

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

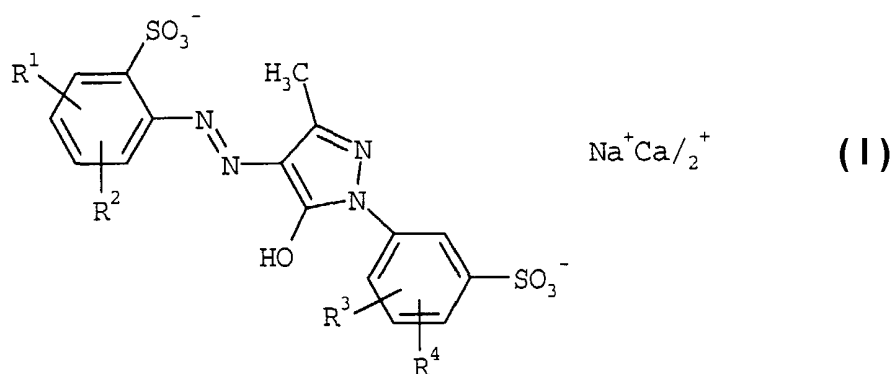
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48266 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B** (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14510
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2001 (11.12.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 62 130.9 13. Dezember 2000 (13.12.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BLASCHKA, Peter** [DE/DE]; Dammstücker Weg 127, 67069 Ludwigshafen (DE). **SMEYTS, Günter** [DE/DE]; Johann-Jakob-Rieger-Strasse 3, 67149 Meckenheim (DE). **GÜNTHERT, Paul** [DE/DE]; Johannes-Brahms-Str. 2, 67105 Schifferstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRANSPARENT GREENISH YELLOW PYRAZOLONE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE GRÜNSTICHIG GELBE PYRAZOLONAZOPIGMENTE



(57) Abstract: The invention relates to pyrazolone pigments of general formula (I), wherein the radicals R¹, R², R³ and R⁴ independently represent hydrogen, chlorine, methyl or ethyl, whereby at least one of the radicals R¹ - R⁴ is different from hydrogen. The inventive pigments are characterised by a CIELAB colour angle of 80 - 85°, a chroma of 58 - 62 and a luminosity ≥ 87 (measuring angle 45°, standard illuminant D65).

(57) Zusammenfassung: Pyrazolonazopigmente der allgemeinen Formel (I), in der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ von Wasserstoff verschieden ist, gekennzeichnet durch einen CIELAB-Farbwinkel von 80 bis 85°, ein Chroma von 58 bis 62 und eine Helligkeit > 87 (Messwinkel 45°, Normlichtart D65).



WO 02/48266 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Transparente grünstichig gelbe Pyrazolonazopigmente

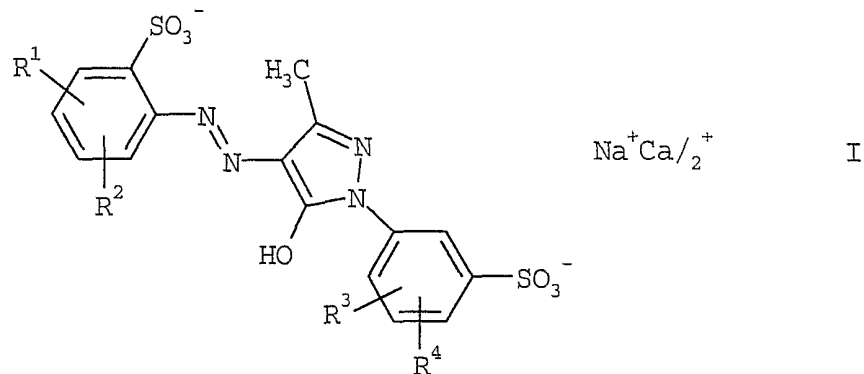
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolonazopigmente der allgemeinen Formel I

10

15



20

in der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ von Wasserstoff verschieden ist,

25 gekennzeichnet durch einen CIELAB-Farbwinkel von 80 bis 85°, ein Chroma von 58 bis 62 und eine Helligkeit ≥ 87 (Meßwinkel 45°, Normlichtart D65).

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmente
30 und ihre Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen Materialien sowie hochmolekulare organische Materialien, die mit diesen Pigmenten eingefärbt sind.

Pyrazolonazopigmente werden bekanntermaßen als Gelbpigmente zur
35 Einfärbung von Kunststoffen eingesetzt. Aus der EP-A-263 074 sind Mischkristalle aus verlackten Azofarbstoffen der Pyrazolonreihe bekannt, die zwei verschiedene Verlackungskationen enthalten. Hier werden zwar auch Ca/Na-Mischkristalle beschrieben, diese Pigmente weisen jedoch einen orange Farbton auf und vermögen hin-
40 sichtlich ihrer Farbstärke und der Transparenz ihrer Ausfärbungen nicht zu überzeugen.

