CH 661 521 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 661 521 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 09 B 55/00

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 4860/84

(22) Anmeldungsdatum: 10.10.1984

(30) Priorität(en): 14.10.1983 US 542019

(24) Patent erteilt: 31.07.1987

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1987

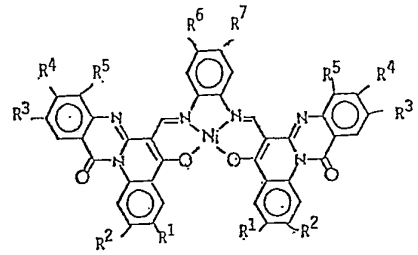
(73) Inhaber:
Sun Chemical Corporation, New York/NY (US)

(72) Erfinder:
Chamberlain, Terrence R., Verona/NJ (US)

(74) Vertreter:
Dietlin, Mohnhaupt & Cie, Genève

(54) Bis-Azomethin-Nickelkomplex-Pigmente.

(57) Pigmente, die zur Färbung von Kunststoffen, Anstrichfarben und Drucktinten verwendet werden können, haben die Strukturformel

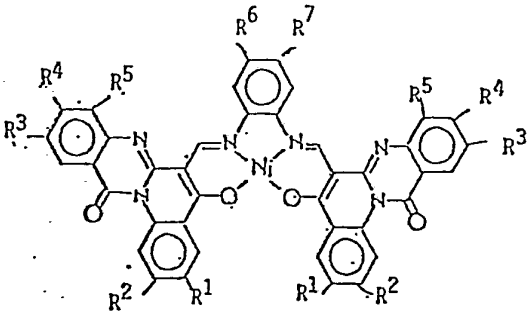


(I)

worin unabhängig voneinander R^1, R^3 und R^7 Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Niederalkyl und R^2, R^4, R^5 und R^6 Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

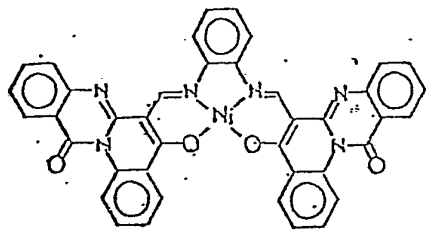
PATENTANSPRÜCHE

1. Nickelkomplex der Strukturformel



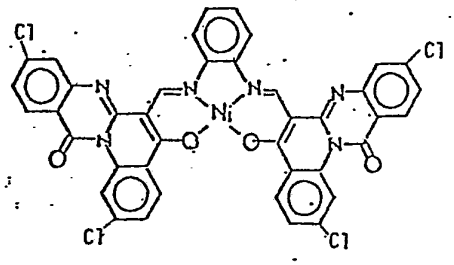
worin R^1, R^3 und R^7 jeweils Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Niederalkyl und R^2, R^4, R^5 und R^6 Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

2. Komplex nach Anspruch 1 der Strukturformel



(II)

3. Komplex nach Anspruch 1 der Strukturformel



(IV)

4. Komplex nach Anspruch 1, worin R^2, R^3 und R^5 für Chlor und R^1, R^4, R^6 und R^7 für Wasserstoff stehen.

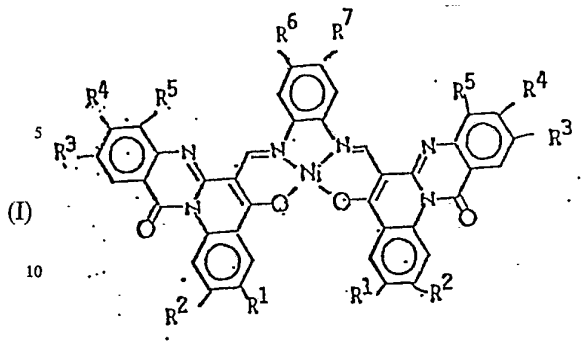
5. Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^2, R^4, R^6 und R^7 für Chlor und R^1, R^3 und R^5 für Wasserstoff stehen.

6. Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^5 für Brom, R^2 für Chlor und R^1, R^4, R^6 und R^7 für Wasserstoff stehen.

7. Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^4 Methyl und R^2, R^3, R^5, R^6 und R^7 Wasserstoff bedeuten.

8. Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 bis R^6 für Wasserstoff und R^7 für Nitro stehen.

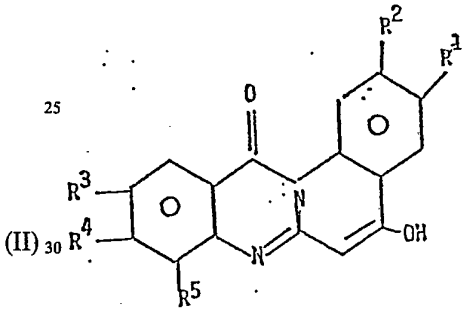
9. Verfahren zur Herstellung von Nickelkomplexen der Strukturformel



(I)

worin R^1, R^3 und R^7 Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Niederalkyl und R^2, R^4, R^5 und R^6 jeweils Wasserstoff oder Halogen darstellen, dadurch gekennzeichnet dass man

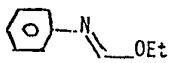
a) ein N-(2-Carboxyphenyl)-2-methyl-4-chinazolon mit N-Methylpyrrolidon und Essigsäureanhydrid unter Bildung eines 3-Hydroxy-8-oxochinazolo[3,2-a]chinolins der Strukturformel



(V)

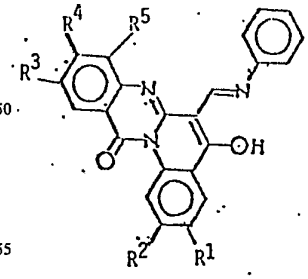
erhitzt,

b) das Produkt der Stufe (a) mit N-Phenylformimidsäureethylester der Strukturformel



(VI)

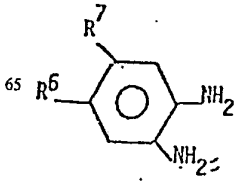
in Anwesenheit eines sauren Katalysators unter Bildung eines Phenylazomethins der Strukturformel



(III)

erhitzt und

c) dieses Phenylazomethin mit einem Diaminobenzol der Strukturformel



(VII)

und einem wasserlöslichen Nickelsalz in einem inerten Lösungsmittel unter Bildung des Nickelkomplexes umsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (a) verwendete N-(2-Carboxyphenyl)-2-methyl-4-chinazolon das Reaktionsprodukt einer Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (c) verwendete Nickelsalz Nickelnitrat·6 H_2O ist.

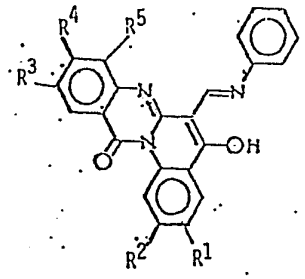
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (c) verwendete Nickelsalz Nickelacetat · 4 H_2O ist.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (a) gebildete Produkt 3-Hydroxy-6,11-dichlor-8-oxochinazolo[3,2-a]chinolin ist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (b) das Erzeugnis der Stufe (a) mit N-Phenylformimidsäureethylester erhitzt.

15. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (b) erhaltene Erzeugnis in Stufe (c) mit 1,2-Diaminobenzol erhitzt wird.

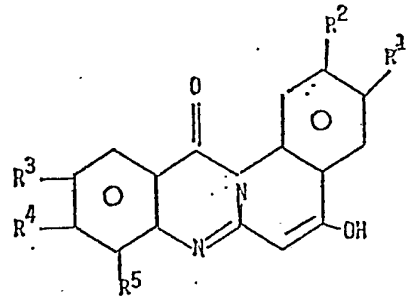
16. Penylazomethin der Strukturformel



(III)

worin R^1 bis R^5 die bereits genannten Bedeutungen haben, als Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 9.

17. 3-Hydroxy-8-oxochinazolo [3,2-a]chinolin der Formel



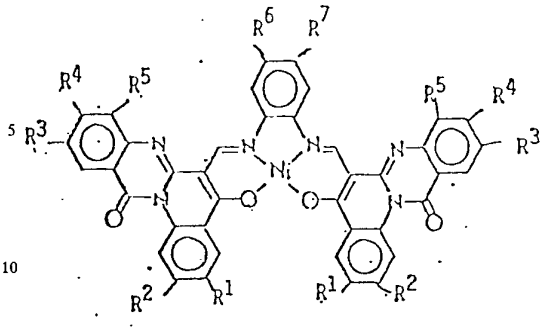
(V)

worin R^1 bis R^5 die bereits genannten Bedeutungen haben, als Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 9.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Metallkomplexpigmente, nämlich auf Nickelkomplexpigmente von Bis-Azomethinen, und auf ein Verfahren zu deren Herstellung.

