



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 686 083 A5

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>: C 09 B 045/16  
C 09 B 045/20  
D 06 P 001/10

## Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## ①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 03419/93

⑦3 Inhaber:  
Sandoz AG, Lichtstrasse 35, 4002 Basel (CH)

②2 Anmeldungsdatum: 16.11.1993

③0 Priorität 19.11.1992 DE A4238908.9  
30.01.1993 DE A4302603.6

②4 Patent erteilt: 29.12.1995

④5 Patentschrift  
veröffentlicht: 29.12.1995

⑦2 Erfinder:  
Kaul, Bansi Lal, Dr., Biel-Benken (CH)  
Pflieger, Dominique, Dr., Tagsdorf (FR)

## ⑤4 Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Schwermetall-Mischkomplexfarbstoffen..

⑤7 Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Schwermetall-Mischkomplexfarbstoffen mit einem Schwermetallgehalt von, stöchiometrisch, 10 bis 98% und einem Aluminiumgehalt von 90 bis 2%, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung der metallfreien Farbstoffe mit einem stöchiometrischen Unterschuss an Schwermetallsalz und, mit der Summe der Metalle gerechnet, einem stöchiometrischen Überschuss an Aluminiumverbindung durchführt. Man vermeidet mit diesem Verfahren eine grössere Belastung der Abwässer mit giftigen Schwermetallsalzen.



**Beschreibung**

Bei der Herstellung von Schwermetall-Komplexfarbstoffen wird, um die Metallisierung vollständig durchzuführen, immer ein gewisser stöchiometrischer Überschuss an Metall eingesetzt, um sicher zu gehen, dass nach der Metallisierung kein unmetallisierter Farbstoff, der die Qualität des Endproduktes verschlechtern würde, mehr vorhanden ist. Meist erreicht der stöchiometrische Metall-Überschuss Größen bis zu 15%. Dieser Überschuss kann ökologisch grosse Probleme bringen, denn nach dem Abscheiden (Abfiltrieren) des Metallkomplexfarbstoffs bleiben die bis 15% Schwermetallsalze im Filtrat, das dann, bevor es in die Kanalisation abgeleitet werden kann, einem meist teuren Reinigungsprozess unterzogen werden muss. Auch die Entsorgung von Schwermetall – insbesondere Chrom-, Nickel-, Kobalt- und Kupfer-haltigen Abfällen – stösst auf zunehmende Schwierigkeiten. Die Probleme sind im Fall dieser Schwermetallkomplexfarbstoffe, wegen der grossen Giftigkeit der Metalle, besonders schwierig. Nachdem aber gerade die Chrom-, Nickel-, Kobalt- und Kupferkomplexfarbstoffe zu den wichtigsten Metallkomplexen in der Farbstoffindustrie gehören, will man auf sie nicht verzichten.

Im Zuge der Arbeiten zur Vermeidung des Anfalls an giftigen Abwässern bei der Schwermetallkomplexfarbstoff-Herstellung wurde nun gefunden, dass man bei der Herstellung von Aluminium-Schwermetall-Mischkomplexfarbstoffen, Farbstoffe mit Qualitäten praktisch wie reine Schwermetallkomplexfarbstoffe erhalten und durch geschickte Steuerung der Metallisierung Schwermetallsalz-Überschüsse, die das Abwasser verunreinigen, fast völlig vermeiden kann.

Gegenstand der Erfindung ist nun das Verfahren zur Herstellung von Aluminium-schwermetall-Mischkomplexfarbstoffen mit einem Schwermetallgehalt von, stöchiometrisch, 10 bis 98%, bzw. 80 bis 98% und einem Aluminiumgehalt von 90 bis 2%, bzw. 20 bis 2%, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung der metallfreien Farbstoffe erst mit einem stöchiometrischen Unterschuss an Schwermetallverbindung und danach, mit der Summe der Metalle gerechnet, einem stöchiometrischen Überschuss an Aluminiumverbindung durchführt. Als Schwermetallverbindungen kommen, dem Fachmann bekannt, im Falle der Chromierung insbesondere ein Alkalidichromat, im Falle von Kobalt vorzugsweise die Salze, z.B. das Chlorid, Sulfat (insbesondere  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Nitrat oder Acetat, im Fall von Nickel und Kupfer ebenfalls die Salze, insbesondere Halogenide, Sulfate oder die Acetate, in Betracht.