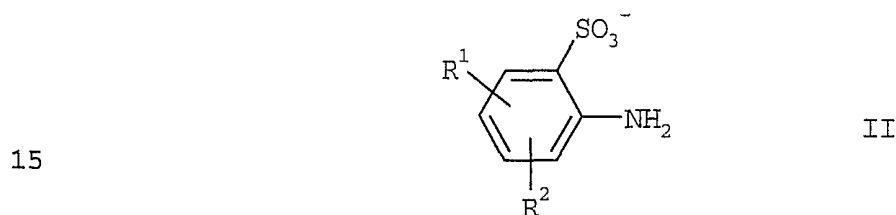
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Pyrazolonazopigmente für den grünstichig gelben Farbtonbereich bereitzustellen, die sich
45 insgesamt durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbeson-

2

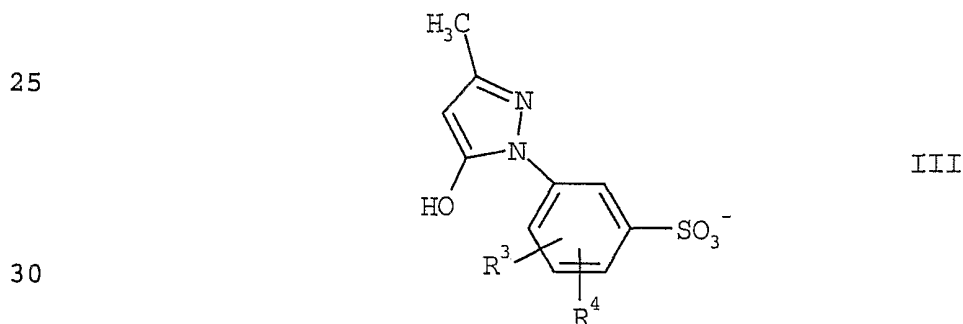
dere auch ihre Farbstärke und die Transparenz ihrer Einfärbungen, auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Pyrazolonazopigmente I
5 gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Pyrazolon-
azopigmente I gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß
man eine 2-Amino-benzolsulfonsäure der allgemeinen Formel II
10



in wäßrigem Medium mit Natriumnitrit diazotiert, die erhaltene
20 Diazokomponente in wäßrigem Medium mit einem 1-(3'-Sulfophe-
nyl)-3-methyl-5-pyrazolon der allgemeinen Formel III



kuppelt und das Kupplungsprodukt anschließend in Gegenwart eines
35 anionischen oberflächenaktiven Mittels mit einer wäßrigen Lösung
eines Calciumsalzes zum Natrium/Calcium-Mischsalz umsetzt und
dieses dann auf übliche Weise isoliert.

Außerdem wurde die Verwendung der Pyrazolonazopigmente I zum Ein-
40 färben von hochmolekularen organischen Materialien gefunden.

In der Formel I bedeuten die Reste R¹ bis R⁴ unabhängig voneinan-
der Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl, wobei mindestens einer
der Reste R¹ bis R⁴ von Wasserstoff verschieden ist. Bevorzugt
45 sind R¹ und R² von Wasserstoff verschieden, und besonders bevor-
zugt stehen R¹ und R² für Chlor und R³ und R⁴ für Wasserstoff.

3

Die erfindungsgemäßen Pyrazolonazopigmente I weisen einen grünstichig gelben Farbton (CIELAB-Farbwinkel von 80 bis 85°) mit hoher Farbtonreinheit (Chroma 58 bis 62) auf. Sie haben eine hohe Farbstärke und zeichnen sich durch die Transparenz ihrer Einfärbungen in hochmolekularen organischen Materialien aus. Sie liegen in Form dünner nadelförmiger Kristalle (Länge der Nadeln etwa 0,8 bis 2,5 µm, Dicke der Nadeln etwa 0,1 bis 0,2 µm) vor, die problemlos in die Anwendungsmedien eingearbeitet werden können.

Die Herstellung der Pyrazolonazopigmente I kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen, das in Gegenwart von Wasser als Reaktionsmedium vorzugsweise als Eintopfreaktion ohne Isolierung der Zwischenstufen durchgeführt wird.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Diazotierung der 2-Aminobenzolsulfonsäure II mit Natriumnitrit.

