



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 33/147
C 09 B 63/00
C 08 K 5/34
C 09 D 11/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

641 485

⑳ Gesuchsnummer: 8500/79

㉔ Anmeldungsdatum: 20.09.1979

㉔③ Priorität(en): 22.09.1978 DE 2841243

㉔④ Patent erteilt: 29.02.1984

㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1984

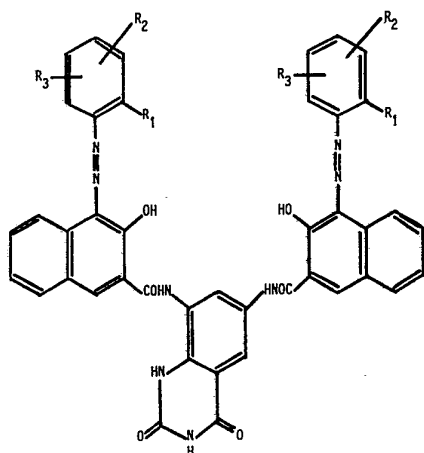
㉔③ Inhaber:
BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft,
Hamburg 70 (DE)

㉔⑦ Erfinder:
Egon Liedeck, Esslingen (DE)
Wolfgang Ruff, Stuttgart 61 (DE)
Gerhard Berger, Stuttgart 40 (DE)
Peter Reiter, Stuttgart 40 (DE)

㉔④ Vertreter:
Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich

⑤④ **Disazofarbstoffe.**

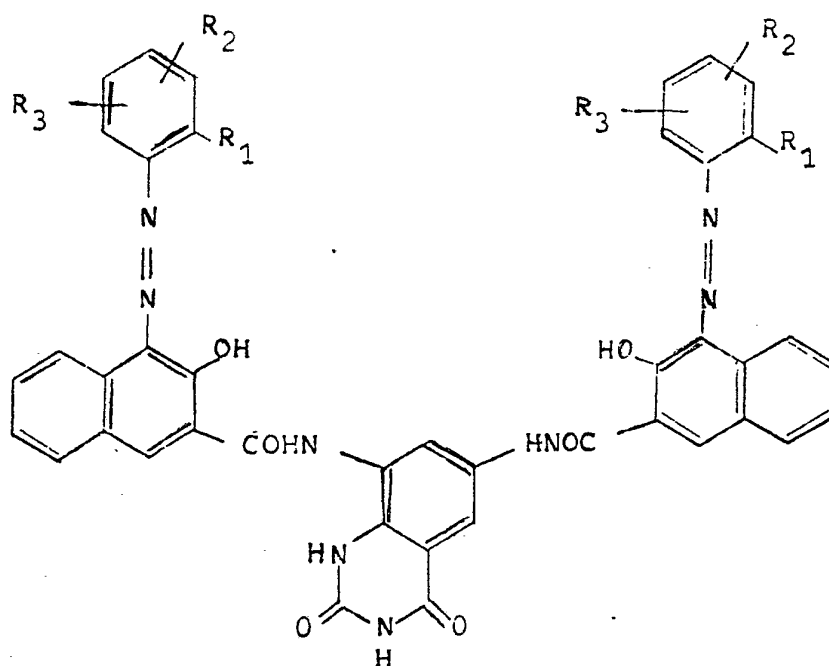
⑤⑦ Disazofarbstoffe der Formel



in welcher R_1 ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder eine Nitrogruppe und R_2 und R_3 ein Wasserstoff- oder Chloratom oder eine Methyl- oder eine Methoxygruppe bedeuten, sind besonders geeignet zum Färben von Kunststoffen, Lack- und Druckfarben. Sie können erhalten werden durch Kuppeln von 6,8-Bis-(2',3'-Oxy-naphtoylamino)-2,4-dioxotetrahydrochinazolin mit einer Diazotierungskomponente gekuppelten β -Oxynaphthoesäure mit 6,8-Diamino-2,4-dioxotetrahydrochinazolin.

