grosse Reissfestigkeit der Spinnfasern verbunden ist. Vor allem in dieser Eigenschaft sind sie den Einzelbestandteilen der erfindungsgemässen Mischungen überlegen. Zu erwähnen ist auch die hohe Farbstärke der neuen Pigmentgemische.

Besonders bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, worin in den Formeln Ia, Ib und Ic R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenyl, 3,3'-Dichlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-biphenyl oder 1,5-Naphthyl bedeuten.

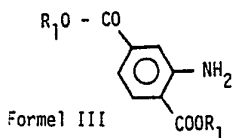
Insbesondere bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, in denen R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 unsubstituiertes 1,4-Phenyl ist und die 8 bis 12 Molprozent Benzoessäureesterreste und 92 bis 88 Molprozent Terephthalsäureesterreste enthalten.

Die Herstellung der neuen Pigmentgemische ist dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel IIa



(II a)

und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel IIb



(II b)

Formel III

mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

Die Verbindungen der Formeln IIa, IIb und III sind bekannt. Diazotieren und Kuppeln werden nach allgemein gebräuchlichen Methoden durchgeführt.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichte und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel

a) 76,0 Teile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester und 6,1 Teile Anthranilsäuremethylester werden mit 10 Teilen Wasser und 100 Volumenteilen konz. Salzsäure vier Stunden verrührt. Man kühlt in einem Eis-/Wasserbad und durch Zugabe von 125 Teilen Eis auf 0° ab und versetzt die Mischung mit 105 Volumenteilen 4-n-wässriger Natriumnitritlösung. Diese Lösung wird noch eine Stunde bei 0 bis 5° nachgerührt, geringe Mengen überschüssiges Nitrit mit Aminosulfonsäure zerstört und schliesslich klarfiltriert.

b) 55,2 Teile N,N-Diacetessigsäure-para-Phenylendiamid werden in 400 Teilen Wasser und 60 Volumenteilen 30prozentiger Natriumlauge bei etwa 50° gelöst und die Lösung filtriert.

c) Die Diazoniumsalzlösung (nach a) wird mit 1000 Teilen Wasser und 600 Teilen Eis versetzt und mit Natriumacetatlösung auf pH 4,0 gestellt. Sodann lässt man die Lösung der Kupplungskomponente (nach b) im Verlaufe von etwa 30 Minuten zufließen. Es entsteht eine zitronengelbe Suspension, die nach 2 Stunden bei 5 bis 10°, 1 Stunde bei 40 bis 45° und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt wird. Darauf wird die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen. Er färbt Kunststoffe in sehr echten, gelben Tönen.

Durch Variation der molaren Anteile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester (oder anderer, C₂₋₄-Alkylester) und Anthranilsäuremethyl- (oder einem C₂₋₄-Alkyl-)ester in den oben angegebenen Grenzen erhält man Pigmentfarbstoffgemische mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Verwendet man an Stelle des N,N-Diacetessigsäure-para-phenylendiamid das im Kern durch Methyl substituierte Produkt, erhält man ein stark rotstichiges Pigment, durch Methoxy substituiertes para-Phenylendiamid gibt orange Pigmente und das durch Chlor substituierte Produkt ein grünstichig-gelbes Pigment.

Im allgemeinen können die Pigmenteigenschaften, insbesondere die Lichtechtheit und die Dispergierbarkeit, der erfindungsgemässen Gemische, durch eine Behandlung der Rohfarbstoffe in einem hochsiedenden Lösungsmittel, insbesondere Dimethylformamid oder 1,2-Dichlorbenzol, noch verbessert werden.

Anwendungsbeispiel

70 Teile handelsübliches Polyäthylen mit niedermolekularem Anteil und 30 Teile des gemäss obigem Beispiel hergestellten Pigmentfarbstoffgemisches werden in einem Extruder zu einem Farbstoffkonzentrat verarbeitet. Dieses Konzentrat wird dann im Verhältnis 1:50 mit handelsüblichem Polypropylen vermischt und auf übliche Weise zu Fasern versponnen. Mit Polyäthylen im selben Verhältnis vermischt, kann es auch zu Blasfolien verarbeitet werden.