Üblicherweise werden hierbei 1 bis 1,1 mol Natriumnitrit je mol 2-Aminobenzolsulfonsäure II eingesetzt.

20

Die Diazotierung wird üblicherweise bei einem pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 0,8, der durch Zugabe einer wäßrigen Säure, insbesondere einer Mineralsäure wie Salzsäure, eingestellt wird, und einer Temperatur von 0 bis 5°C vorgenommen.

25

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Kupplung der erhaltenen Diazokomponente mit dem 1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon III (Kupplungskomponente) in wäßrigem Medium.

30

Hier wird üblicherweise in Gegenwart eines Puffers, z.B. Natriumacetat, gearbeitet, mit dem ein pH-Wert im Bereich von 4,8 bis 5,1 eingestellt wird.

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 15 bis 20°C.

Das Molverhältnis von Diazokomponente zu Kupplungskomponente III liegt im allgemeinen bei 0,9 : 1 bis 1 : 1.

Der dritte Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Verlackung zum Natrium/Calcium-Mischsalz, wird direkt in dem beim Kupplungsschritt anfallenden Reaktionsgemisch in Gegenwart eines anionischen oberflächenaktiven Mittels durchgeführt.

Als oberflächenaktives Mittel eignen sich neben Carboxylaten, Sulfaten, Phosphonaten und Phosphaten vor allem Sulfonate, insbesondere die Alkansulfonate, d.h. die Salze der Alkansulfonsäuren.

4

Darunter versteht man die Sulfochlorierungs- oder Sulfoxidationsprodukte von geradkettigen Paraffinen, d.h. Gemischen homologer Alkane mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

- 5 Üblicherweise werden 100 bis 180 g, bevorzugt 140 bis 160 g, oberflächenaktives Mittel je mol Kupplungskomponente III eingesetzt.

Die Verlackung nimmt man vorzugsweise bei 75 bis 85°C, insbesondere bei etwa 80°C, vor.

Als Verlackungsmittel eignen sich im Prinzip alle wasserlöslichen Calciumsalze. Beispielfhaft seien Calciumchlorid und Calciumacetat genannt, wobei Calciumchlorid bevorzugt ist.

15

Vorzugsweise unterzieht man das Verlackungsprodukt dann noch zur endgültigen Formierung der Teilchen einer thermischen Behandlung bei 90 bis 95°C.

- 20 Verfahrenstechnisch geht man beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Im Diazotierungsschritt löst man die 2-Aminobenzolsulfonsäure II in alkalischem wäßrigem Medium, stellt dann durch Zugabe einer

- 25 Säure einen stark sauren pH-Wert ein, kühlt durch Zugabe von Eis auf etwa 0 bis 5°C und gibt dann eine Natriumnitritlösung zu. Nach einer Nachrührzeit von etwa 1 bis 2 h bei dieser Temperatur zerstört man den eventuell vorhandenen Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure.

30

Im Kupplungsschritt stellt man eine wäßrige Lösung der Kupplungskomponente 1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon III unter Zugabe eines Puffers her, die man dann durch Zugabe eines Eis/Wasser-Gemisches auf etwa 10 bis 15°C kühlt. Anschließend dosiert man
35 unter schnellem Rühren das bei der Diazotierung erhaltene Reaktionsgemisch zu und hält die Temperatur des Gemischs bei 15 bis 20°C.

- Nach beendeter Kupplungsreaktion gibt man das anionische oberflächenaktive Mittel zu, erhitzt die Mischung in etwa 0,5 bis 1,5 h auf 75 bis 85°C und gibt dann unter schnellem Rühren in etwa 10 bis 30 min das Verlackungsmittel zu.

- Zur Formierung der Pigmentteilchen erhitzt man das Reaktionsgemisch dann in etwa 10 bis 30 min auf 90 bis 95°C und rührt etwa 1 bis 3 h bei dieser Temperatur nach.

Das Natrium/Calcium-Mischsalz kann auf übliche Weise nach Abkühlen auf etwa 60 bis 65°C durch Zugabe eines Eis/Wasser-Gemisches, Abfiltrieren, Waschen mit warmem Wasser und Trocknen isoliert werden.

5

Die erfindungsgemäßen Pyrazolonazopigmente I eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen Materialien, z.B. Celluloseethern und -estern wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat und Cellulosebutyrat, natürlichen Harzen und Kunstharzen wie Polymerisationsharzen und Kondensationsharzen wie Aminoplasten, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen, Alkydharzen, Phenoplasten, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyamiden, Polyurethanen, Polyestern, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Kautschuken, Polyphenylenoxiden, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharzen.

