



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 684 538 A5

⑤ Int. Cl.⁵: C 09 B 1/22
C 09 B 67/10

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3747/92

⑦ Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited,
Chuo-ku/Osaka (JP)

㉒ Anmeldungsdatum: 07.12.1992

③ Priorität(en): 12.12.1991 JP 3-328765

⑦ Erfinder:
Sakaguchi, Iwao, Kawanishi-shi/Hyogo (JP)
Kishimoto, Toshiaki, Takatsuki-shi/Osaka (JP)
Inoue, Hiroki, Toyonaka-shi/Osaka (JP)
Hayashi, Yoshiaki, Toyonaka-shi/Osaka (JP)
Ito, Keisuke, Toyonaka-shi/Osaka (JP)

㉔ Patent erteilt: 14.10.1994

④ Patentschrift
veröffentlicht: 14.10.1994

⑦ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤ Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmenten.

⑤ 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente, die durch Desulfonieren von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäuren erhältlich sind, werden durch Erwärmen einer wässrigen Suspension der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindungen in Gegenwart von Alkali, wie Natriumhydroxid, in einer Menge von 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, konditioniert, wodurch man ohne Verwendung einer organischen Flüssigkeit rote 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente erhält, die in Bezug auf ihre Pigmenteigenschaften, wie Dispergierbarkeit, Fließfähigkeit, Deckvermögen und dergl., verbessert sind.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von roten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmenten, die für Überzüge, Druckfarben und Kunststoffe geeignet sind.

Es ist bekannt, 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente durch Desulfonierung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure in einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, herzustellen. Insbesondere ist es bekannt, 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente zu gewinnen, indem man das bei der Desulfonierung erhaltene Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die ausgefallenen Kristalle durch Filtration gewinnt und anschliessend die gewonnenen Kristalle mit wässrigem Alkali oder Wasser wäscht, um die an den Kristallen haftende Schwefelsäure zu entfernen. Jedoch sind die auf diese Weise hergestellten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente so fein, dass sie stark zum Zusammenballen neigen. Sie sind daher nur schlecht als Pigmente geeignet. Daher werden sie im allgemeinen einer zusätzlichen Konditionierungsbehandlung unterzogen. Hierfür wird in JP-A 63 312 366 ein Konditionierungsverfahren unter Verwendung verschiedener organischer Flüssigkeiten vorgeschlagen. Jedoch sind hierfür grosse Mengen an organischer Flüssigkeit erforderlich. Deshalb erfordert dieses Verfahren zusätzliche Stufen zur Entfernung oder Rückgewinnung der organischen Flüssigkeit durch Destillation oder Hydrolyse zur Überführung in wasserlösliche Verbindungen. Diese Stufen sind sehr aufwendig. Ausserdem treten Probleme bei der Abwasserbeseitigung auf. Somit ist dieses Verfahren vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus nicht vorteilhaft. Aufgabe der Erfindung ist es, ein grosstechnisch geeignetes, vorteilhaftes Verfahren zum Konditionieren der genannten Pigmente bereitzustellen, bei dem die geschilderten Nachteile des Stands der Technik nicht auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmenten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Suspension, die eine 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung in feiner Form und Wasser enthält, in Gegenwart von Alkali in einer Menge von 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, erwärmt, wobei sich die 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung unter Bildung eines Produkts mit verbesserten Pigmenteigenschaften konditionieren lässt.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung lässt sich leicht nach bekannten Verfahren herstellen. Beispielsweise wird gemäss JP-B 3 825 842 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure zusammen mit Kupferpulver oder einer Kupferverbindung in einem sauren Medium unter Bildung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure erwärmt. Anschliessend wird das Produkt zusammen mit einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, oder einem Salz, wie Natriumhydrogensulfat, das in wässriger Lösung sauer reagiert, vorzugsweise in 80 bis 90% Schwefelsäure, zur Durchführung der Desulfonierung auf 120 bis 220°C erwärmt. Vorzugsweise

wird die 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure-Verbindung vor der Desulfonierung einer Reinigung nach bekannten Verfahren unterzogen, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle, erneute Lösung und Umfällung.

