



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 048 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 B 29/20
D 01 F 1/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 4923/82

⑫② Anmeldungsdatum: 17.08.1982

⑫③ Priorität(en): 28.08.1981 DE 3134126

⑫④ Patent erteilt: 13.12.1985

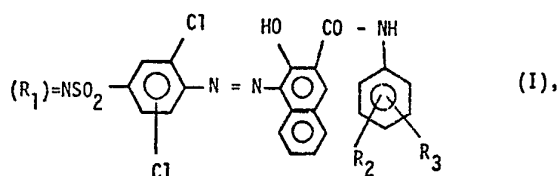
⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.12.1985

⑫⑥ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑫⑦ Erfinder:
Kaul, Bansi Lal, Biel-Benken BL

⑫⑧ **Azo-Pigmentfarbstoffe.**

⑫⑨ Die neuen Azofarbstoffe entsprechen der Formel

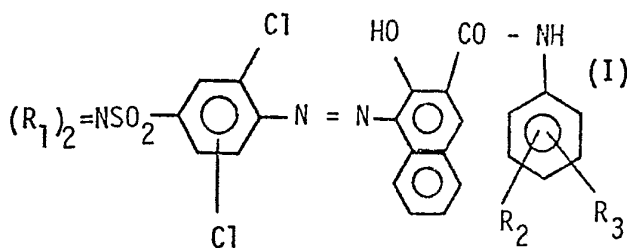


worin die beiden R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, Cyclohexyl oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyan, C_{1-2} -Alkoxy oder C_{1-2} -Alkoxy-carbonyl ein- oder zweimal substituiertes C_{2-3} -Alkyl

und R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten. Sie eignen sich als Pigmente zum Einfärben von Anstrichmitteln, insbesondere Lacken.

PATENTANSPRÜCHE

1. Farbstoffe der Formel I



worin die beiden

R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, Cyclohexyl oder durch Hydroxyl, Cyan, Halogen, C_{1-2} -Alkoxy oder C_{1-2} -Alkoxycarbonyl ein- oder zweimal substituiertes C_{2-3} -Alkyl und

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, worin die beiden R_1 C_{1-2} -Alkyl oder eines Wasserstoff und das andere C_{1-2} -Alkyl,

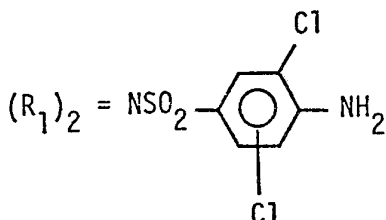
R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder C_{1-2} -Alkoxy und R_3 Wasserstoff, Chlor, Methyl bedeuten.

3. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, worin die beiden R_1 C_{1-2} -Alkyl oder eines Wasserstoff und das andere C_{1-2} -Alkyl,

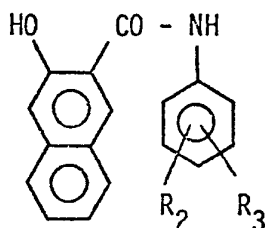
R_2 Methyl oder Methoxy und

R_3 Wasserstoff bedeuten.

4. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel II



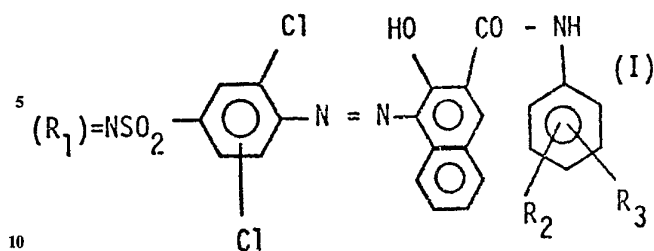
mit einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

5. Verwendung von Farbstoffen der Formel I als Pigmente zum Einfärben von Anstrichmitteln, sowie zum Spinnfärben von Viscose.

