



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 55/00
C 08 K 5/29



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT SCHRIFT A5

(11)

637 418

(21) Gesuchsnummer: 5841/78

(22) Anmeldungsdatum: 29.05.1978

(30) Priorität(en): 31.05.1977 GB 22899/77

(24) Patent erteilt: 29.07.1983

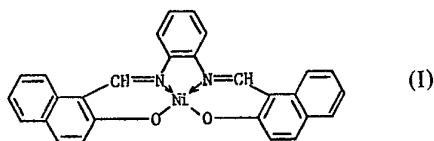
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.07.1983

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Douglas Mowat, Glasgow/Schottland (GB)

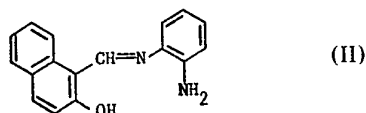
(54) Herstellung eines Bis-azomethin-Pigmentes.

(57) Die Bis-azomethinverbindung der Formel (I)



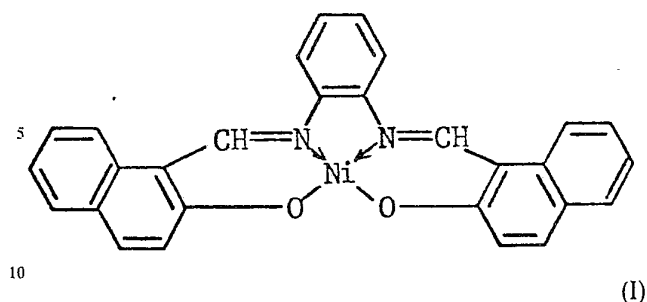
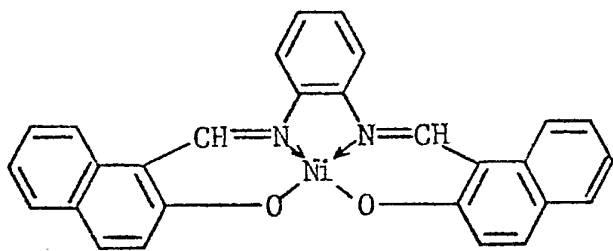
notwendigen stöchiometrischen Menge o-Phenylendiamin umgesetzt, c) die Verbindung der Formel II mit der Lösung eines Nickelsalzes metallisiert, d) den Nickelkomplex der Verbindung der Formel II mit der zur Bildung der Verbindung der Formel I notwendigen stöchiometrischen Menge 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd umgesetzt und e) die Verbindung der Formel I isoliert. Sie dient insbesondere zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien.

in Pigmentform mit orangeroter Farbe und einer x-Farbtongkoordinate von 0,59 - 0,63 und einer y-Farbtongkoordinate von 0,33 - 0,36 wird erhalten, indem man a) eine Suspension von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in alkalischem Medium in Gegenwart von einem Antioxydant herstellt, b) diese Suspension mit der zur Bildung des Monoazomethins der Formel



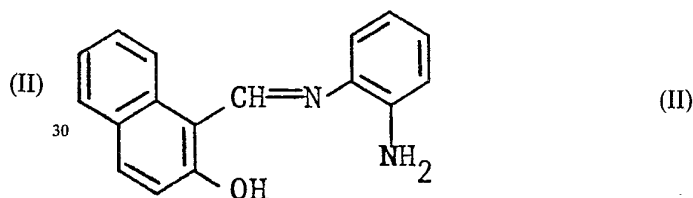
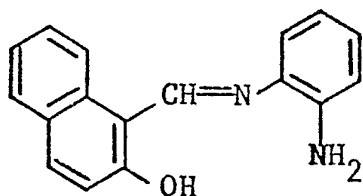
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Bis-azomethinverbindung der Formel (I)



(I) in Pigmentform mit orangeroter Farbe und einer x-Farbtongkoordinate von 0,59–0,63 und einer y-Farbtongkoordinate von 0,33–0,36.

in Pigmentform mit orangeroter Farbe und einer x-Farbtongkoordinate von 0,59–0,63 und einer y-Farbtongkoordinate von 0,33–0,36, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Suspension von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in alkalischem Medium in Gegenwart von einem Antioxydant herstellt, b) diese Suspension mit der zur Bildung des Monoazomethins der Formel (II)



notwendigen stöchiometrischen Menge o-Phenylendiamin umsetzt, c) die Verbindung der Formel II mit der Lösung eines Nickelsalzes metallisiert, d) den Nickelkomplex der Verbindung der Formel II mit der zur Bildung der Verbindung der Formel I notwendigen stöchiometrischen Menge 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd umsetzt und e) die Verbindung der Formel I isoliert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) der pH-Wert nach Zugabe des Alkali zwischen 8,0 bis 12,5 liegt und dass bei 20–25 °C gearbeitet wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) der pH-Wert zwischen 8,0–12,5 liegt und bei 40 bis 100 °C gearbeitet wird.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe c) der pH-Wert vor der Metallisierung zwischen 8,0 bis 12,5 und nach der Metallisierung zwischen 7,5 bis 10,0 liegt und bei Temperaturen bis zu 100 °C gearbeitet wird.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallisierung in Gegenwart von Ammoniumsäuren erfolgt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe c) als Nickelsalz am Nickel-Ammonium-Komplex eine anorganische oder organische Säure verwendet wird.

7. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Bisazomethinverbindung in hochmolekulare organische Materialien als Pigment.

notwendigen stöchiometrischen Menge o-Phenylendiamin umsetzt, c) die Verbindung der Formel II mit der Lösung eines Nickelsalzes metallisiert, d) den Nickelkomplex der Verbindung der Formel II mit der zur Bildung der Verbindung der Formel I notwendigen stöchiometrischen Menge 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd umsetzt und d) die Verbindung der Formel I isoliert.

Die Zugabe eines Antioxydants verhindert die Zersetzung des Aldehyds oder von dessen Alkalisalz und die Oxidation des o-Phenylendiamins. Als Beispiele seien genannt: Dithionit wie Natriumdithionit, Alkalisulfit wie Natriumsulfit, schweflige Säure, vorzugsweise Alkalimetabisulfit, wie Natriummetabisulfit. Der Gebrauch eines Metabisulfitantioxydants ist bevorzugt, da es gleichzeitig die Löslichkeit des Aldehydes im Reaktionsgemisch erhöht.

Es ist überraschend, dass die Metallisierung auch ohne vorherige Entfernung des Antioxydants glatt verläuft.

Die Menge des Antioxydants in Stufe a) beträgt zweckmässig bis zu 200 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd. Höhere Mengen Antioxydants bringen keinen Vorteil.

Ein wichtiger Faktor ist die Kontrolle des pH-Wertes des Reaktionsgemisches, bei jeder Stufe muss er im alkalischen Bereich liegen.

Der pH-Wert in den einzelnen Stufen ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit. In Stufe (a) liegt der pH-Wert nach der Zugabe des Alkali zweckmässig zwischen 8,0–12,5 und die Reaktionstemperatur vorteilhaft zwischen 20–25 °C. In Stufe (b) wird das Ortho-phenylendiamin zweckmässig als Trockenpulver in wässriger Suspension oder Lösung oder in saurer, beispielsweise essigsaurer Lösung zugegeben. Bei Beginn der Reaktion liegt der pH-Wert zweckmässig zwischen 8,0–12,5 und die Temperatur lässt man vorteilhaft auf 40–100 °C, vorzugsweise 50–75 °C, steigen.

Die GB-PS No. 1 413 512 beschreibt ein Bis-azomethin der Formel

Die Metallisierungsstufe c) wird vorteilhaft beim gleichen pH-Wert wie Stufe a) durchgeführt und nach der Zugabe von sämtlichen Metallisierungsmitteln liegt der pH-Wert zweckmässig zwischen 7,5 und 10,0. Die Metallisierung wird vorteilhaft bei Temperaturen bis zu 100 °C, zweckmässig bei 50–75 °C, durchgeführt. Um eine vollständige Metallisierung zu erreichen, ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch während bis zu 2 Stunden auf 70–100 °C zu erhitzen.

In Stufe d) kann der Aldehyd als Pulver oder in wässriger Suspension zugegeben werden. Die Kondensation erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, zweckmässig bei 95–100 °C. Das Reaktionsgemisch wird vorteilhaft bei dieser Temperatur gehalten, bis der pH-Wert auf 6,0–7,0 fällt.

Von grosser Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Ammoniumionen während der Metallisierung. Da diese im alkalischen Bereich erfolgt, verwendet man vorzugsweise Ammonium-Komplexe einfacher Nickelsalze, die auch erst im Reaktionsgemisch hergestellt werden können. Die gelbstichigsten Pigmente der Formel I erhält man, wenn man das erfindungsgemässe Verfahren in Gegenwart von Ammoniak durchführt. Die bevorzugten Nickelsalze für die Metallisierung sind die Nickel-Ammonium-Komplexe anorganischer oder organischer Säuren, wie Nickel-Hexammonium-Nitrat, Nickel-Hexammoniumchlorid und Nickel-Hexammonium-Acetat.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird zweckmässig unter mechanischem Rühren, insbesondere unter Verwendung eines Hochleistungsrührers wie z.B. eines Silverson-Mischers mit 6,000 Umdrehungen pro Minute vorgenommen.