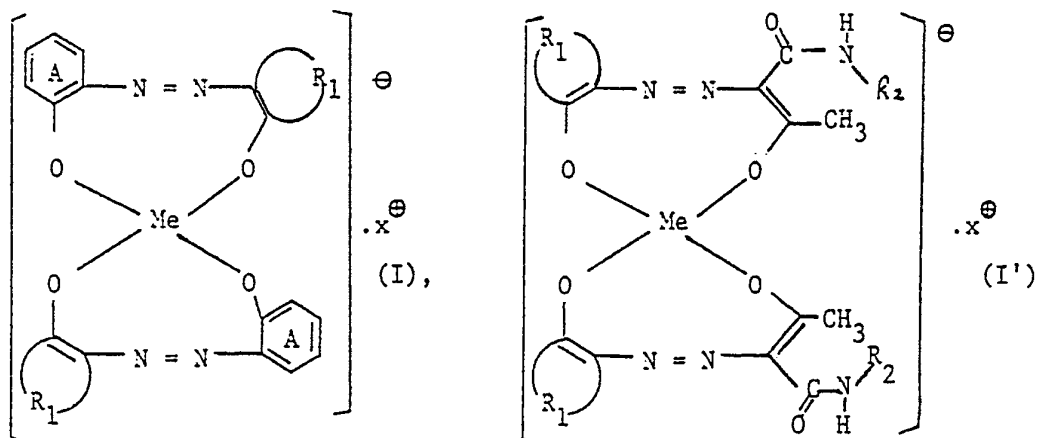
Dabei wird bei den 2:1-Metallkomplexfarbstoffen der Unterschuss an Schwermetallsalz so gewählt, dass auf 2 Mol Farbstoff 0,1 bis 0,98 Mol Schwermetall kommt. Die Menge Aluminiumverbindung (im Überschuss, vorzugsweise Aluminiumsulfat) liegt pro Mol Farbstoff vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,2 Mol.

Im Fall der Chromierung mit einem Alkalibichromat wird als reduzierende Substanz vorzugsweise Traubenzucker eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe, die allen Klassen von Metallkomplexfarbstoffen angehören können, z.B. wasserlöslichen, lösungsmittellöslichen und unlöslichen Farbstoffen (Pigmente). Insbesondere bevorzugt sind hier die lösungsmittellöslichen (wasserunlöslichen) Farbstoffe. Als Farbstoffe kommen vor allem die 2:1-Azo-Metallkomplexe in Betracht.

Wie schon angedeutet, unterscheiden sich die Eigenschaften der erfindungsgemässen Farbstoffe kaum von den entsprechenden, Aluminium-freien Schwermetallkomplexfarbstoffen, allein die Nuance ist in manchen Fällen, in Abhängigkeit vom Aluminium-Gehalt, leicht hypsochromer.

Bevorzugte, erfindungsgemäss hergestellte Aluminium-Chrom-, -Nickel- und Kobalt-Mischkomplexfarbstoffe entsprechen den Formeln I und I'



worin die Kerne A, unabhängig voneinander einen oder zwei Substituenten aus der Reihe  $\text{C}_{1-3}$ -Alkyl,  $\text{C}_{1-3}$ -Alkoxy, Cyan, Nitro,  $\text{C}_{1-3}$ -Alkoxy-carbonyl, Benzoyl, Phenoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Mono- oder

Di(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-3</sub>-alkoxy-C<sub>2-4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-3</sub>-alkoxy-C<sub>2-4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl und Phenylaminosulfonyl, tragen können,

5 alle R<sub>1</sub> unabhängig voneinander, eine zur Vervollständigung eines ein- oder zweikernigen Systems aromatischen Charakters notwendige Atomgruppe, die gegebenenfalls Substituenten tragen kann, die beiden R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen gegebenenfalls Substituenten tragenden Phenylrest oder einen C<sub>1-12</sub>-Alkyl- oder C<sub>1-2</sub>-Alkoxy-C<sub>2-8</sub>-alkylrest,

10 Me 0,1 bis 0,98 Chrom-, Nickel-, Kobalt- oder Kupferatome, vorzugsweise Chrom- oder Kobaltatome und 0,02 bis 0,9 Aluminiumatome und X<sup>+</sup> ein Kation bedeuten.

15 Unter ein- oder zweikernigen Systemen aromatischen Charakters (als R<sub>1</sub>) sind neben Benzol- und Naphthalinkernen auch heterocyclische Kerne zu verstehen. Unter den heterocyclischen Kernen sind vor allem die fünfgliedrigen, Stickstoff und/oder Schwefel enthaltenden Ringe, vor allem Pyrazolon oder Pyridon zu verstehen. Als Substituenten an allen Kernen aromatischen Charakters kommen, falls nicht anders angegeben, alle in der Farbstoffchemie bekannten Substituenten in Betracht, z.B. Halogen, worunter vor allem Chlor oder Brom zu verstehen ist, Hydroxy, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Cyan, Nitro, Rhodan, C<sub>1-3</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1-3</sub>-Alkylcarbonyloxy, Aminocarbonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-3</sub>-alkoxy-C<sub>2-3</sub>-alkyl)-aminocarbonyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxycarbonyl, Aminosulfonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-aminosulfonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1-3</sub>-alkoxy-C<sub>2-3</sub>-alkyl)-aminosulfonyl.

