



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³ C 09 B

31/04



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

11

640 253

21 Gesuchsnummer: 1312/79

73 Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 09.02.1979

30 Priorität(en): 11.02.1978 DE 2805809

72 Erfinder:
Wolf Eckhard Bleck, Leverkusen 1 (DE)
Günter Hageloch, Köln 80 (DE)

24 Patent erteilt: 30.12.1983

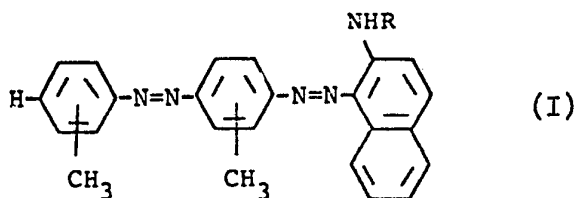
45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.12.1983

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

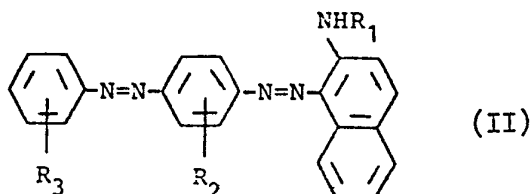
54 Azofarbstoffe.

57 Die neuen Farbstoffe entsprechen der Formel (I)

worin
R₁ Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und
R₂ und R₃ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.
Die Farbstoffe der Formel (I) und die Farbstoffgemische
finden Verwendung zum Färben von Mineralölprodukten.

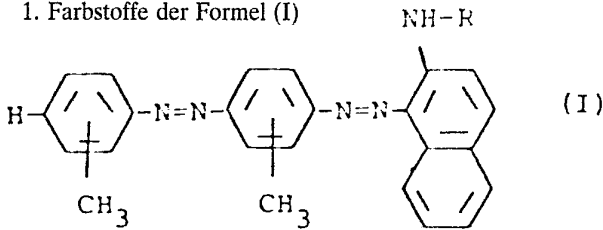


worin
R Methyl oder Äthyl bedeutet. Die Farbstoffgemische
bestehen aus Farbstoffen der Formel (I) und davon
verschiedenen Farbstoffen der Formel (II)



PATENTANSPRÜCHE

1. Farbstoffe der Formel (I)



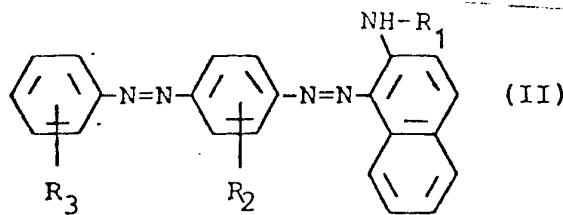
worin

R Methyl oder Äthyl bedeutet.

2. Verwendung der Farbstoffe der Formel (I) zum Färben von Mineralölprodukten.

3. Verwendung nach Anspruch 2 zum Färben von Heizöl.

4. Farbstoffgemische, bestehend aus Farbstoffen der Formel (I) und Farbstoffen der Formel (II)

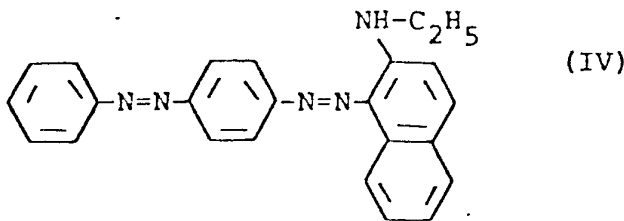


worin

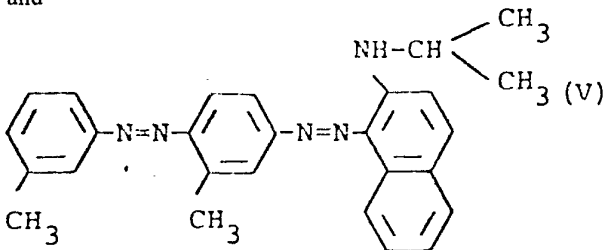
R₁ Alkyl und

R₂ und R₃ Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und wobei die Farbstoffe der Formel II von den Farbstoffen der Formel (I) verschieden sind.