Es wurde gefunden, dass 1:1-Nickelkomplexpigmente von Bis-Azomethinen als Farbstoffe für Kunststoffe, Lacke und Drucktinten in gelben bis orangenfarbenen Nuancen verwendet werden können und überragende Echtheitseigenschaften aufweisen.

Die neuen, erfindungsgemässen Pigmente sind Nickelkomplexe von 1,2-Phenylen-bis-(2-azomethinyl-3-hydroxy-8-oxochinazolo[3,2-a]chinolinen und besitzen die Strukturformel



(I)

worin R^1, R^3 und R^7 für Wasserstoff, Halogen (insbesondere Chlor oder Brom), Nitro oder Niederalkyl, insbesondere für Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl stehen; R^2, R^4, R^5 und R^6 bedeuten Wasserstoff oder Halogen. Die Bedeutungen der einzelnen Substituenten sind voneinander unabhängig.

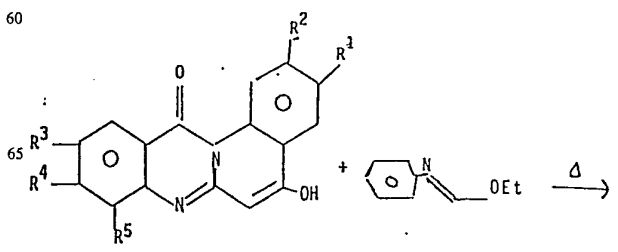
Während die Färbung sämtlicher Nickelkomplexe orange oder gelb ist, hängt die jeweilige Nuance des Pigments von der Anzahl und Art der Substituenten und deren Stellung an den Ringen des Komplexes ab.

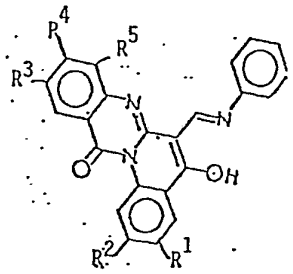
Im allgemeinen sind halogen- oder alkylsubstituierte Pigmente rötlicher als der unsubstituierte Komplex. Die chlorsubstituierten Produkte sind üblicherweise stärkere und reinere Pigmente als die entsprechenden methylsubstituierten Verbindungen. Mit steigendem Chlorgehalt werden die Pigmente rötlicher. Die bromsubstituierten Komplexe sind im allgemeinen rötlicher als die entsprechenden chlorsubstituierten Verbindungen. Wenn ein einziges Chloratom in die Diaminobrücke der Tetrabromkomplexe eingeführt wird, so wird seine Nuance rötlicher; führt man zwei Chloratome in die Diaminobrücke ein, so erhält man ein kastanienfarbenes Pigment. Diejenigen Komplexe, in denen R^3 für Nitro steht, sind im allgemeinen brauner als diejenigen, in denen der Substituent in dieser Stellung ein Chloratom ist. Wenn R^6 die Nitrogruppe bedeutet, so ist der Komplex beträchtlich rötlicher als der unsubstituierte Komplex, in dem R^6 für H steht.

Die erfindungsgemässen Nickelkomplex-Pigmente können nach einem mehrstufigen Verfahren hergestellt werden, bei dem man ein N-(2-Carboxyphenyl)-2-methyl-4-chinazolon mit N-Methylpyrrolidon und Essigsäureanhydrid umsetzt und ein 3-Hydroxy-8-oxochinazolo[3,2-a]chinolin erhält, welches anschliessend mit N-Phenylformimidsäureethylester zum Phenylazomethin umgesetzt wird. Dieses Phenylazomethin wird dann mit einem Diaminobenzol und einem wasserlöslichen Nickelsalz in einem inerten Lösungsmittel zum Nickelkomplex umgesetzt.