20 Dieselben Substituenten kommen auch für R<sub>2</sub> in Betracht, falls dieses ein Phenylrest ist. Bevorzugt sind in diesem Fall aber Halogenatome, worunter vor allem Chlor und Brom zu verstehen sind, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy oder Acetyl.

25 In den Formeln I und I' bedeuten die Symbole R<sub>1</sub> die zur Vervollständigung einer Kupplungskomponente notwendigen Atome/Atomgruppen; in Formel I, die zur Vervollständigung einer benzolischen oder 1-Phenyl-3-methylpyrazolyl-Kupplungskomponente notwendigen Atomgruppen, in Formel I' bedeutet R<sub>1</sub> vorzugsweise die zur Vervollständigung eines Naphthalin- oder Benzolringes notwendige Atomgruppe. Insbesondere die Benzolkerne können gegebenenfalls Substituenten, z.B. Chlor, Brom, C<sub>1-2</sub>-Alkyl, C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, Carbonamid oder Sulfonamid, tragen.

30 Als Kation X<sup>+</sup> kommen die Alkalimetall-Ionen, insbesondere Natrium- oder Kaliumionen, Ammonium-, Mono-, Di- oder Trialkylammonium- und vor allem 4-Amino-, 4-Hydroxy- oder 4-Keto-2,2,6,6-tetramethylpiperidinium-Ionen in Betracht.

35

40

45

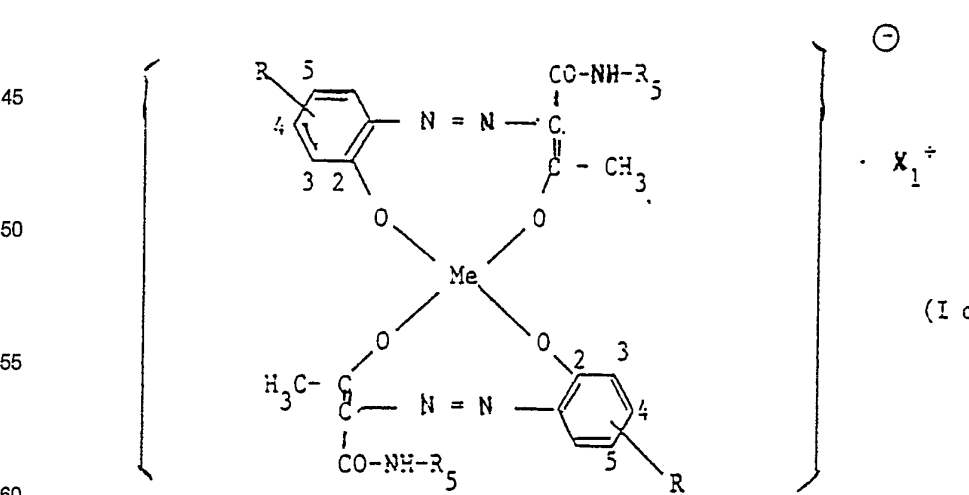
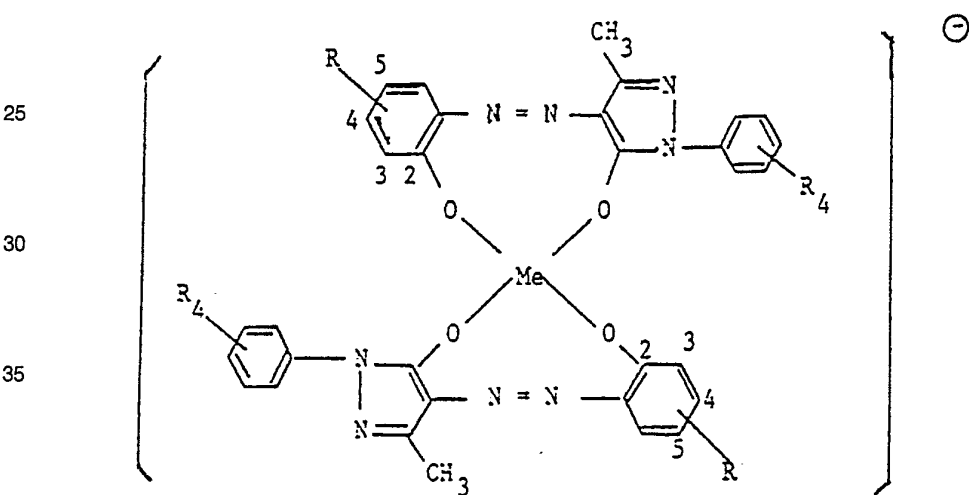
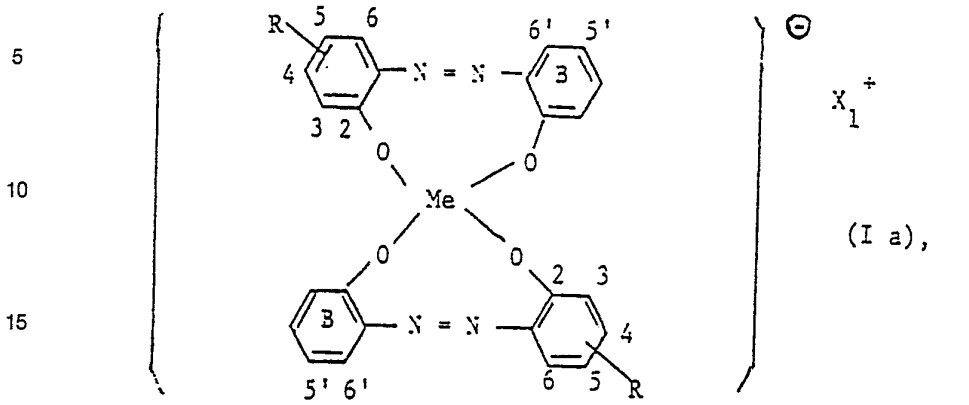
50