5. Farbstoffgemische nach Anspruch 4 aus Farbstoffen der Formel (I) sowie den Farbstoffen der Formeln



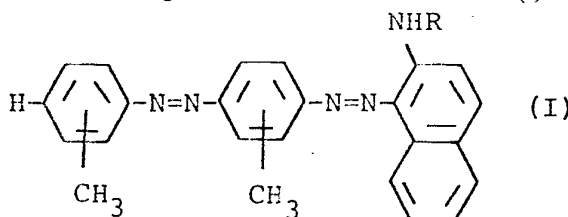
und



6. Verwendung von Farbstoffgemischen gemäss Anspruch 4 zum Färben von Mineralölprodukten.

7. Verwendung gemäss Anspruch 6 zum Färben von Heizöl.

Die Erfindung betrifft Azofarbstoffe der Formel (I)

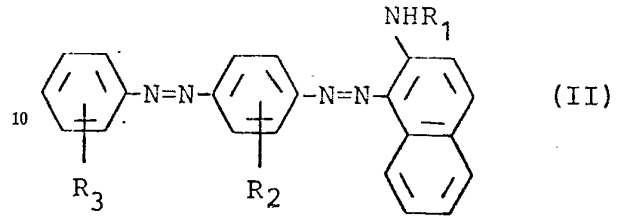


worin

R Methyl oder Äthyl bedeutet,

und ihre Verwendung zum Färben von Mineralölprodukten, und zwar für sich oder im Gemisch mit von (I) verschiedenen

5 Farbstoffen der Formel (II)



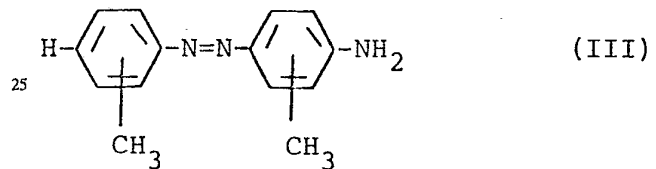
15 worin

R₁ Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und

R₂ und R₃ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Die Farbstoffe der Formel (I) können in an sich bekannter Weise dadurch hergestellt werden, dass man Amine der Formel

20 (III)



in verdünnter Mineralsäure mit Natriumnitrit diazotiert und

anschliessend mit 2-Äthyl(Methyl)-aminonaphthalin kuppelt.

Die Kupplung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 0 bis 40°C, vorzugsweise bei 5 bis 25°C, durchgeführt und liefert die Farbstoffe in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die neuen, roten Farbstoffe sind in gegebenenfalls chlorierten

35 Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Estern löslich und eignen sich zum Färben von Kunststoffen, Lacken, Wachsen, Fetten und insbesondere zum Färben und Kennzeichnen von Mineralöl-

produkten, wobei unter Mineralölprodukten vor allem Vergaser-

40 Aus technischen Gründen werden die Farbstoffe zur Kennzeichnung von Mineralölprodukten bevorzugt in Form von Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Solche

Lösungen enthalten ungefähr 5 bis 30 % Farbstoff und 95 bis 70 % Lösungsmittel. Als aromatische Kohlenwasserstoffe eignen sich

45 insbesondere Alkylbenzole, Naphthalin und Alkyl-naphthaline mit C₁-C₄-Alkylgruppen. Im einzelnen seien beispielsweise Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol, Mesitylen, Diphenyl, Naphthalin, Methylnaphthaline und Isopropyl-naphthaline

und insbesondere Mischungen dieser Aromaten genannt.

50 Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (I) haben den Vorteil, dass sie Farbstoffen der Formel (II), die an sich bekannt sind, in den genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Mischung mit Furfurol, eine ausreichende Kältestabilität verleihen, ohne dass weitere Lösungsmittel wie Cyclohexanon erforderlich sind.

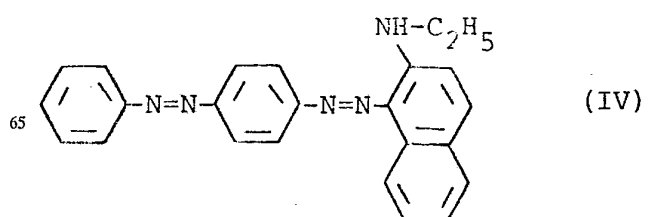
Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind insbesondere im Gemisch mit den folgenden Farbstoffen zur Färbung und Kenn-

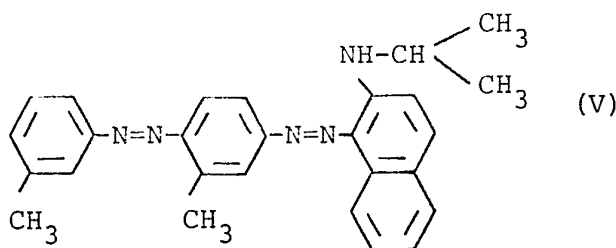
55 zeichnung von Mineralölprodukten geeignet, wobei das Verhältnis I:IV:V vorzugsweise 20 bis 40:30 bis 60:20 bis 40 beträgt.