Die wässrige Suspension, die die 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung und Wasser enthält, wird hergestellt, indem man das Desulfonierungsreaktionsgemisch mit Wasser vermischt, z.B. indem man dieses Desulfonierungsreaktionsgemisch in Wasser leitet oder es tropfenweise mit Wasser versetzt. Der Mischvorgang wird vorzugsweise durchgeführt, indem man das Desulfonierungsreaktionsgemisch in Wasser leitet. Bei diesem Verfahren kann die Temperatur des Wassers 0–100°C betragen. Eine Temperatur von 0–30°C und vorzugsweise von 0–10°C kann gewählt werden, um Pigmente von hoher Transparenz herzustellen, während Temperaturen von 30–60°C und vorzugsweise von 35–55°C zu Pigmenten von hervorragender Fließfähigkeit (Schüttbarkeit) führen. Beim Vermischen des Desulfonierungsreaktionsgemisches mit Wasser beträgt die Konzentration der Mineralsäure in der wässrigen Suspension vorzugsweise 50 Gew.-% oder weniger und vorzugsweise 30–10 Gew.-%, wenn es sich bei der Mineralsäure um Schwefelsäure handelt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung zunächst nach bekannten Verfahren aus dem Desulfonierungsreaktionsgemisch zu isolieren und sodann die isolierte Verbindung mit Wasser unter Bildung der wässrigen Suspension zu vermischen. Die Isolierung der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung kann nach bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise durch Vermischen des Desulfonierungsreaktionsgemisches mit Wasser, Gewinnen der Verbindung durch Filtrieren und Waschen.

Bezüglich der Konzentration der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung in der der erfindungsgemässen Erwärmungsbehandlung zu unterziehenden wässrigen Suspension gibt es keine speziellen Beschränkungen, üblicherweise beträgt sie jedoch 1–15 Gew.-%. Die Konzentration beträgt vorzugsweise etwa 1–5 Gew.-%, wenn die wässrige Suspension nach dem erstgenannten Mischverfahren hergestellt wird, und etwa 5–15 Gew.-%, wenn die wässrige Suspension gemäss dem vorstehend geschilderten alternativen Verfahren hergestellt wird.

Oberflächenaktive Mittel können beim Vermischen des Desulfonierungsreaktionsgemisches mit Wasser verwendet werden. Zu den oberflächenaktiven Mitteln gehören nicht-ionogene, kationische, anionische und amphotere Produkte. Die oberflächenaktiven Mittel können in dem zuzumischenden Wasser gelöst oder dispergiert werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die oberflächenaktiven Mittel während der Desulfonierung zuzugeben oder dem Reaktionsgemisch zuzusetzen, sofern sie in Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, stabil sind.

Die auf diese Weise hergestellte wässrige Suspension wird sodann mit Alkali vermischt. Zu den zuzumischenden Alkalien gehören Hydroxide und

Carbonate von Alkalimetallen und Ammoniak. Beispiele für Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Lithiumcarbonat. Darunter werden Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemische davon bevorzugt.

Die zuzumischende Alkalimenge beträgt 1–20 Gew.-% und vorzugsweise 2–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers in der wässrigen Suspension. Ist die wässrige Suspension vor dem Vermischen mit der alkalischen Substanz sauer, beispielsweise wenn die wässrige Suspension durch Vermischen des Desulfonierungsreaktionsgemisches mit Wasser hergestellt wird, so wird die Säure zunächst mit Alkali neutralisiert. Anschliessend wird das Alkali zugemischt, um die Alkalikonzentration auf den gewünschten Wert einzustellen. Gemäss diesem Verfahren kann die Neutralisationswärme in wirksamer Weise zur Energieeinsparung für die abschliessende Erwärmungsbehandlung verwendet werden.

Die Erwärmungsbehandlung der wässrigen Suspension in Gegenwart von Alkali kann unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen von 50–120°C und vorzugsweise von 60–100°C durchgeführt werden. Der Erwärmungsvorgang wird üblicherweise 1–20 Stunden durchgeführt und kann in der Praxis innerhalb von 2–8 Stunden beendet sein.

Nach Beendigung der Erwärmungsbehandlung ergibt eine übliche Nachbehandlung, wie Isolierung durch Filtration, Waschen und Trocknen, die gewünschten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente. Die auf diese Weise erhaltenen Pigmente können auf herkömmliche Weise einer Oberflächenbehandlung mit Harzen und harzartigen Materialien unterworfen werden.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren lassen sich 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmente in vorteilhafter Weise in grosstechnischem Massstab herstellen, die in Bezug auf verschiedene wichtige Eigenschaften von Pigmenten als farbgebenden Mitteln für Überzüge und Harze, wie Dispergierbarkeit, Fließfähigkeit, Deckvermögen, Glanz und Durchsichtigkeit, verbessert sind.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

45 Teile Natrium-4,4'-diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonat, das gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 von JP-B 3 825 842 hergestellt worden ist, wird zur Desulfonierung in 450 Teilen 85% Schwefelsäure 5 Stunden auf 150–155°C erwärmt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in 500 Teile Wasser gegossen, wobei 400 Teile Eis zugesetzt werden, um die Wassertemperatur auf 0–10°C zu halten. Anschliessend werden 1115 Teile 28% Natriumhydroxidlösung langsam zugesetzt, um die Suspension zu neutralisieren. Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperatur auf 40°C angestiegen.