Die Bildung des Phenylazomethins und des Nickelkomplexes ist in den folgenden Gleichungen dargestellt:

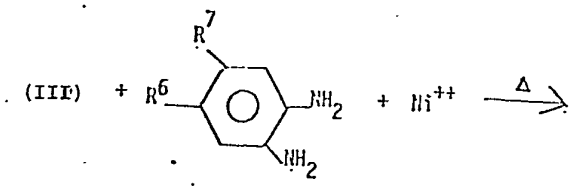
Gleichung 1

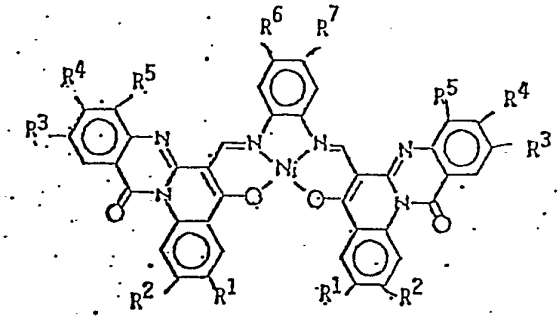




(III)

Gleichung 2





(I)

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten N-(2-Carboxyphenyl)-2- methyl-4-chinazolone erhält man aus Anthranilsäure oder einer substituierten Anthranilsäure nach bekannten Arbeitsweisen. Unter den substituierten Anthranilsäuren, die eingesetzt werden können, seien 5-Chloranthranilsäure, 6-Chloranthranilsäure, 4,6-Dichloranthranilsäure, 5-Bromanthranilsäure, 5-Methylanthranilsäure und ähnliche sowie deren Gemische genannt.

Das N-(2-Carboxyphenyl)-2- methyl-4-chinazolon wird dann mit Essigsäureanhydrid und N-Methylpyrrolidon oder einem Lösungsmittel wie N,N-dimethylacetamid oder N,N-Dimethylformamid bei der Rückflusstemperatur des Gemisches zum 3-Hydroxy-8- oxochinazolo[3,2-a]chinolin umgesetzt, welches man dann aus dem Reaktionsgemisch gewinnt und an der Luft trocknet.

Diese Verbindung wird dann zu einem Reaktionsgemisch gegeben, welches man durch Erwärmen von Anilin mit Triethylorthoformiat und einem saurem Katalysator, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, in N,N-Dimethylacetamid bei Rückflusstemperatur erhält, bis das gesamte als Nebenprodukt entstandene Ethanol abdestilliert ist. Das so erhaltene Gemisch wird dann auf Rückflusstemperatur erwärmt, damit sich ein Phenylazomethin bildet.

Gleichzeitige Zugabe von 1,2-Diaminobenzol oder substituiertem 1,2-Diaminobenzol, beispielsweise 1,2-Diamino-4-brombenzol, 1,2-Diamino- 4-nitrobenzol oder 1,2-Diamino- 4,5-dichlorbenzol, eines wasserlöslichen Nickelsalzes und eines inerten Lösungsmittels zum Gemisch, was am Rückfluss kocht, führt zur unmittelbaren Ausfällung eines gefärbten Produktes. Diese Substanz wird gesammelt, mit einem heissen Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid und dann nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen sowie getrocknet. Die 1:1-Nickelkomplexe, die man erhält, können beispielsweise durch Vermahlen in Gegenwart von Aceton formiert und konditioniert werden und dienen dann zur Einfärbung von Polyethylen, Polyvinylchlorid und anderen thermoplastischen Harzen, Anstrichstoffen und Drucktinten. Diese gefärbten Produkte zeigen eine sehr gute Lichtechtheit, thermische Stabilität und Migrationsfestigkeit.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

(A) Die Herstellung von 3-hydroxy-8- oxochinazolo-[3,2-a]chinolin

Zu einer Lösung von 50 ml (0,45 mol) Essigsäureanhydrid und 60 ml N-Methylpyrrolidon von 120°–130 °C wurden unter Rühren 28 g (0,1 mol) feingepulvertes N-(2-Carboxyphenyl)- 2-methyl- 4-chinazolon gegeben, welches man aus Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid nach üblichen Arbeitsweisen erhalten hatte. Die gebildete Lösung wurde 5 Stunden lang auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde lang auf Rückflusstemperatur erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wurde mit Aceton gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 18,4 g (70,2% d.Th.) eines beigefarbenen Feststoffes, der bei 301 °C schmolz. Die Struktur der Substanz wurde durch Analyse bestätigt.