Formel



worin die beiden

R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, Cyclohexyl, oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyan, C_{1-2} -Alkoxy oder C_{1-2} -Alkoxycarbonyl ein- oder zweimal substituiertes C_{2-3} -Alkyl und

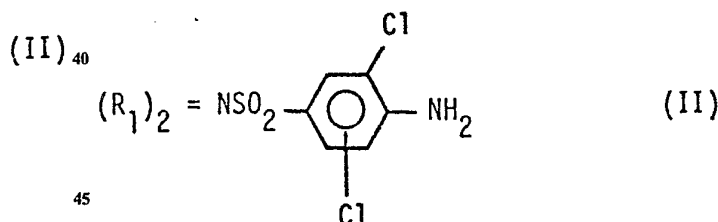
R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten, ausgezeichnet als Pigmentfarbstoffe, insbesondere zum Einfärben von Lacken und anderen Anstrichmitteln, für den Pigmentdruck und zum Spinnfärben von Viscose eignen.

Bedeutet eines oder beide R_1 Alkyl, so kann dieses geradkettig oder verzweigt sein; vorzugsweise enthalten diese Alkylgruppen 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome. Unter Halogen ist insbesondere Chlor oder Brom zu verstehen. Vorzugsweise sind die substituierten Alkylgruppen (R_1) monosubstituiert, dabei ist die Hydroxylgruppe wieder bevorzugter Substituent.

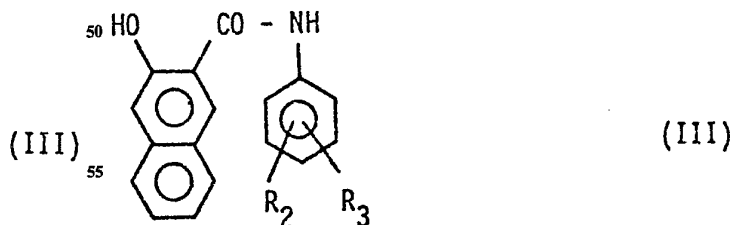
Bevorzugt sind die Pigmente der Formel I, worin die beiden R_1 C_{1-2} -Alkyl oder eines Wasserstoff, das andere C_{1-2} -Alkyl, R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder C_{1-2} -Alkoxy und R_3 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind die Pigmente der Formel I, worin R_2 Methyl oder Methoxy und R_3 Wasserstoff bedeuten.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I erfolgt durch Kupplung eines diazotierten Amins der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



Die Verbindungen der Formel II und III sind bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Methoden für die Herstellung ähnlicher Verbindungen leicht synthetisieren. Diazotieren einer Verbindung der Formel II und das Kuppeln des diazotierten Amins mit einer Verbindung der Formel III erfolgen ebenfalls analog zu bekannten Methoden.

Die so hergestellten Verbindungen werden vorzugsweise einer bis zu 24 Stunden dauernden Lösungsmittelbehandlung (Kochen in z.B. Äthanol, 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-äthanol, o-Dichlorobenzol oder Dimethylformamid) und

Es wurde gefunden, dass sich die Azoverbindungen der

daran anschliessend einer Mahlung unterzogen, wodurch sich häufig eine Umwandlung der Kristallmodifikation oder zumindest ein Reinigungseffekt ergibt, wodurch die Pigmentigenschaften (insbesondere die Echtheiten) der neuen Verbindungen nicht unwesentlich verbessert werden.

Die mit den neuen Farbstoffen erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ein sehr gutes Niveau der Allgemeinechtheiten aus.

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

Beispiel

a) Diazolösung

53,8 Teile 1-Amino-2,5-dichlorbenzol-4-sulfonsäuredimethylamid werden langsam, unter Rühren in eine Mischung aus 147 Teilen Eisessig und 60 Teilen Wasser eingebracht, 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 17 Teilen 30-prozentiger Salzsäure versetzt, unter gleichzeitiger Zugabe von 60 Teilen Eis auf ca. 0° gekühlt, mit 14 Teilen Natriumnitrit, in Form einer 4-normalen Lösung, im Verlaufe von 5 Minuten versetzt, eine Stunde bei 0–5° gerührt, der Überschuss an Nitrit mit einer geringen Menge Aminosulfonsäure zerstört, 5 Minuten gerührt, mit 2,0 Teilen Filtererde versetzt, filtriert und der Rückstand mit 10 Teilen Wasser, das dem Filtrat beigefügt wird, ausgewaschen.