PATENTANSPRÜCHE

1. Disazofarbstoffe der Formel

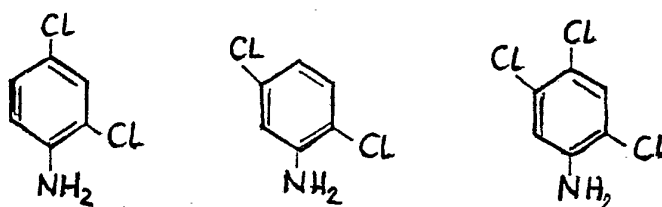


in der R_1 ein Wasserstoff-, Chlor- oder Brom-Atom oder eine Nitrogruppe und R_2 und R_3 ein Wasserstoff- oder Chlor-Atom oder eine Methyl- oder eine Methoxy-Gruppe bedeuten.

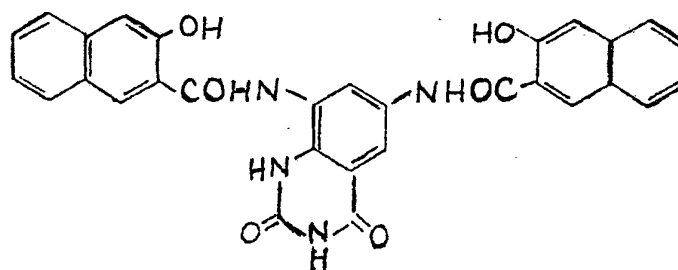
2. Disazofarbstoffe gemäß Anspruch 1, in denen R_3 ein H-Atom und R_2 und R_1 jeweils ein Chlor-Atom in 2,4- bzw. 2,5-Stellung bedeuten.

3. Disazofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 , R_2 und R_3 Chlor-Atome in 2, 4, 5-Stellung bedeuten.

4. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Diazoverbindungen von Aminen der Formel



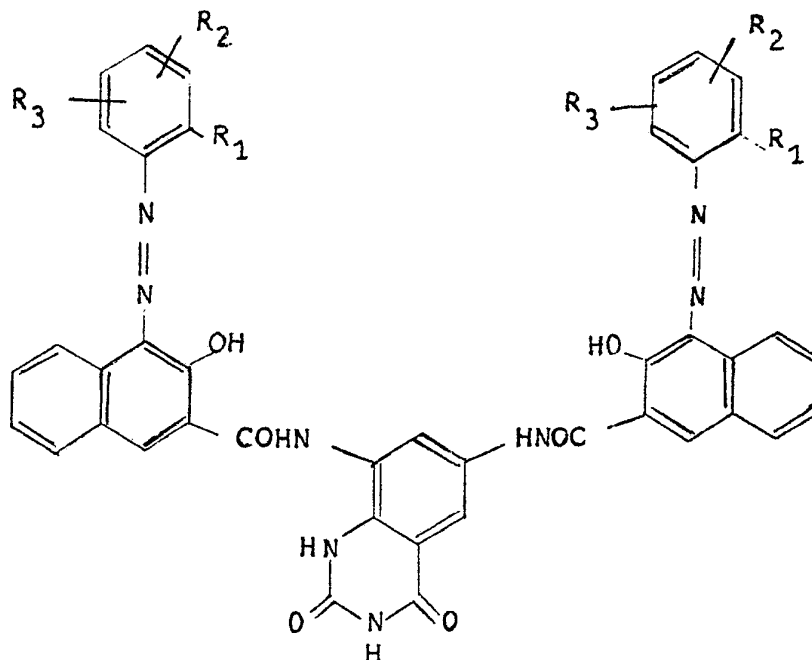
mit Kupplungskomponenten der Formel



umsetzt.

5. Verwendung der Disazofarbstoffe gemäss Anspruch 1 bis 3 zum Färben von Kunststoffen, Lack- und Druckfarben.

Gegenstand der Erfindung sind neue Disazofarbstoffe der Formel



in der R₁ ein Wasserstoff-, Chlor- oder Brom-Atom oder eine Nitrogruppe und R₂ und R₃ ein Wasserstoff- oder Chlor-Atom oder eine Methyl- oder eine Methoxy-Gruppe bedeuten.

Die neuen Disazofarbstoffe leiten sich von der neuen Kupplungskomponente 6,8-Bis (-2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dioxotetrahydrochinazolin ab, während die Diazokomponenten an sich bekannte Diazotierungskomponenten darstellen.