55

60

65

Im einzelnen bevorzugte Farbstoffe der Formeln I und I' entsprechen den Formeln I a, I b und I c



wobei in diesen Formeln, jeweils unabhängig von den anderen Substituenten  
 alle R Nitro oder eine Gruppe der Formel  $-\text{SO}_2\text{NHR}_3$ ,  
 die  $\text{R}_3$  Wasserstoff,  $\text{C}_{1-3}$ -Alkyl,  $\text{C}_{1-2}$ -Alkoxy- $\text{C}_{2-3}$ -alkyl oder Phenyl, insbesondere Methyl, Äthyl,  $\text{C}_{1-2}$ -Alkoxy- $\text{C}_{2-3}$ -alkyl oder Phenyl,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-2</sub>-Alkyl oder C<sub>1-2</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder Methyl, insbesondere Wasserstoff,

die beiden R<sub>5</sub> je einen 2-Äthyl-hexylrest oder einen Phenylrest, der bis zu drei Substituenten tragen kann, darunter bis zu zwei aus der Gruppe Chlor, Brom, C<sub>1-2</sub>-Alkyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy oder Acetyl, vorzugsweise eine oder zwei C<sub>1-2</sub>-Alkoxygruppen und/oder ein Chlor- oder Bromatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine oder zwei Methoxygruppen,

Me 0,25 bis 0,95 Atome Chrom oder Kobalt und 0,75 bis 0,05 Atome Aluminium und X<sub>1</sub><sup>+</sup> ein Natrium, Kalium-, Ammonium- oder C<sub>1-10</sub>-Alkylammonium-ion, insbesondere aber ein 4-Amino-, 4-Hydroxy- oder 4-Keto-2,2,6,6-tetramethylpiperidinium-ion

bedeuten, die beiden Kerne B (Formel I a) je einen oder zwei Substituenten tragen können, darunter je einen aus der Gruppe Halogen, Hydroxyl, C<sub>1-2</sub>-Alkyl, C<sub>1-3</sub>-Alkoxy, Acetyl, Benzoyl oder 4,6-Bis-(2',4'-dimethylphenyl)-triazinyl-2, insbesondere je eine Hydroxyl- und eine Acetyl- oder Benzoylgruppe, oder die Kerne B tragen die zur Vervollständigung eines Naphthalinkerns notwendige Atomgruppe, vorzugsweise in 5'- und 6'-Stellung gebunden, die Substituenten R sind vorzugsweise in 4- oder 5-Stellung gebunden.