b) Kupplungskomponente

Man löst 58,6 Teile 2-Hydroxy-3-napthoesäure-2'-methoxyphenylamid in 350 Teilen Wasser, 10 Teilen eines handelsüblichen Aniontensides (fl.) und 53,4 Teilen 30-prozentiger Natronlauge durch Rühren, gibt zur Lösung 2,0 Teile Filtererde, filtriert, wäscht den Rückstand mit 10 Teilen Wasser, das dem Filtrat zugefügt wird.

c) Kupplung

Man versetzt die Diazolösung (a) mit 10 Teilen eines handelsüblichen, flüssigen Aniontensides, kühlt auf 0–5° und gibt dazu, unter Rühren und Kühlen, im Verlaufe von 3 Stunden, die Lösung der Kupplungskomponente. Man rührt noch zwei Stunden bei 0 bis 5° und eine Stunde bei 22 bis 25° nach, erhitzt eine Stunde lang auf 80°, filtriert den gebildeten Pigmentfarbstoff ab, wäscht mit 5000 Teilen Wasser und trocknet ihn. So erhält man ein scharlachrotes Pigment.

Behandelt man diesen Pigmentfarbstoff ca. 2 Stunden in kochendem Dimethylformamid, erhält er eine kräftig rote Nuance, die Lichtechtheit der Ausfärbungen wird dadurch verbessert.

Die farbmetrischen Werte, Chroma (C*) und Farbwinkel (H*) sind: vor der Lösungsmittelbehandlung C* = 50, H* = 26, nachher C* = 46, H* = 20 (alle Werte 1:25 Weissverschnitt = 1 Teil Buntpigment, 25 Teile TiO₂, in AMF-Lack 1/9 Richttypstärke).

Beispiel 2

12,75 Gramm 1-Amino-2,5-dichlorbenzol-4-sulfonsäuremonomethylamid werden in 50 ml Eisessig und 20 ml 30-prozentiger Salzsäure gerührt, auf ca. 0° gekühlt, unter Rühren langsam mit 6,3 ml 8n-NaNO₂-Lösung versetzt, eine Stunde bei 0 bis 5° weiter gerührt, der Nitritüberschuss mit wenig Aminosulfonsäure zerstört und die Diazoniumsalzlösung filtriert.

13,85 g 2-Hydroxy-3-napthoesäure-(2'-methyl-phenylamid) werden in 62 ml Wasser und 10 ml 30-prozentiger Natronlauge gelöst, mit 2,5 ml eines flüssigen Aniontensid-Präparates versetzt, auf ca. 0° gekühlt und so sehr langsam, unter Rühren der ebenfalls gekühlten Diazoniumsalzlösung zugefügt. Man rührt weiter eine Stunde bei ca. 0°, 4 Std. bei 20° und eine Stunde bei 90°, filtriert das rote Pigment ab,

wäscht es säurefrei und trocknet es auf übliche Weise.

In 1/9 Standardtiefe in AMF-Lack (1:25-Weissverschnitt) ausgefärbt sind die Chroma- und Hue-Werte C* = 45,2, H* = 11,4.

Beispiel 3

Analog zu den Angaben im Beispiel 1 wird 1-Amino-2,5-Dichlorbenzol-4-sulfonsäuredimethylamid diazotiert und mit 2-Hydroxy-3-napthoesäure-4'-chlorphenylamid gekuppelt. Der getrocknete Farbstoff wird 12 Stunden in Dimethylformamid unter Rückfluss gekocht. Durch die letztere Behandlung ändert das Pigment die Nuance seiner Ausfärbungen von Rot nach Orange, wobei jedoch die Lichtechtheit merklich verbessert wird.

Für das nicht nachbehandelte Pigment C* = 50, H* = 20, das behandelte Pigment C* = 53, H* = 33.