(B) Herstellung des Nickels(2)-Komplexes des 1,2-Phenylen-bis- (2-azomethinyl-3-hydroxy- 8-oxochinazolo[3,2-a]chinolin)

Zu einer gerührten Lösung von 14,8 ml (0,089 mol Triethylorthoformiat und 0,2 g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml N,N-Dimethylacetamid, welche auf 100°–120 °C erwärmt worden war, wurden 8,1 ml (0,089 mol) Anilin im Verlaufe von 10 Minuten gegeben. Nach Abdestillieren des Nebenproduktes Ethanol wurde die Lösung eine Stunde lang am Rückfluss gehalten. Dann wurden 15,5 g (0,059 mol) des Produktes des Teiles (A) im Veralufe von 10 Minuten zur Lösung gegeben und die erhaltene Lösung eine Stunde lang am Rückfluss gekocht.

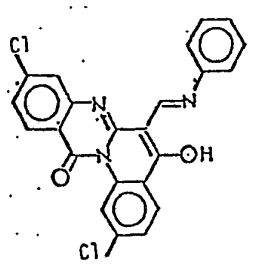
Gleichzeitige Zugabe von 6,5 g (0,06 mol) 1,2-Diaminobenzol, 8,6 g (0,03 mol) Nickelnitrat · 6 H_2O und 4,9 g (0,06 mol) Natriumacetat zur Lösung, die sich am Rückfluss befand, ergab die sofortige Ausfällung eines rötlich gelben Festkörpers. Die übrige Suspension wurde eine Stunde lang auf Rückflusstemperatur erhitzt und dann heiss filtriert. Der Filterrückstand wurde gründlich mit Dimethylacetamid und dann nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen und schliesslich getrocknet. Man erhielt 13,3 g (58% d.Th.) des Nickel(2)-Komplexes in Form eines rötlich-gelben Festkörpers mit einem Molekulargewicht von 708,7, der gemäss Mikroanalyse 67,83% C, 3,23% H, 11,84% N und 8,08 Ni enthielt (berechnete Werte: 67,73% C, 3,10% H, 11,85% N und 8,28% Ni).

(C) Zu 100 g gekörntem Polyethylen wurden 0,2 g des Pigmentes des Teiles (B) gegeben. Im Spritzgussverfahren wurden aus diesem Gemisch bei 280°–300 °C pigmentierte Schnitzel hergestellt. Die rötlich lohfarbenen Schnitzel besassen sehr gute Lichtechtheit und Migrationsechtheit.

Beispiel 2

Herstellung des Nickel(2)-Komplexes aus 1,2-Phenylen-bis-(2-azomethinyl-3-hydroxy-6,11-dichlor-8- oxychinazolo-[3,2-a]chinolin

Zu einer gerührten Lösung von 34,9 ml (0,21 mol) Triethylorthoformiat und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure in 60 ml 1,2-Dichlorbenzol, die auf 100°–120 °C erwärmt worden war, gab man unter Rühren 19,1 ml (0,21 mol) Anilin im Verlauf von 10 Minuten. Nach Abdestillieren des Nebenproduktes Ethanol wurde die Lösung eine Stunde lang am Rückfluss gekocht. Dann wurden 45,2 g (0,137 mol) feingepulvertes 3-Hydroxy-6,11-dichlor-8-oxochinazolo [3,2-a]chinolin im Verlauf von 15 Minuten zur Lösung gegeben; das erhaltene Gemisch wurd zwei Stunden lang auf Rückflusstemperatur erwärmt und dann abgekühlt.Das Gemisch wurde filtriert und das gesammelte feste Produkt gründlich gewaschen und zwar zunächst mit Toluol und dann mit Ligroin (60°–90 °C), und schliesslich an der Luft getrocknet. Man erhielt 47 g (79% d.Th.) eines hellgelben Phenylazomethins mit einem Schmelzpunkt von 270°–273 °C und der Strukturformel