Die neuen Disazofarbstoffe erhält man in einfacher Weise durch Kuppeln mit Diazotierungskomponenten in an sich bekannter Weise. Man kann selbstverständlich die genannten Farbstoffe auch durch Kondensation erhalten, wobei zunächst ein Farbstoff aus der Diazokomponente und beta-Oxynaphthoesäure hergestellt wird. Diesen überführt man in das Säurechlorid, das danach mit 6,8-Diamino-2,4-dioxotetrahydrochinazolin kondensiert wird. Obwohl die auf die beiden beschriebenen Arten hergestellten Disazofarbstoffe in Wasser unlöslich sind, können sie, soweit für einen jeweils vorgesehenen Verwendungszweck notwendig, in eine physikalisch optimale Form übergeführt werden. Dies geschieht durch an sich bekannte Methoden, wie z.B. Salzvermahlung oder Erhitzen in Lösungsmitteln. Auch können Netzmittel ionogener oder nichtionogener Art, wie z.B. Sorbitan-Fettsäureester, Aryl-Alkylsulfonate oder Fettamine und deren Salze eingesetzt werden. Der Einsatz kann bereits während der Kupplung oder in einer Nachbehandlung des fertigen Pigmentes erfolgen.

Der Syntheseweg zur Herstellung der Kupplungskomponente geht von der Anthranilsäure aus, die mit Kaliumcyanat zu 2,4-Dioxotetrahydrochinazolin umgesetzt wird. Danach erfolgt Nitrierung zu 6,8-Dinitro-2,4-dioxotetrahydrochinazolin, das danach zu 6,8-Diamino-2,4-dioxotetrahydrochinazolin nach üblichen Methoden reduziert wird. Aus dem 6,8-Diamino-2,4-dioxotetrahydrochinazolin wird durch ein Kondensationsverfahren mit 2 Molekülen beta-Oxynaphtho-

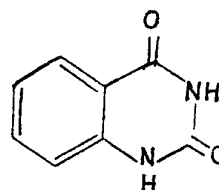
ylchlorid die Kupplungskomponente hergestellt.

Alle diese neuen Disazofarbstoffe zeichnen sich durch brillante Töne und eine hohe Farbstärke aus und bilden damit eine technisch vorteilhafte Ergänzung der bisherigen Farbstoff-Palette. Darüber hinaus weisen diese Farbstoffe meist besonders gute Echtheitseigenschaften, wie z.B. Lösungsmittlechtheit, Migrationsechtheit in Polyvinylchloridpolymerisaten und eine hohe Lichtechtheit auf, so dass diese Disazofarbstoffe in allen Anwendungsgebieten der Pigmentindustrie einsetzbar sind. Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn man als Diazokomponente 2,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin bzw. 2,4,5-Trichloranilin verwendet. Insbesondere eignen sich diese Farbstoffe zur Einfärbung von Kunststoffen, z.B. PVC sowie zur Herstellung von Lack- und Druckfarben. Bei der Herstellung der neuen Farbstoffe durch Kupplung wirkt sich die leichte Löslichkeit der Kupplungskomponente in wässrigem Alkali besonders günstig aus, weil dadurch die Herstellung der neuen Farbstoffe durch Kupplung vereinfacht wird. Infolge der leichten Löslichkeit in wässrigem Alkali wird trotz des hohen Molekulargewichtes der Kupplungskomponente für die Herstellung einer alkalischen Kupplungslösung kein Lösungsvermittler benötigt, der infolge seiner organischen Natur ansonsten das Abwasser belastet.

Beispiel 1

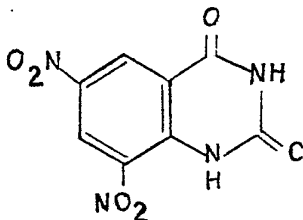
1. Synthese der Kupplungskomponente:

1.1 Kondensation von Anthranilsäure mit Kaliumcyanat zu 2,4-Dioxo-tetrahydrochinazolin



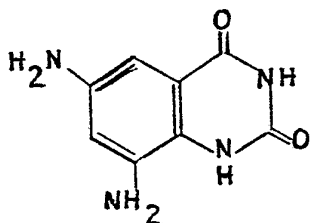
Zu 160 g Antranilsäure, gelöst in Wasser, werden 120 g Kaliumcyanat zugegeben. Durch Zugabe von 2400 g Ätznatron wird Natriumsalz ausgefällt und isoliert. Nach Auflösen des Salzes in Wasser wird durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure das 2,4-Dioxotetrahydrochinazolin gefällt.

