



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B
C 08 K

57/10
5/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

11

644 145

21 Gesuchsnummer: 4097/79

73 Inhaber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 02.05.1979

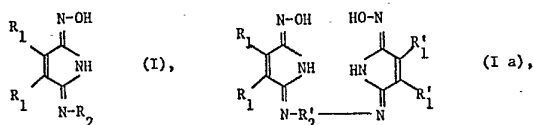
24 Patent erteilt: 13.07.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 13.07.1984

72 Erfinder:
Dr. Peter Bitterli, Reinach BL

54 Metallkomplexe von Oximinoverbindungen und ihre Verwendung als Pigmente.

57 2:1-Übergangsmetall-Komplexe von Verbindungen der Formel I, bzw. 1:1-Komplexe von Verbindungen der Formel I a



worin die beiden R_1 Wasserstoff oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder mehrkernigen Ringsystems aromatischen Charakters notwendigen Atomgruppen, die beiden R_1 eine der Bedeutungen von R_1 ,

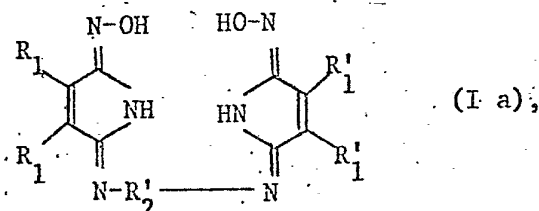
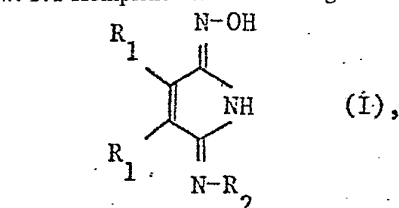
R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder zweikernigen Rest aromatischen Charakters und

R_2' einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden Phenyl- oder Naphthylrest

bedeuten, ihre Herstellung und Verwendung als Pigmentfarbstoffe.

PATENTANSPRÜCHE

1. 2:1-Metallkomplexe von Oximinoverbindungen der Formel I, bzw. 1:1-Komplexe von Verbindungen der Formel Ia



wobei in den Formeln I und Ia die beiden

R_1 Wasserstoff oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder mehrkernigen Ring-systems aromatischen Charakters notwendigen Atomgruppen, die beiden

R'_1 eine der Bedeutungen von R_1 ,

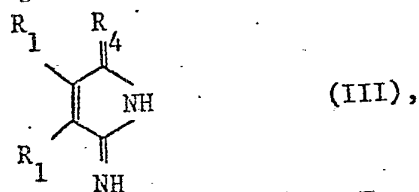
R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder zweikernigen Rest aromatischen Charakters,

R'_2 einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden Phenyl- oder Naphthylrest, die beiden

R_3 je eine der Bedeutungen von R_2 oder zusammen eine der Bedeutungen von R'_2 und

Me ein zweiwertiges Übergangsmetallatom bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei Mol einer Verbindung der Formel III



worin $R_4 = \text{NH}$ oder $(\text{O}-\text{C}_{1-4}\text{-Alkyl})_2$ bedeutet, mit zwei Mol eines Amins der Formel IV



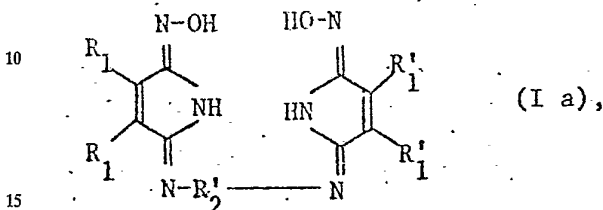
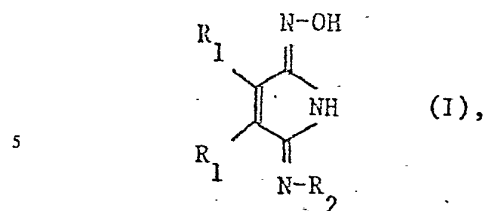
oder einem Mol eines Diamins der Formel IVa



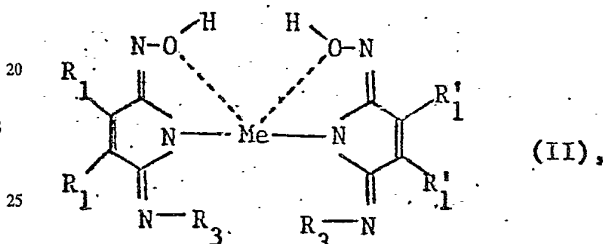
kondensiert, die erhaltene(n) Verbindung(en) mit zwei Mol Hydroxylammoniumsalz zu Verbindungen der Formel I, bzw. Ia kondensiert und diese mit einem Mol eines Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetallatoms metallisiert.