Die Verwendung eines oberflächenaktiven Mittels, welches nicht mit den Reaktionsteilnehmern reagiert, ist ebenfalls von Nutzen. Es kann anionischer, kationischer oder insbesondere nicht-ionischer Natur sein.

Die typischen nicht-ionogenen, oberflächenaktiven Mittel fallen in folgende Untergruppen:

a) Monoäther von Polyglykolen mit langkettigen Fettalkoholen, z.B. das Kondensationsprodukt von 5–20 Mol Äthylenoxyd mit einem C16–C18-Fettalkohol, z.B. Cetylalkohol.

b) Monoester von Polyglykolen und langkettigen Fettsäuren, z.B. die Kondensationsprodukte von 5–20 Mol Äthylenoxyd mit Fettsäuren mit 12–18 C-Atomen, z.B. Laurinsäure oder Stearinsäure. Spezifische Beispiele sind Polyoxyäthylensorbitoleat oder -laurat und polyäthoxyliertes Monolaurat.

c) Monoäther von Polyglykolen mit Alkylphenolen, z.B. die Reaktionsprodukte aus 5–20 Mol Äthylenoxyd mit einem C6–12 Alkylphenol, z.B. Nonylphenol.

d) N,N-polyäthoxylierte langkettige Fettamine, z.B. das Reaktionsprodukt von 5–50 Mol Äthylenoxyd mit einem C12–C18 Fettamin, z.B. Kokosamin und Tallamin.

Als typischer Vertreter kationischer Netzmittel seien quaternäre Ammoniumverbindungen genannt. Als anionische Netzmittel seien die Alkali- oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, Sulfonsäuren oder Sulfonaten genannt, wie z.B. Alkalistearate, Alkalialkylsulfonate, z.B. Natriumdodecylsulfat, Alkaliäthylsulfonate, wie z.B. Kaliumdodecylsulfonat, Alkaliarylsulfonate, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonat, ferner Fettsäuresarkosine, sulfonierte Alkylester langkettiger Fettsäuren und Alkylsulfosuccinate.

Die Verbindungen der Formel I können nach ihrer Isolierung direkt als Pigmente verwendet werden. Sie werden jedoch vorteilhaft einem der üblichen nassen oder trockenen Konditionierverfahren unterworfen, wie z.B. Mahlen, gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserlöslichen Salzes oder einer anderen Substanz, die nach dem Mahlen durch Auswaschen entfernt werden kann.

Die Verbindung der Formel I kann zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden, beispielsweise von natürlichen oder synthetischen Polymeren

oder Kopolymeren, wie sie für Überzugsmaterial verwendet werden, beispielsweise Polymere oder Kopolymere von Vinylchlorid; Polyolefine, z.B. Polyäthylen, Polypropylen und Polyacrylnitril; Polystyrol und Styrol-Kopolymere, natürliche und synthetische Gummi, sei es in Form von Filmen oder Gegenständen. Von besonderem Interesse sind jedoch Überzugsmassen, wie Anstrichfarben, Tinten und Lacke.

Man erhält attraktive orange-rote Färbungen von hoher Farbstärke und Transparenz, insbesondere in Automobil-lacken.

Beispiel 1

75 g eines Kondensationsproduktes aus Nonylphenol und Äthylenoxyd, 5,0 kg Natriummetabisulfit und 5,45 kg 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd werden in 200 l kaltes Wasser gegeben und die so erhaltene Aufschlämmung wird durch einen Rührer mit hoher Geschwindigkeit während 5 Minuten gerührt. Eine Lösung von Natriumhydroxyd in 25 l kaltem Wasser wird zugegeben und die Mischung bei 20–25 °C während weiteren 15 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung gibt man eine gut dispergierte Aufschlämmung von 3,425 kg o-Phenylendiamin in 50 l kaltem Wasser enthaltend 10 g eines Nonylphenoläthylenoxydkondensates. Die Dispersion wird bei 20–25 °C während weiteren 15 Minuten gerührt, dann durch Einleiten von Dampf bei 70 °C erhitzt. Es wird weiter aufgeheizt, bis die Temperatur der Mischung 90 °C erreicht hat, dann wird während 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und hierauf während 15 Minuten eine Lösung von 10,2 kg Nickelnitrat-hexahydrat, 13,3 kg 33%iger wässriger Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zugegeben. Das Gemisch wird dann auf 95 °C erhitzt und eine wässrige Suspension von 5,5 kg 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd zugegeben. Die Temperatur der Suspension wird während mindestens 4 Stunden bei 95–100 °C gehalten. Nach dieser Zeit liegt der pH-Wert bei 6,5. Die Suspension wird abfiltriert und der Filterkuchen mit heissem Wasser gewaschen, bis er frei von Nickel und Sulfitionen ist und bei 55–55 °C getrocknet.