1.2 Nitrierung von 2,4-Dioxotetrahydrochinazolin mit Salpetersäure zu 6,8-Dinitro-2,4-dioxotetrahydrochinazolin



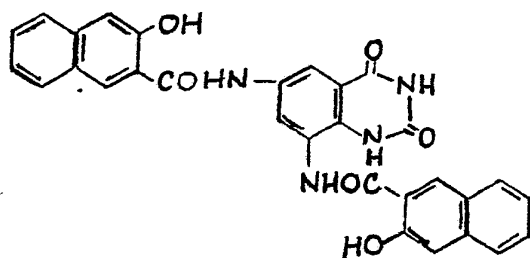
Bei 85 °C wird zu 80 g 2,4-Dioxotetrahydrochinazolin gelöst in konzentrierter Schwefelsäure, 104 g Salpetersäure ($d = 1,42$) zugetropft. Nach Abkühlen auf 20 °C wird die Dinitroverbindung durch Fällen auf Eis isoliert.

1.3 Reduktion der Dinitroverbindung mit Zinn(II)-chlorid zu 6,8-Diamino-2,4-dioxotetrahydrochinazolin



151 g Dinitroverbindung werden bei 80 °C in eine Lösung von 1200 g Zinn(II)-chlorid $2H_2O$ in konzentrierter Salzsäure eingetragen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird das ausgefallene Hydrochlorid isoliert. Nach der Reinigung durch Auskochen in konzentrierter Salzsäure wird das Produkt in Wasser aufgeschlämmt und mit 10%iger Ammoniaklösung das Diamin bei pH 6–7 ausgefällt.

1.4 Kondensation des Diamins mit beta-Oxynaphthoylchlorid zu 6,8-Bis(-2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dioxotetrahydrochinazolin



4

4,55 g beta-Oxynaphthoylchlorid werden in Nitrobenzol gelöst. Bei 80 °C werden 1,92 g Diamin zugegeben und die Reaktion bei 140 °C vervollständigt. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Produkt durch Absaugen isoliert.

5

Beispiel 2

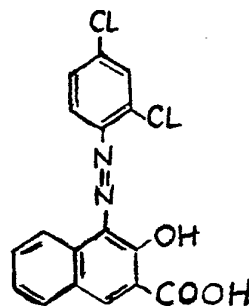
2. Kondensationsverfahren zur Herstellung des Pigmentes

2.1

10

15

20



81,0 g 2,4-Dichloranilin, gelöst in 600 g Wasser und 195,4 g konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen, werden mit 35,2 g Natriumnitrit diazotiert und klärfiltrierte. Zu 96,44 g 2,3-Oxynaphthoesäure, gelöst in 2500 g Wasser und 60 g Natriumhydroxid, wird die Diazolösung zugetropft. Nach beendeter Kupplung wird die Farbstoffsuspension aufgekocht, abgesaugt und der Presskuchen azeotrop destilliert.