Die Metallisierung der metallfreien Farbstoffe findet im allgemeinen in alkalisch-wässrigem Milieu, bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C, vorzugsweise zwischen 70 und 95°C, statt. Der pH-Wert liegt z.B. zwischen 10 und 12. Es kann von Vorteil sein, der wässrig-alkalischen Phase eine geringe Menge einer benetzenden, lösungsvermittelnden Verbindung, z.B. ein Glykol oder einen Glykoläther, beizumischen. Zur Chromierung fügt man nach guter Verteilung (Suspension) des Farbstoffs das Bichromat und etwa die doppelte Menge der reduzierenden Verbindung zu, rührt eine bis drei Stunden und fügt sodann, immer bei Temperaturen bis 100°C das Aluminiumsalz, in Wasser gelöst, langsam zu. Die Umsetzung mit den anderen Salzen erfolgt auf gleiche Weise, jedoch ohne Zufügen eines Reduktionsmittels. Nach dem (Aussalzen und) Auswaschen der gelösten Salze wird der Metallkomplexfarbstoff auf übliche Weise isoliert.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe eignen sich, wie die bekannten, reinen Schwermetallkomplexfarbstoffe für alle bekannten Anwendungen. Die von wasserlöslich machenden Substituenten freien Farbstoffe eignen sich ausgezeichnet zum Färben (auch Massgefärbten) von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamiden, von Polyester, Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien und Leder, oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Flockulationsechtheit, aus.

Das Färben, bzw. Bedrucken der erwähnten Materialien erfolgt auf übliche Weise.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Procente Gewichtsprocente. 1 Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteils Wasser. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

a) 51,3 Teile 1-Amino-2-hydroxy-4-nitrobenzol werden in einer Lösung aus 250 Teilen Wasser und 92,5 Teilen HCl 30% verrührt. Nach Zugabe von 100 Teilen Eis wird das Amin mit 83 Volumenteilen 4n NaNO<sub>2</sub>-Lösung diazotiert. Man puffert dann mit Natriumacetat auf pH 4,5 und lässt eine Lösung von 56 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in 400 Teilen Wasser und 48 Teilen NaOH-Lösung 30% langsam zulaufen. Durch gleichzeitige Zugabe von 39 Teilen HCl 30% wird der pH-Wert im Verlauf der Kupplung auf 4,5 gehalten. Die entstandene Suspension wird sodann 8 Stunden bei Raumtemperatur und eine halbe Stunde bei 80° gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit 1500 Teilen heissen Wassers gewaschen und schliesslich getrocknet.

b) 36,6 Teile des gemäss a) erhaltenen Monoazofarbstoffs werden in 120 Teilen Wasser, 20 Volumenteilen Diäthylenglykolmonomethyläther und 33 Teilen wässriger NaOH 30% suspendiert, auf 70° erwärmt und 30 Minuten verrührt. Der pH-Wert der Suspension ist ca. 11,9.

Nach weiterem Erwärmen auf 95° wird eine Lösung von 7,8 Teilen Kobaltsulfat (CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) in 50 Teilen Wasser im Verlauf von 30 Minuten zugefügt. Nach zweistündigem Rühren bei 95° wird eine Lösung von 1 Teil Aluminiumsulfat in zwei Teilen Wasser langsam zugegeben.

Nach weiterem zweistündigem Rühren bei 95° wird der Farbstoff heiss filtriert, mit einprozentiger NaCl-Lösung gewaschen bis das Filtrat farblos und neutral ist, dann mit ca. 300 Teilen kaltem Wasser die löslichen anorganischen Salze ausgewaschen. Man erhält so den Farbstoff der Formel Ib, worin R = Nitro (in 5-Stellung), R<sub>4</sub> Wasserstoff, X<sub>1</sub> Natrium und Me 98 Molprozent Kobalt und 2 Molprozent Aluminium ist, der Kunststoff in orange-gelben Nuancen färbt.

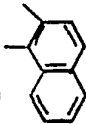
Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1, unter a) und b) angegeben, fügt jedoch nach Erwärmen auf 95° im Verlauf von 30 Minuten eine Lösung von 7,8 Teilen Natriumbichromat und 16,3 Teilen Traubenzucker in 50 Teilen Wasser zu, rührt 2 Stunden bei 95°, gibt 1 Teil Aluminiumsulfat, in 2 Teilen Wasser gelöst, zu, rührt weitere zwei Stunden und isoliert schliesslich den Mischkomplexfarbstoff, der 98 Molprozent Chrom und 2 Molprozent Aluminium enthält, wie im Beispiel 1 angegeben.

In den folgenden Tabellen sind weitere, analog zu den Angaben im 1., beziehungsweise im 2. Beispiel herstellbare Kobalt-, bzw. Chrom-Aluminium-Komplexfarbstoffe angegeben.