3. Die Verwendung der Verbindungen gemäss Anspruch 1 als Pigmente, zum Färben von Kunststoffmassen.

Es wurde gefunden, dass sich die 2:1-Metallkomplexe von Oximinoverbindungen der Formel I, bzw. 1:1-Komplexe von Verbindungen der Formel Ia



die vermutlich der Formel II entsprechen



sehr gut als Pigmente, insbesondere zum Färben von Kunststoffmassen, eignen.

In den Formeln I, Ia und II und den folgenden Formeln bedeuten die beiden

R_1 Wasserstoff oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder mehrkernigen Ring-systems aromatischen Charakters notwendigen Atomgruppen, die beiden

R'_1 eine der Bedeutungen von R_1 ,

R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden ein- oder zweikernigen Rest aromatischen Charakters,

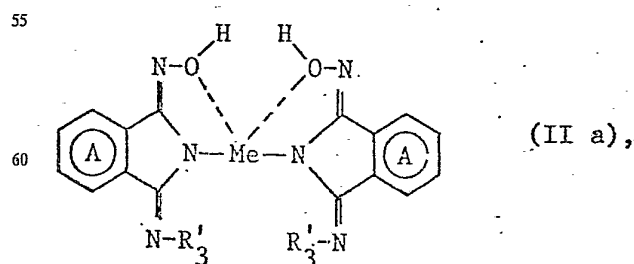
R'_2 einen gegebenenfalls in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten tragenden Phenyl- oder Naphthylrest, die beiden

R_3 je eine der Bedeutungen von R_2 oder zusammen eine der Bedeutungen von R'_2 und

Me ein zweiwertiges Übergangsmetallatom bedeuten.

Geeignete, in der Chemie der Pigmentfarbstoffe übliche Substituenten sind z. B. in der schweiz. Patentschrift 543.570 angegeben.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der vermutlichen Formel IIa



worin die beiden

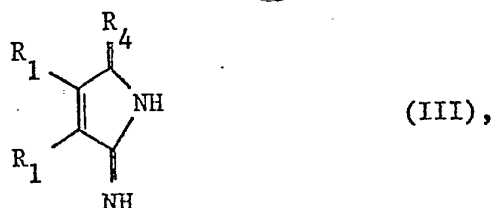
R'_3 Wasserstoff oder gegebenenfalls bis zu drei Substituenten, darunter bis zu drei Chlor, Brom oder Methyl, bis zu zwei Methoxy, Äthoxy und/oder ein Trifluormethyl, Benzoyl-

amino, N-Phthalimido oder Phenylaminocarbonyl tragendes Phenyl oder die beiden

R₃ zusammen 1,3- oder 1,4-Phenylen oder 1,4-Naphthylen und Me Cobalt, Nickel, Kupfer oder Zink bedeuten und die Kerne A 1, 2, 3 oder 4 Chlor- oder Bromatome oder eine Nitrogruppe tragen können.

Besonders bevorzugt sind die Pigmente der Formel IIa, worin R'₃ Wasserstoff oder wie oben angegebenes 4-Acylaminophenyl, insbesondere Wasserstoff und Me Nickel bedeuten und die mit A bezeichneten Kerne unsubstituiert oder durch je ein bis vier Chloratome substituiert sind.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, dass man zwei Mol einer Verbindung der Formel III



worin R₄ = NH oder = (O-C₁₋₄-Alkyl)₂ bedeutet, mit zwei Mol eines Amins der Formel IV



oder einem Mol eines Diamins der Formel IVa



kondensiert, die erhaltene(n) Verbindung(en) mit zwei Mol Hydroxylammoniumsalz zu Verbindungen der Formel I, bzw. Ia kondensiert und diese mit einem Mol eines Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetallatoms metallisiert.

Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (In Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre gute Licht- und Witterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackierung- und Lösungsmittlechtheit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z. B. Flokulationsechtheit, Kristallisierbarkeit, Dispergierechtheit und Deckkraft aus.

Durch eine Nachbehandlung der Rohpigmente in organischen Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen, z. B. 110°–200° C, können die Pigmenteigenschaften oft weiter verbessert werden. Als organische Lösungsmittel (in denen die Pigmente selbst aber nicht gelöst werden) kommen z. B. Chlorbenzol (Gemisch), Nitrobenzol, Dimethylformamid, Eisessig, Äthylenglykol oder Chinolin in Betracht.

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

Beispiel 1

29 Teile 1,3-Diimino-isoindolin werden in 100 Teilen Dimethylformamid gelöst und mit 14 Teilen Hydroxylammoniumchlorid

29 Teile 1,3-Diimino-isoindolin werden in 100 Teilen Dimethylformamid gelöst und mit 14 Teilen Hydroxylammoniumchlorid eine Stunde bei 80° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 500 Teile Eiswasser ausgetragen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser salzfrei gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 22 Teile 1-Oximino-3-imino-isoindolin als schwach gelbe Kristalle vom Smp. 210–214° (unter Zersetzung).