Beispiel 2

0,15 g eines Kondensates aus Cetyl/Oleylalkohol und Äthylenoxyd, 10 g Natriummetabisulfat und 10,9 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd werden in 600 ml kaltem Wasser unter Rühren bei hoher Geschwindigkeit während 15 Minuten suspendiert. Eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 100 ml kaltem Wasser wird zugegeben und die Mischung bei 20–25 °C während weiteren 15 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung gibt man dann eine gut dispergierte Aufschlämmung von 6,78 g o-Phenylendiamin in 100 ml kaltem Wasser enthaltend 0,075 eines Kondensates aus Cetyl/Oleylalkohol mit Äthylenoxyd. Die Suspension wird während 15 Minuten bei 20–25 °C weiter gerührt, dann durch Einleiten von Dampf auf 70 °C erhitzt. Dann gibt man während 5 Minuten eine Lösung von 20,4 g Nickelnitrat-hexahydrat in 125 ml Wasser enthaltend 26,6 g 33%ige Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) zu. Man erhitzt weiter, bis die Temperatur 98 °C erreicht hat. Dann wird die Mischung während 30 Minuten bei 95–100 °C gehalten, wobei 11 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd als trockenes Pulver während 1–2 Minuten zugegeben werden. Die Temperatur der Mischung wird während 4 Stunden auf 98–100 °C gehalten. Nach dieser Zeit liegt der pH-Wert zwischen 6 und 7. Dann wird filtriert und der Filterkuchen mit heissem Wasser gewaschen, bis er frei von Nickel- und Sulfitionen ist, und bei 50–55 °C getrocknet.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass als Netzmittel Polyäthylenglykol-monolaurat verwendet wird. Man erhält ähnliche Resultate.

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 2 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass als Netzmittel ein Kondensat von Kokosamin und Äthylenoxyd verwendet wird. Man erhält ähnliche Resultate.

Beispiel 5

Verwendet man im Verfahren des Beispiels 2 als Netzmittel Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, so erhält man ähnliche Resultate.

Beispiel 6

Verwendet man im Verfahren des Beispiels 2 als Netzmittel Natriumlaurylsarkosinat, so erhält man ähnliche Resultate.

Beispiel 7

Verwendet man im Verfahren des Beispiels 2 als Netzmittel Natriumdioktylsulfonsuccinat, so erhält man ähnliche Resultate.

Beispiel 8

0,15 g eines Kondensats aus Nonylphenol und Äthylenoxyd, 40 g Natriummetabisulfit und 10,9 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd werden in 600 ml kaltem Wasser mit einem Rührer hoher Geschwindigkeit während 15 Minuten dispergiert. Eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 100 ml kaltem Wasser wird zugegeben und die Mischung während weiteren 15 Minuten bei 20–25 °C gerührt. Zu dieser Mischung gibt man eine gut dispergierte Aufschlämmung von 6,78 g

4

o-Phenylendiamin in 100 ml kaltem Wasser enthaltend 0,075 g eines Kondensates aus Nonylphenol und Äthylenoxyd. Man rührt während weiteren 15 Minuten bei 20–25 °C, erhitzt dann durch Einleiten von Dampf auf 70 °C. Dann gibt man eine Lösung von 20,4 g Nickelnitrat-hexahydrat in 125 ml Wasser enthaltend 26,6 g 33%ige Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,88) innerhalb 1–2 Minuten zu. Es wird weiter erhitzt, bis die Temperatur 98 °C erreicht hat. Die Temperatur wird während 30 Minuten bei 95–100 °C gehalten, dann 11 g 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd als trockenes Pulver innerhalb 1–2 Minuten zugegeben. Die Temperatur wird während 4 Stunden bei 98–100 °C gehalten. Nach dieser Zeit liegt der pH-Wert zwischen 6 und 7. Dann wird filtriert und der Filterkuchen mit heissem Wasser gewaschen, bis er frei von Nickel- und Sulfitionen ist, und bei 50–55 °C getrocknet.

Beispiel 9

Man verfährt wie im Beispiel 8, verwendet jedoch 100 g Natriummetabisulfit, das sind 457% bezogen auf den 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd.

Beispiel 10

Verwendet man im Beispiel 8 19 g Natriumdithionit anstelle von 40 g Natriummetabisulfit, so erhält man ein ähnliches Produkt.

Beispiel 11

Verwendet man im Beispiel 8 26,6 g Natriumhypophosphit anstelle von 40 g Natriummetabisulfit, so erhält man ein ähnliches Produkt.