Die Farbstoffe der Tabelle 1 entsprechen der Formel Ia

**Tabelle 1**

Bsp. No.	R	Kern B	Me	X <sub>1</sub>	Nuance der Ausfärbungen
3	4-/5-Nitro (Gemisch 1:1)		92% Co, 8% Al	Dicyclohexylammonium	schwarz
4	5-SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	do.	50% Co, 50% Al	Na	rot
5	do.	do.	50% Co, 50% Al	4-Amino-2,2,6,6-tetrapiperidinium	do.
6	4-/5-Nitro (1:1)	do.	92% Cr, 8% Al	Dicyclohexylammonium	schwarz
7	do.	do.	70% Cr, 30% Al	25% 2-Aethylhexylammonium	do.
8	5-SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	do.	87% Co, 13% Al	Natrium	rot
9	do.	do.	87% Cr, 13% Al	do.	violett

Die Farbstoffe der folgenden Tabelle 2 entsprechen der Formel Ib

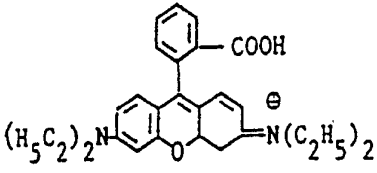
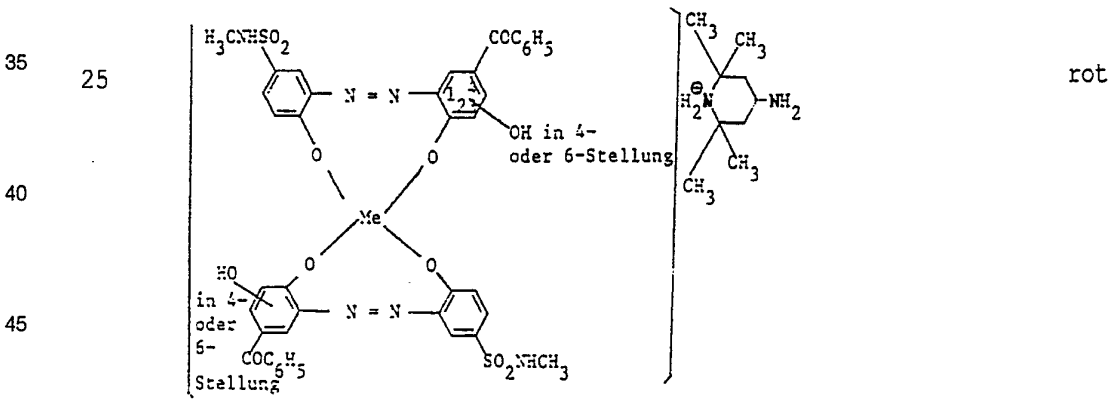
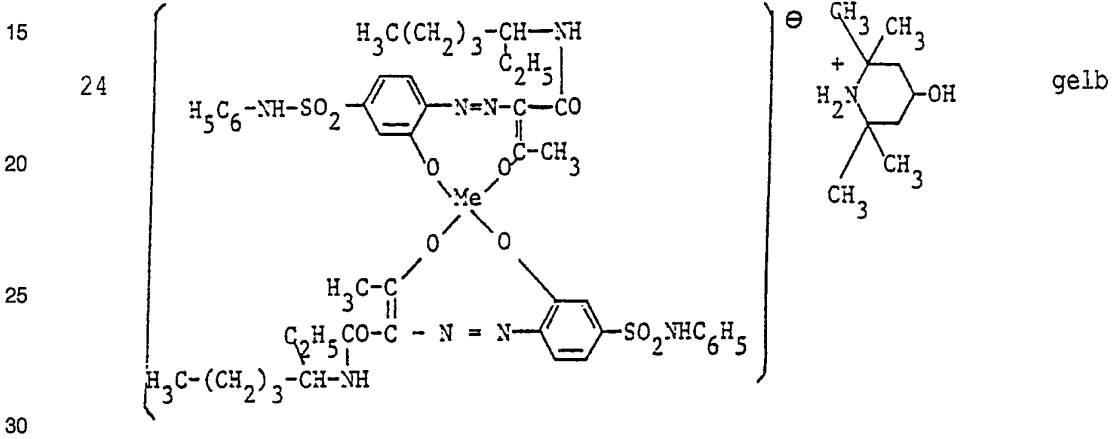
Bsp. Nr.	R	R <sub>4</sub>	Me	X <sub>1</sub>	Nuance der Ausfärbung
10	4-Nitro	H	95% Co, 5% Al		rot
11	do.	H	95% Cr, 5% Al	do.	do.
12	do.	H	30% Co, 70% Al	4-Keto-2,2,6,6-tetra- methylpiperidinium	gold- gelb
13	5-Nitro	H	70% Cr, 30% Al	Natrium	orange
14	5-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	3-Cl	84% Co, 16% Al	25% 2-Aethyl-hexylammonium 75% Dicyclohexylammonium	gelb
15	do.	do.	25% Co, 75% Al	Natrium	gold- gelb
16	do.	H	25% Co, 75% Al	4-Amino-2,2,6,6-tetra- methylpiperidinium	do.
17	4-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	3-Cl	40% Cr, 60% Al	do.	orange
18	5-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	do.	75% Cr, 25% Al	Natrium	do.
19	do.	do.	84% Cr, 16% Al	25% 2-Aethyl-hexylammonium 75% Dicyclohexylammonium	do.
20	4-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	3-Cl	98% Co, 2% Al	Kalium	schar- lach
21	do.	do.	98% Cr, 2% Al	do.	do.
22	5-Nitro	H	98% Co, 2% Al	Natrium	gelb
23	do.	H	98% Cr, 2% Al	do.	orange