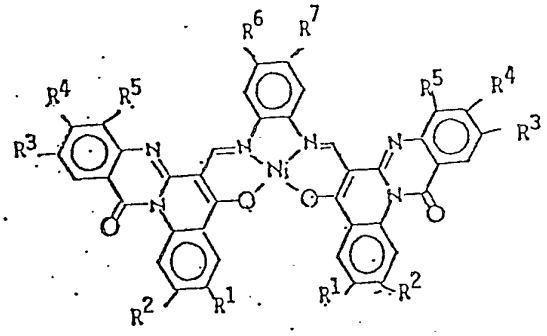


Bei Zugabe einer Aufschlämmung von 6,6 g (0,06 mol) 1,2-Diaminobenzol und 15 g (0,06 mol) Nickelacetat · 4 H_2O in 100 ml Dimethylformamid zu einer stark gerührten Mischung aus 47 g (0,11 mol) des Phenylazomethins in 1300 ml Dimethylformamid bei Rückflusstemperatur bildete sich sofort eine orangerote Fällung. Nach zweistündigem Erhitzen auf Rückflusstemperatur wurde das Reaktionsgemisch heiss filtriert. Der Filterrückstand wurde gründlich mit heissem Dimethylformamid und dann mit Wasser und Aceton gewaschen und schliesslich getrocknet. Man erhielt 45,8 g (92% d.Th.) des orangeroten Nickel(2)-Komplexes des 1,2-Phenylen-bis- (2-azomethinyl-3-hydroxy-6,11 - dichlor-8-oxochinazolo-[3,2-a]chinolins) mit einem Molekulargewicht von 846,7, welches gemäss Mikroanalyse 56,56% C, 2,48% H, 16,56% Cl, 9,87% N und 7,10% Ni enthielt (berechnete Werte: 56,69% C, 2,13% H, 16,77% Cl, 9,92% N und 6,93% Ni).

Das Produkt wurde durch Vermahlen in einer Kugelmühle in einer ein thermoplastisches Acrylharz enthaltenden Lackfarbe dispergiert. Ein Teil der Farbe wurde mit ausreichend Titandioxid gestreckt, bis man ein Verhältnis von Farbstoffen zu Weisspigment von 5 zu 95 erhalten hatte,und die beiden Farben wurden dann auf haftgrundversehene Aluminiumplatten gesprüht. In jedem Falle erhielt man eine orangefarbene Deckschicht mit sehr guter Echtheit gegenüber Ausbluten, Licht und atmosphärischen Einflüssen.

Beispiele 3–23

Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1 und mit den geeigneten 3-Hydroxy-8-oxochinazolo[3,2-a]chinolinen, N-Phenylformimidsäure-ethylestern und Diaminobenzolen erhielt man eine Anzahl von Nickelkomplexen. Die Struktur dieser Pigmente und ihre Farben sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:



Tabelle

Beispiel Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	Farbe
3	H	Cl	H	Cl	H	H	H	orange
4	Cl	H	H	Cl	H	H	H	orange
5	Cl	H	Cl	H	H	H	H	orange
6	H	Cl	Cl	H	H	H	H	orange
7	H	Cl	H	H	H	H	H	rotgelb
8	Cl	H	H	H	H	H	H	gelborange
9	H	H	Cl	H	H	H	H	gelborange
10	H	Cl	Cl	H	Cl	H	H	rotorange
11	H	Cl	Br	H	Br	H	H	rotgelb
12	CH_3	H	H	H	H	H	H	gelborange
13	H	H	CH_3	H	H	H	H	gelborange
14	CH_3	H	CH_3	H	H	H	H	gelborange
15	H	Cl	H	Cl	H	Cl	Cl	rotorange
16	H	H	H	H	H	Cl	H	gelborange
17	H	H	NO_2	H	H	H	H	bräunlich-orange
18	H	H	H	H	H	H	NO_2	rotorange
19	Br	H	Br	H	H	H	H	rotorange
20	Br	H	Br	H	H	Cl	H	rotorange
21	Br	H	Br	H	H	Cl	Cl	kastanienbraun
22	H	H	Br	H	H	H	H	orange
23	H	H	Br	H	H	Cl	H	rotorange