Die erhaltene wässrige Suspension wird mit 400 Teilen 28% Natriumhydroxidlösung versetzt und so-

dann 5 Stunden auf 80–85°C erwärmt. Durch Nachbehandlung unter Einschluss von Filtration, Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen bei 80–85°C erhält man 29 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Bei der Färbung von Polyvinylchloridharz besitzt das erhaltene Pigment ein höheres Färbevermögen als ein Pigment, das nicht der vorstehenden Erwärmungsbehandlung unterzogen worden ist.

Beispiel 2

Eine wässrige Suspension der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung, die gemäss Beispiel 1 durch Desulfonieren, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren und Zugeben von Alkali erhalten worden ist, wird 11 Stunden auf 100–102°C erwärmt. Sodann wird die Suspension auf 80°C abgekühlt und der Nachbehandlung gemäss Beispiel 1 unterworfen. Man erhält 29 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Ein unter Verwendung des erhaltenen Pigments hergestelltes Aminoalkyd-Anstrichmittel ist in Bezug auf Deckvermögen, Fließfähigkeit und Glanz einem Pigment, das keiner Erwärmungsbehandlung unterzogen worden ist, überlegen.

Beispiel 3

4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung wird durch Filtrieren einer wässrigen Suspension, die durch Desulfonieren und Verdünnen mit Wasser gemäss Beispiel 1 erhalten worden ist, gewonnen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Der erhaltene Kuchen (145 Teile) wird in 50 Teile Wasser eingerührt und mit 12 Teilen 45% Kaliumhydroxidlösung versetzt, wonach sich eine 12-stündige Erwärmung auf 98–102°C anschliesst. Nach dem Abkühlen der Suspension auf 80°C wird die gleiche Nachbehandlung wie in Beispiel 1 durchgeführt. Man erhält 28 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Beispiel 4

Das gemäss Beispiel 1 erhaltene Desulfonierungsreaktionsgemisch wird zu 980 Teilen Wasser (45°C) gegeben, wobei 200 Teile Eis zugesetzt werden, um die Temperatur auf 45–50°C zu halten.

Sodann werden langsam 1115 Teile 28% Natriumhydroxidlösung zugegeben, um die Suspension zu neutralisieren. Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperatur auf 80°C angestiegen. Sodann wird die Suspension mit 100 Teilen Natriumhydroxid versetzt. Die Suspension wird drei Stunden auf 80–85°C erwärmt, wonach sich die gleiche Nachbehandlung wie in Beispiel 1 anschliesst. Man erhält 29 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, mit der Abänderung, dass nach der Neutralisation der Suspension 130 Teile Kaliumhydroxid anstelle von 100 Teilen Natriumhydroxid verwendet werden. Man

erhält 29 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Beispiel 6

Eine saure wässrige Suspension wird gemäss Beispiel 4 durch Desulfonieren und Verdünnen mit Wasser hergestellt. 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment wird daraus durch Filtration gewonnen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Der erhaltene Kuchen (145 Teile) wird in 300 Teile Wasser eingerührt und mit 90 Teilen 45% Natriumhydroxidlösung versetzt. Anschliessend wird 3 Stunden in einem Autoklaven auf 110–115°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 80°C erhält man durch Nachbehandlung gemäss Beispiel 1 28 Teile 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigment.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension, die eine 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung in feiner Form und Wasser enthält, in Gegenwart von Alkali in einer Menge von 1–20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, erwärmt, wodurch sich die 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung zu einem Produkt mit verbesserten Pigmenteigenschaften konditionieren lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension bzw. Lösung verwendet, die durch Desulfonieren einer 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure-Verbindung in einer Mineralsäure und Mischen des Desulfonierungsreaktionsgemisches mit Wasser erhalten worden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Mineralsäure um Schwefelsäure handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension bzw. Lösung verwendet, die durch Desulfonieren einer 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure-Verbindung in einer Mineralsäure, Isolieren einer 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung daraus und Vermischen dieser 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung mit Wasser erhalten worden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Alkali um Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Erwärmungsvorgang bei einer Temperatur von 50–120°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-Verbindung in der wässrigen Suspension 1–15 Gew.-% beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4