60

65

Die Erfindung betrifft Azofarbstoffe der Formel (I)





Beispiel 1

22,5 g 4-Amino-2,3'-dimethylazobenzol werden in einer Lösung aus 6,9 g Natriumnitrit in 200 g Wasser ca. 3 h bei Raumtemperatur verrührt. Diese Suspension wird unter Rühren in eine Vorlage aus 30 g Wasser, 45 g Salzsäure (19,5° Bé) und 30 g Eis gegeben. Die Diazotierung ist im Verlauf von ca. 3 h bei etwa 20° C beendet. Man lässt die Lösung zur Trennung von geringen Verunreinigungen durch ein Filter laufen und zersetzt den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure. In die mit 30 g Eis versetzte Diazoniumsalzlösung gibt man unter Rühren bei 15 bis 20° C eine Suspension aus 18 g 2-N-Äthyl-naphthylamin in 160 g Wasser und 25 g Salzsäure (19,5° Bé). Nach der Kupplung wird der Farbstoff abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 35,7 g.

Beispiel 2

45 g 4-Amino-2,3'-dimethylazobenzol werden in einer Lösung aus 13,8 g Natriumnitrit in 400 g Wasser ca. 3 h bei Raumtemperatur verrührt. Diese Suspension wird unter Rühren in eine Vorlage aus 60 g Wasser, 90 g Salzsäure (19,5° Bé) und 60 g Eis gegeben. Die Diazotierung ist im Verlauf von etwa 3 h bei 20° C beendet. Gegebenenfalls werden anschliessend geringe Mengen Verunreinigungen abfiltriert. Der Nitritüberschuss wird mit Amidosulfonsäure zerstört. In die mit 60 g Eis versetzte Diazoniumsalzlösung wird bei 15 bis 20° C unter Rühren eine Suspension aus 18 g 2-N-Äthyl-naphthylamin und 19,6 g 2-N-Isopropyl-naphthylamin in 320 g Wasser und 50 g Salzsäure (19,5° Bé) gegeben. Nach beendeter Kupplung wird das Farbstoffgemisch abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 74 g.

Beispiel 3

10 g eines Farbstoffgemisches, bestehend aus 50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (IV), 25 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (I) (R = Äthyl) und 25 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (V) werden bei etwa 20° C in 70 g eines handelsüblichen Aromatengemisches (technisches Dimethylnaphthalin) mit einem Siedebereich von oberhalb 200° C und 20 g Furfurol gelöst. Die Lösung wird gegebenenfalls von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen durch Filtration befreit. Die Lösung bleibt bei -15° C unverändert.

Dagegen ist eine Lösung aus 10 g des Farbstoffs der Formel (IV) in 70 g des o.g. Aromatengemisches und 20 g Furfurol nicht kältestabil.

Die o.g. Lösung der Farbstoffmischung eignet sich zur Kennzeichnung von leichtem Heizöl. Dazu werden 50 g der Kennzeichnungslösung pro 1000 kg Heizöl verwendet.

Statt 10 g eines Farbstoffgemisches, bestehen aus 50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (IV), 25 Gew.-% des Farbstoffs I (R = Äthyl) und 25 Gew.-% des Farbstoffs V kann man auch 5 g des nach Beispiel 2 erhaltenen Farbstoffgemischs und 5 g des Farbstoffs IV verwenden.

Beispiel 4

12,5 g eines Farbstoffgemisches, bestehend aus 40 Gew.-% des Farbstoffs IV, 30 Gew.-% des Farbstoffs I (R = Äthyl) und 30 Gew.-% des Farbstoffs V werden bei 20° C in 87,5 g des in Beispiel 3 genannten Aromatengemisches gelöst. Die Lösung wird gegebenenfalls von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen durch Filtration befreit. Die Lösung bleibt bei -15° C unverändert stabil.

Dagegen ist eine Lösung des Farbstoffs IV bei entsprechender Farbstoffkonzentration in dem o.g. Aromatengemisch nach einiger Zeit bei -15° C teilweise kristallisiert.

Anstelle von 12,5 g eines Farbstoffgemisches aus 40 Gew.-% des Farbstoffs IV, 30 Gew.-% des Farbstoffs I (R = Äthyl) und 30 Gew.-% des Farbstoffs V kann man auch 5 g Farbstoff IV und 7,5 g des nach Beispiel 2 erhaltenen Farbstoffgemisches einsetzen.

Anstelle von 87,5 g des in Beispiel 3 genannten Aromatengemisches kann man auch 75 g dieses Lösungsmittels und 12,5 g Furfurol einsetzen. Die so erhaltene Farbstofflösung ist ebenfalls kältestabil und eignet sich zur Kennzeichnung von leichtem Heizöl. Dazu werden 40 g der Kennzeichnungslösung pro 1000 kg Heizöl verwendet.