Die Pyrazolonazopigmente I zeichnen sich dabei durch den günstig gelben Farbton, die Farbtonreinheit und ihre Farbstärke sowie die Transparenz der Einfärbung aus, die deutlich über den mit den Mischkristallen aus der EP-A-263 074 erzielten Werten liegen.

Beispiel

Herstellung des erfindungsgemäßen Pyrazolonazopigments Ia ($R^1 = R^2 = Cl$; $R^3 = R^4 = H$)

Zu einer Mischung von 200 ml Wasser und 6 ml 50 gew.-%iger Natronlauge wurden 24,2 g 2-Amino-4,5-dichlorbenzolsulfonsäure (ber. 100%) zugegeben. Nach 15minütigem Nachrühren wurde durch Zugabe von 61 ml 18,6 gew.-%iger Salzsäure ein pH-Wert < 1 eingestellt. Nach Abkühlen der Lösung mit 140 g Eis auf etwa 0°C wurde eine Lösung von 7,1 g Natriumnitrit in 25 ml Wasser zudosiert. Nach einstündigem Nachrühren bei 2-5°C wurde der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure zerstört.

35

Separat wurden 26 g 1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon in 290 ml Wasser gegeben und durch Zugabe von 30,5 g Natriumacetat gelöst. Durch Zugabe eines Eis/Wasser-Gemisches wurden eine Temperatur von 15°C und ein Volumen von 520 ml eingestellt. Dann wurde das Diazotierungsgemisch unter schnellem Rühren zudosiert. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 15°C gerührt.

Nach Zugabe von 15 g des Natriumsalzes eines sulfochlorierten $C_{14}C_{17}$ -Paraffins als oberflächenaktives Mittel wurde das Reaktionsgemisch in 1 h auf 80°C erhitzt. Dann wurden 33,5 ml einer 34 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid unter schnellem

6

Rühren in 10 min zugegeben. Nach Erhitzen auf 90°C in 15 min wurde das Gemisch noch 2 h bei dieser Temperatur nachgerührt.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf etwa 60°C durch Zugabe
5 eines Eis/Wasser-Gemisches wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser eine Leitfähigkeit von ca. 200 µS aufwies. Anschließend wurde das Produkt bei 80°C unter Vakuum getrocknet.

10 Es wurden 49,8 g des Pyrazolonazopigmentes Ia in Form des Dihydrats erhalten, was einer Ausbeute von 90,8 %, bezogen auf 2-Amino-4,5-dichlorbenzolsulfonsäure, entspricht.

Analytik (Gew.-% ber./gef.): Na: 4,2/3,8; Ca: 3,6/3,5.

15

Zur Bestimmung der CIELAB-Farbwerte wurde das erhaltene Pigment Ia in Weich-PVC eingearbeitet. Dazu wurde ein Gemisch von 0,4 g des Pigments Ia, 4,0 g Titandioxid und 80 g einer Mischung aus 65
20 2 Teilen Polyvinylchloridpulver, 35 Teilen Diethylhexylphthalat und 2 Teilen Dibutylzinnbisthioglykolsäurehexylester mit Hilfe eines Zweiwalzenmischwerks bei 160°C ca. 5 min homogenisiert. Anschließend wurde das Mischgut zu einem Fell ausgewalzt und gepreßt.

Das so erhaltene glatte Walzfell wurde photometrisch vermessen
25 und nach der CIELAB-Formel (DIN 6174) ausgewertet. Dabei wurden folgende Farbwerte erhalten: Farbwinkel 84°; Chroma 61; Helligkeit 87. Das Pigment Ia hatte gegenüber den in der EP-A-263 074 beschriebenen Pigmenten eine deutlich höhere Farbstärke.

30 Die Bestimmung der Transparenz des erhaltenen Pigments Ia erfolgte ebenfalls in Weich-PVC. Dazu wurde, wie bei der Bestimmung der CIELAB-Farbwerte beschrieben, ein 1 mm dickes Walzfell hergestellt, das 0,3 g des Pigments Ia und 50 g der Mischung aus Polyvinylchlorid, Diethylhexylphthalat und Dibutylzinnbisthioglykolsäurehexylester enthielt.
35

Dann wurde die Differenz der Lichtreflexion des eingefärbten Walzfells über schwarzem und weißem Untergrund als Kontrast-Delta-E-Wert (Farbstand nach DIN 6174 gegenüber Idealschwarz) gemessen.
40 Je größer die Differenz und damit auch der Kontrast-Delta-E-Wert ist, umso weniger wird der Untergrund abgedeckt, und umso transparenter ist die Ausfärbung. Für das Pigment Ia wurde ein Kontrast-Delta-E-Wert von 51,9 erhalten. Eine zum Vergleich mit dem Pigment aus Beispiel 2 der EP-A-263 074 hergestellte Weich-
45 PVC-Ausfärbung ergab lediglich einen Kontrast-Delta-E-Wert von 20,6.