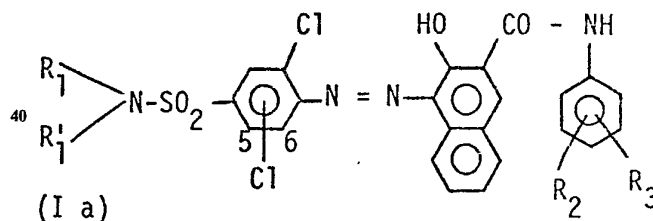
ANWENDUNGSBEISPIEL

4 Teile des Pigments gemäss Beispiel 1 werden mit 96 Teilen einer Mischung aus

50 Teilen einer 60-prozentigen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharz mit 32% Fettgehalt in Xylol,
30 Teilen einer 50-prozentigen Melaminharzlösung in Butanol,
10 Teilen Xylol und
10 Teilen Äthylenglykolmonoäthyläther

24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120° eingebrannt. Man erhält so einen scharlachroten Film mit sehr guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

In der folgenden Tabelle sind weitere, gemäss Beispiel 1, 2 oder 3 herstellbare Pigmente der Formel I a



sowie ihre Chroma-(C*)- und Hue-(H*)-Werte (1:10 Weissverschnitt = 1 Teil Buntpigment + 10 Teile TiO₂) angegeben.

Tabelle

Bsp. No.	R ₁	R' ₁	R ₂	R ₃	Chlor in Stellung	C*	H*	
55	4 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	H	H	5	54,9	28,1
	5 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-CH ₃	H	5	50,6	18,2
	6 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-OCH ₃	4-OCH ₃	5	26,6	17,0
	7	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl	H	5	55,9	22,5
	8 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl	H	5	56,4	35,2
60	9 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-CH ₃	4-Cl	5	53,0	34,7
	10 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	4-Cl	5	46,0	31,0
	11 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	5-Cl	5	49,3	24,4
	12 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	2-Cl	H	5	46,3	16,3
	13 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	4-OCH ₃	H	5	50,5	27,4
65	14 ⁺	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl	H	6	49,3	36,0
	15	-CH ₃	-CH ₃	2-OC ₂ H ₅	H	5	55,7	26,2
	16	-CH ₃	H	2-OCH ₃	H	5	46,1	8,9
	17	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	2-OCH ₃	H	5	39,1	22,9

Tabelle (Fortsetzung)

Bsp. No.	R ₁	R' ₁	R ₂	R ₃	Chlor in Stellung	C*	H*
18	H	H	2-CH ₃	H	5	46,5	25,3
19	H	H	2-CH ₃	4-Cl	5	41,0	22,4
20	-CH ₃	H	2-CH ₃	H	5	55,5	15,3
21	-CH ₃	H	2-CH ₃	4-Cl	5	46,4	5,9
22	-C ₂ H ₅	H	2-CH ₃	H	5	51,0	15,6
23	-C ₂ H ₅	H	2-CH ₃	4-Cl	5	42,8	7,3
24	-CH ₃	H	H	H	5	56,2	19,9
25	-C ₂ H ₅	H	H	H	5	54,6	20,3
26	-C ₂ H ₅	H	2-OCH ₃	H	5	48,6	14,5
27	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	5	56,4	28,0

Die mit + bezeichneten Beispiele betreffen Pigmente, die nach der Herstellung einer Hitzebehandlung in Dimethylformamid (1-stündiges Kochen) unterzogen wurden.

Auch die gemäss Beispiel 1, 2 oder 3 herstellbaren Pigmente der folgenden Tabelle 2 entsprechen der Formel I a,

wobei jedoch R₃ immer Wasserstoff bedeutet. In allen Fällen geben diese Pigment Ausfärbungen roter Nuancen.

Tabelle 2

Bsp. No.	R ₁	R' ₁	R ₂	Cl in Stellung
28	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	2-CH ₃	5
29	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	2-OCH ₃	5
30	H	-CH ₂ CH ₂ CN	2-CH ₃	5
31	H	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	2-CH ₃	5
32	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	2-CH ₃	5
33	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	2-OCH ₃	5
34	H	-CH ₂ CH ₂ OH	2-CH ₃	5
35	H	-CH ₂ CH ₂ OH	2-OCH ₃	5
36	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	2-CH ₃	5
37	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	2-OCH ₃	5
38	Cyclohexyl	H	2-CH ₃	5
39	Cyclohexyl	Cyclohexyl	2-CH ₃	5
40	-CH ₂ CH ₂ Cl	H	2-CH ₃	6
41	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-CH ₃	6
42	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-CH ₃	6
43	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-OCH ₃	6