Zur Komplexbildung werden 11,3 Teile 1-Oximino-3-imino-isoindolin in 200 Teilen Dimethylformamid bei 80° gelöst. Man gibt nun nacheinander 7 Teile wasserfreies Natriumacetat und 35 Teile einer 2-normalen wässrigen Nickelchloridlösung zu. Der orange gefärbte Komplex bildet sich sofort; nach einstündigem Rühren bei 80° wird der Farbstoff abgesaugt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Pigment gibt in Kunststoffen und Lacken braunorange Färbungen von sehr guter Migrier- und Überlackierechtheit sowie hervorragender Lichtechtheit.

Beispiel 2

28,3 Teile 1,3-Diimino-4,5,6,7-tetrachlor-isoindolin werden mit 8,5 Teilen Hydroxylammoniumsulfat in 150 Teilen Dimethylformamid eine Stunde bei 80° gerührt. Das ausgeschiedene Produkt kann nach dem Erkalten abgesaugt und mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen werden. Man erhält so reines 1-Oximino-3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolin in Form von fast farblosen Kristallen, die sich bei ca. 300° dunkel färben, ohne zu schmelzen.

Für die Farbstoffbildung ist es indessen nicht nötig, die Zwischenstufe zu isolieren. Die nach obigen Angaben erhaltene konzentrierte Suspension von 1-Oximino-3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolin wird mit 100 Teilen Dimethylformamid versetzt und mit 10 Teilen wasserfreiem Natriumacetat sowie einer Lösung von 13 Teilen Nickelchlorid (NiCl₂·6H₂O) in 30 Teilen Wasser versetzt. Der Farbstoff bildet sich sofort; nach einstündigem Rühren bei 80° wird er abgesaugt und mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen. Man erhält so 32 Teile eines bordeaux-roten Pigmentes der Bruttoformel C₁₆H₄Cl₈N₆O₂Ni. Es eignet sich hervorragend zum Färben von Kunststoffen und Lacken und zeichnet sich durch sehr gute Licht-, Hitze-, Migrier- und Überlackierechtheit aus.

Beispiel 3

44 Teile 1-Imino-3,3-diäthoxy-isoindolin werden mit 33 Teilen 2,5-Dichloranilin und 2 Teilen Eisessig in 200 Teilen Methanol 5 Stunden bei 65° am Rückflusskühler gerührt. Das ausgeschiedene, schwefelgelbe 1-Imino-3-(2', 5'-dichlorphenylimino)-isoindolin wird bei Raumtemperatur abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet.

29 Teile dieses Zwischenproduktes werden mit 7 Teilen Hydroxylammoniumchlorid in 150 Teilen Dimethylformamid 3 Stunden bei 80° gerührt. Nach Austragen auf 300 Teile Eiswasser wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit kaltem Wasser salzfrei gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Das so erhaltene 1-Oximino-3-(2', 5'-dichlorphenylimino)-isoindolin bildet schwach gelbe Kristalle, die bei 233–238° unter Gasentwicklung schmelzen.

15,3 Teile 1-Oximino-3-(2', 5'-phenylimino)-isoindolin werden in 250 Teilen Dimethylformamid bei 80° aufgerührt. Nach Zugabe von 13 Teilen Nickelacetat entsteht sofort der rote Komplex. Nach einstündigem Rühren bei 80° lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert den Farbstoff und wäscht ihn mit Wasser salzfrei. Man erhält so 14 Teile eines Pigmentes, das Kunststoffe und Lacke in roten Tönen anfärbt und sehr gute Migrations-, Überlackier- und Lichtechtheit aufweist.

In der nachfolgenden Tabelle sind weitere, gemäss den Beispielen 1–3 hergestellte 2:1-Metallkomplexe angegeben.

Beispiel	Ligand	Komplex-Metall	Nuance in Polyvinylchlorid
4		Ni	scharlach
5		Ni	rot
6		Ni	rot
7		Ni	scharlach
8		Ni	rot
9		Ni	braunviolett
10		Cu	gelbbraun
11	do.	Co	gelbbraun
12		Co	gelbbraun
13	do.	Zn	gelb
14		Ni	orange
15		Ni	rot

Anwendungsbeispiele

Zu einer Basismischung aus 63 Teilen Polyvinylchlorid-Emulsion, 32 Teilen Dioctylphthalat, 3 Teilen handelsüblichem Epoxyweichmacher, 1,5 Teilen Stabilisator (Barium-Cadmium-Stearat-Gemisch, ebenfalls handelsüblich) und 0,5 Teilen eines Chelators (handelsüblich) werden 0,5 Teile des Pigments gemäss

Beispiel 2 und 5 Teile Titandioxidpigment gegeben und innig miteinander vermischt.

Die Mischung wird in einem auf 160°C geheizten Mischwalzwerk mit Friktionsrollen (die eine Walze mit 20, die andere mit 25 Umdrehungen in der Minute) zur besseren Pigmentverteilung während 8 Minuten gewalzt und hierauf die erhaltene Folie von 0,3 mm, die eine blautichig-rote Nuance aufweist, abgezogen.