Tabelle 3

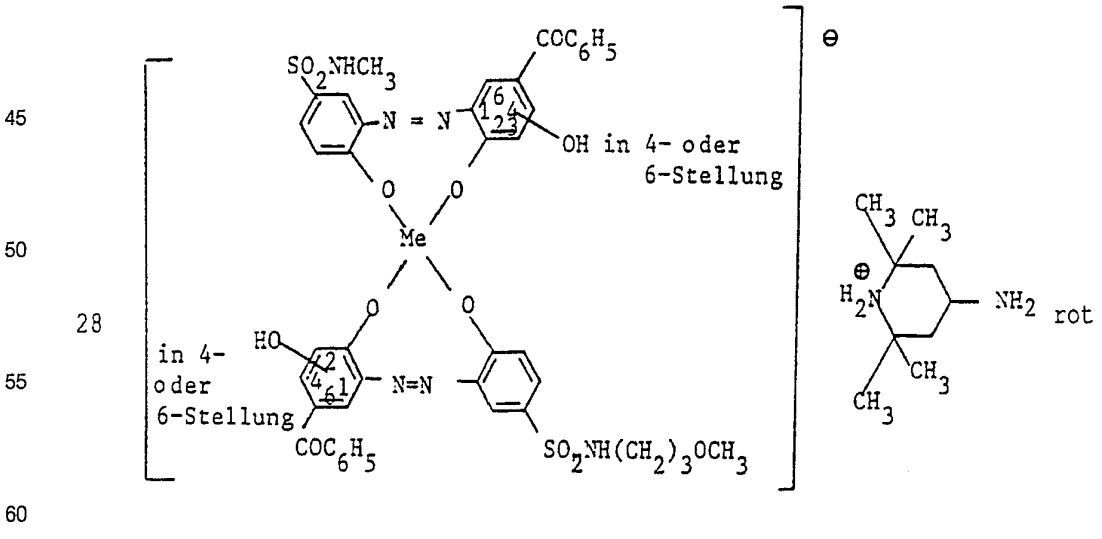
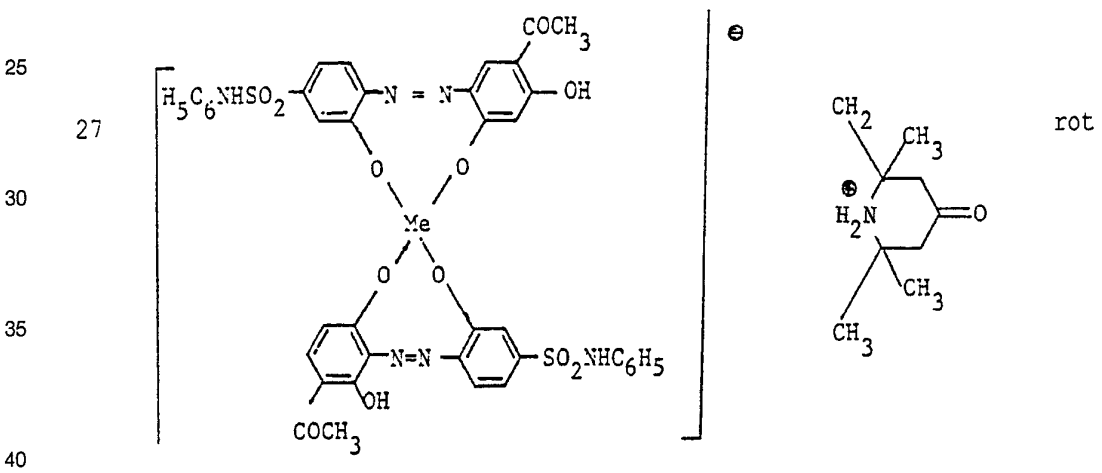
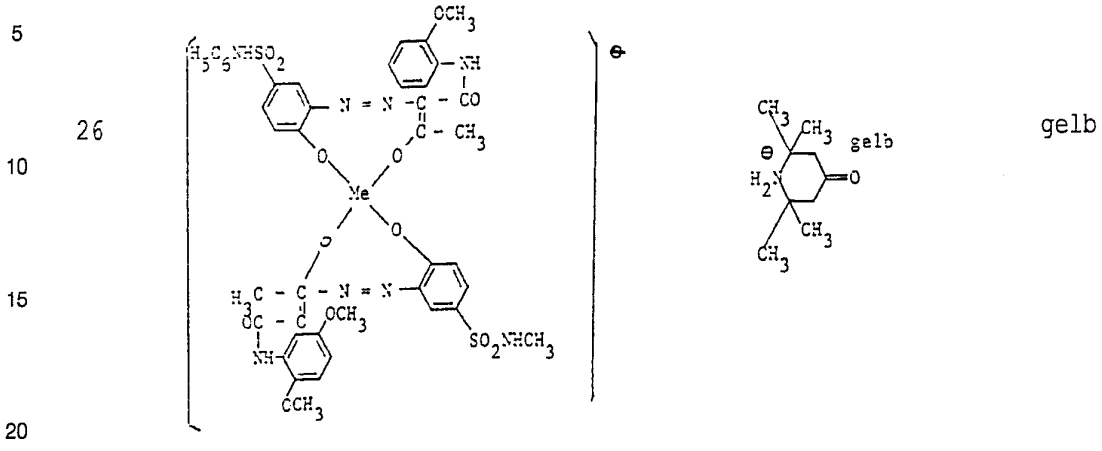
5 Die Farbstoffe dieser Tabelle enthalten 80% Co und 20% Al.