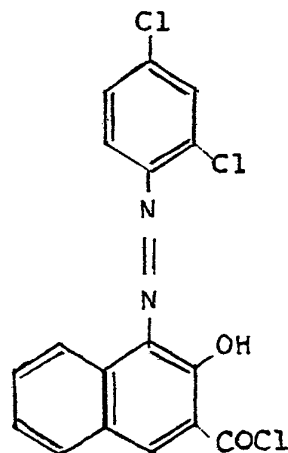
2.2

30

35

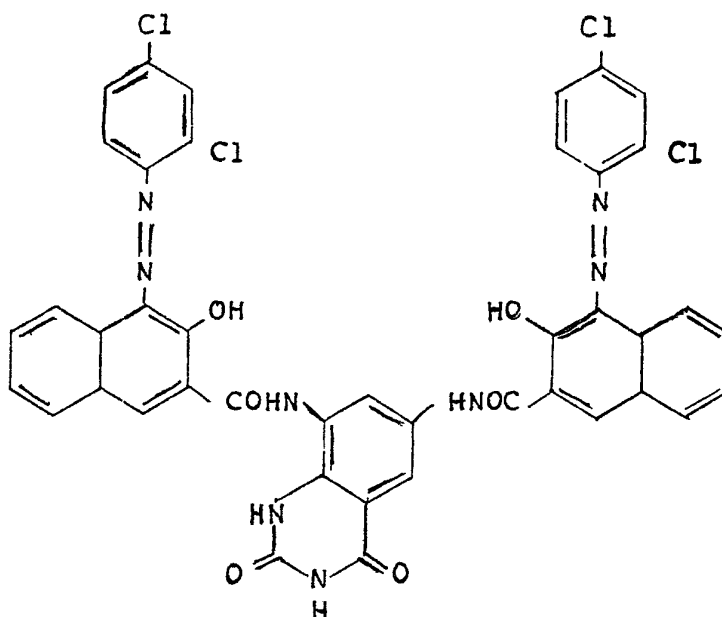
40

45



21,67 g des unter 2.1 hergestellten Farbstoffes werden als Nitrobenzolaufschlämmung mit 13,6 g Thionylchlorid versetzt und überschüssiges Säurechlorid nach der Reaktion wieder abdestilliert.

2.3



5,49 g 6,8-Diamono-2,4-dioxotetrahydrochinazolin, gelöst in n-Methylpyrrolidon werden zu dem in 2.2 hergestellten, nicht isolierten Säurechlorid zugetropft und mit 5,42 g Pyridin versetzt. Nach der Reaktion wird das Pigment abfiltriert und in Wasser gekocht.

2.4 Das getrocknete Rohpigment wird in der 10fachen Menge n-Methylpyrrolidon 45 Minuten bei 120 °C nachbehandelt.

Beispiel 3

6,48 g 2,4-Dichloranilin werden in 14,37 g Salzsäure, 30,5%ig, 3 Stunden gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Eis auf 0 °C abgekühlt. Durch vorzugsweise schnelle Zugabe einer Lösung von 2,8 g Natriumnitrit in Wasser wird diazotiert und 1 Stunde bei 0 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht.

In diese Lösung lässt man eine über A-Kohle gereinigte Lösung aus 10,74 g 6,8-Bis-(2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dioxotetrahydrochinazolin, 328 g Ätznatron und 200 g Wasser zügig eintropfen. Durch Zugabe von Essigsäure wird die Pigmentsuspension auf pH 3 gestellt, 10 Minuten gekocht, abgesaugt, neutralgewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Man erhält 16 g eines Pigmentfarbstoffes, der durch halbstündiges Kochen in 722 g Nitrobenzol gefinisht wird.

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 3, nur mit dem Unterschied, dass anstelle von 6,48 g 2,4-Dichloranilin 2,5-Dichloranilin verwendet wird. Man finisht durch halbstündiges Kochen des Presskuchens in 325 g Dimethylformamid und erhält 14 g eines brillanten roten Pigmentes mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 5

11,78 g 2,4,5-Trichloranilin werden in 23,44 g Salzsäure, 37,2%ig und 6,44 g Ameisensäure, 85%ig, unter sehr schnellem Rühren 30 Minuten fein verteilt, mit Eiswasser verdünnt und auf 0 °C abgekühlt und durch vorzugsweise schnelle Zugabe von 4,23 g Natriumnitrit, gelöst in Wasser, diazotiert, 2 Stunden bei 0 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht.

Diese Lösung wird bei Raumtemperatur in einer über A-Kohle gereinigte Lösung aus 16,11 g 6,8-Bis-(2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-dioxotetrahydrochinazolin, 1192 g Ätznatron und 300 g Wasser eingetropft. Durch Zugabe von Essigsäure wird die Pigmentsuspension auf pH 3 gestellt, kurz gekocht, abgesaugt, neutralgewaschen und getrocknet.

Man erhält 27,8 g eines Pigmentfarbstoffes, das durch halbstündiges Kochen in 721,7 g n-Methylpyrrolidon gefinisht wird.