7

Schließlich war das Pigment Ia auch bei der Prüfung der Temperaturstabilität in HDPE bei 300°C (DIN 53 772) stabil.

5

10

15

20

25

30

35

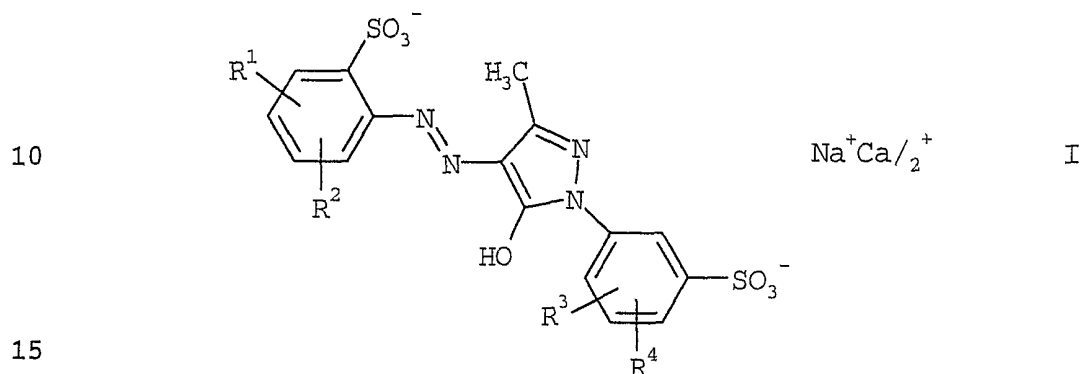
40

45

Patentansprüche

1. Pyrazolonazopigmente der allgemeinen Formel I

5

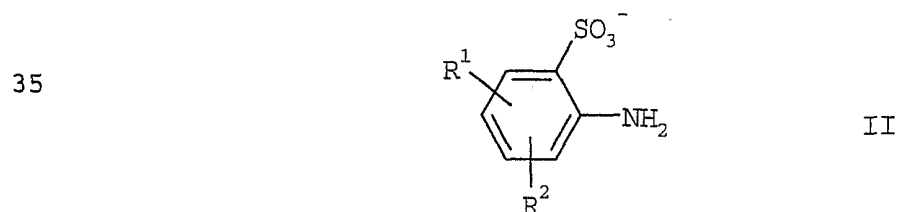


in der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ von Wasserstoff verschieden ist,

gekennzeichnet durch einen CIELAB-Farbwinkel von 80 bis 85°, ein Chroma von 58 bis 62 und eine Helligkeit ≥ 87 (Meßwinkel 45°, Normlichtart D65).

2. Pyrazolonazopigmente der Formel I nach Anspruch 1, in der R¹ und R² Chlor und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolonazopigmenten (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 2-Aminobenzolsulfonsäure der allgemeinen Formel II

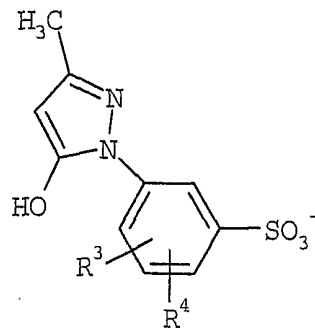


in wäßrigem Medium mit Natriumnitrit diazotiert, die erhaltene Diazokomponente in wäßrigem Medium mit einem 1-(3'-Sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon der allgemeinen Formel III

45

9

5



III

10

kuppelt und das Kupplungsprodukt anschließend in Gegenwart eines anionischen oberflächenaktiven Mittels mit einer wäßrigen Lösung eines Calciumsalzes zum Natrium/Calcium-Mischsalz umsetzt und dieses dann auf übliche Weise isoliert.

15

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktives Mittel ein Alkansulfonat einsetzt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit dem Calciumsalz bei 75 bis 85°C durchführt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natrium/Calcium-Mischsalz vor der Isolierung noch einer thermischen Behandlung bei 90 bis 95°C unterzieht.
- 25 7. Verwendung von Pyrazolonazopigmenten der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zum Einfärben von hochmolekularen organischen Materialien.
- 30 8. Hochmolekulare organische Materialien, eingefärbt mit Pyrazolonazopigmenten der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.

35

40

45