Bsp. No.	Farbstoff(-Gemisch)	Kation	Nuance der Ausfärbung
----------	---------------------	--------	-----------------------



60  
65

Fortsetzung Tabelle 3



Die Farbstoffe gemäss den Beispielen 24 bis 28 können auch, in Analogie zu den Angaben im Beispiel 2, mit Chrom metallisiert werden; die entsprechenden Beispiele tragen dann die Nummern 29 bis 33.

## 5 ANWENDUNGSBEISPIEL

In 95 Teilen eines Nitrocellulose-Lacks, hergestellt aus

10	18,8%	mit 35% Isopropanol angefeuchteter Nitrocellulose A 15 (in Form weisser Flocken),
	6,3%	Acrylsäurebutylester-Polymere, Weichmacherharz (Acronal 4F, BASF),
	3,3%	Diphenyloctylphosphat, Weichmacher (Santicizer 141, Monsanto),
15	10,0%	Methoxypropanol (Dowanol PM, Dow Chemical),
	10,0%	Äthoxypropanol,
	41,6%	Äthanol und
20	10,0%	Äthylacetat,

wurden 5 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 mit dem Dissolver eingerührt und über Nacht auf dem Rollblock gelöst. Die Löslichkeit ist sehr gut.

25 Mit dem 25 µm Ziehstab wurde nun ein Nassfilm mit dieser Lackkomposition auf Aluminiumfolie hergestellt und 5 Stunden bei 130° getrocknet. Man erhält so eine orange-gelbe Lackschicht mit sehr guter Licht- und Migrierechtheit.

## Patentansprüche

30 1. Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Schwermetall-Mischkomplexfarbstoffen mit einem Schwermetallgehalt von, stöchiometrisch, 10 bis 98% und einem Aluminiumgehalt von 90 bis 2%, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung der metallfreien Farbstoffe mit einem stöchiometrischen Unterschuss an Schwermetallverbindung und, mit der Summe der Metalle gerechnet, einem stöchiometrischen Überschuss an Aluminiumverbindung durchführt.

35 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Schwermetalle Chrom, Kobalt, Nickel oder Kupfer, insbesondere Chrom oder Kobalt eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 2:1-Azo-Metallkomplexfarbstoffe herstellt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 2 Mol Farbstoff 0,1 bis 0,98 Mol Schwermetallverbindung und 0,1 bis 1,2 Mol Aluminiumverbindung einsetzt.

40 5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aluminium-/Chrom- oder Aluminium-/Kobalt-Mischkomplexfarbstoffe mit einem Chrom- oder Kobalt-Gehalt von, stöchiometrisch, 80 bis 98% und einem Aluminiumgehalt von 2 bis 20% herstellt.

6. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserunlösliche, lösungsmittellösliche Farbstoffe herstellt.

45 7. Die gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Aluminium-Schwermetall-Mischkomplexfarbstoffe.

8. Die Verwendung von wasserlöslich machenden Gruppen freien, in organischen Lösungsmitteln löslichen Farbstoffe, gemäss Anspruch 7, zum Färben von Kunststoffmassen.

50

55

60

65