

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①1 CH 668 976 A5

⑤1 Int. Cl.4: C 09 B 25/00
C 09 B 57/04
C 09 D 11/02
C 08 J 3/20

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 2842/86

②2 Anmeldungsdatum: 16.07.1986

③0 Priorität(en): 20.09.1985 DE 3533544
20.09.1985 DE 3533547

②4 Patent erteilt: 15.02.1989

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1989

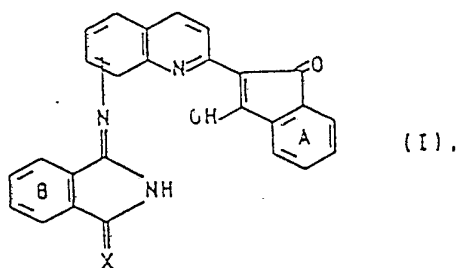
⑦3 Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

⑦2 Erfinder:
Lotsch, Wolfgang, Dr.-Chem., Beindersheim (DE)
Neumann, Peter, Dr.-Chem., Wiesloch (DE)
Kowarsch, Heinrich, Dr.-Chem., Oberderdingen
(DE)

⑦4 Vertreter:
Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich

⑤4 Chinophthalonfarbstoffe.

⑤7 Chinophthalonfarbstoffe der Formel

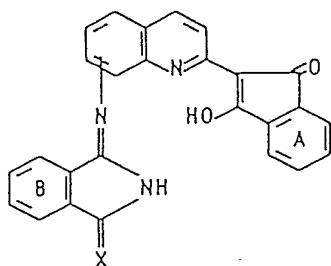


Die Farbstoffe (I) geben in Lacken, Druckfarben und Kunststoffen, insbesondere in Thermoplasten, mit klaren Farbtönen mit guten Echtheiten und gleichzeitig guter Temperaturbeständigkeit.

in der X O oder NC-C^H-R bedeuten, worin R für Cyan, Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy, 2-Chinazolonyl, 2-Chinoxalinonyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzthiazolyl steht, die Ringe A und B und das Chinolinringsystem, der Phenylrest im Phenylcarbamoyl und die an die heterocyclischen Ringe kondensierten Benzringe gegebenenfalls durch nicht löslich machende Gruppen substituiert sind.

PATENTANSPRÜCHE

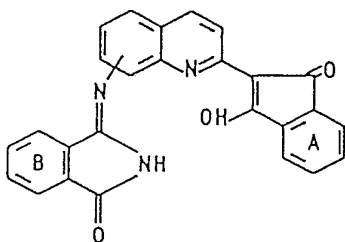
1. Chinophthalonfarbstoffe der Formel



in der X O oder NC-C-R bedeuten, worin R für Cyan, Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy, 2-Chinazolonyl, 2-Chinoxalinonyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzthiazolyl steht, die Ringe A und B und das Chinolinringsystem, der Phenylrest im Phenylcarbamoyl und die an die heterocyclischen Ringe kondensierten Benzringe gegebenenfalls durch nicht löslich machende Gruppen substituiert sind.

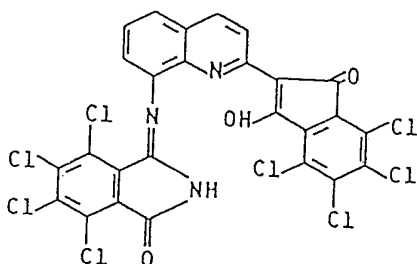
2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Chinolinring unsubstituiert ist oder in 3-Stellung eine Hydroxygruppe oder in 4-Stellung eine Methylgruppe trägt.

3. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel

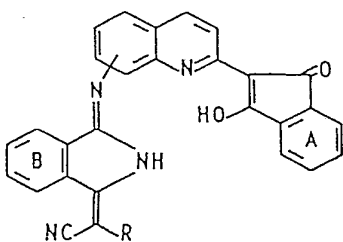


in der die Ringe A und B durch Halogenatome substituiert sind.

4. Farbstoff gemäss Anspruch 3, gekennzeichnet durch die Formel



5. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



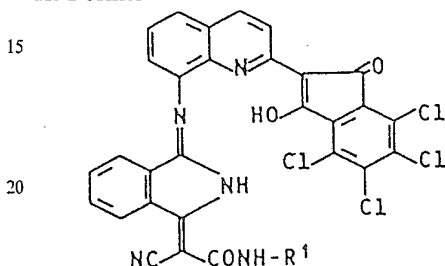
in der R für Cyan, Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy, 2-Chinazolonyl, 2-Chinoxalinonyl, 2-Benzimidazolyl oder

2

2-Benzthiazolyl steht, der Chinolinring unsubstituiert ist oder in 3-Stellung durch Hydroxy oder in 4-Stellung durch Methyl substituiert ist, der Ring B unsubstituiert und der Ring A durch 4 Chlor, Brom oder Fluoratom substituiert ist.

6. Farbstoffe gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R für Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy, Carbomethoxy, Trifluormethyl und/oder Nitro substituiertes N-Phenylcarbamoyl, 2-Chinazolonyl, 2-Benzimidazolyl, 2-Benzthiazolyl steht.

7. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



in der R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy, Carbomethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet.

8. Verwendung der Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 zum Pigmentieren von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen in der Masse

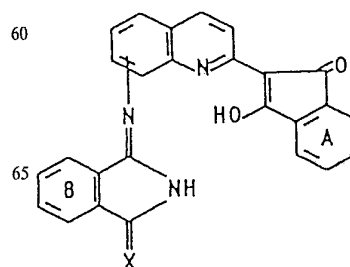
BESCHREIBUNG

Kondensationsprodukte von Chinaldinen mit Phthalsäureanhydriden (Chinophthalone) sind in grosser Zahl bekannt. Es sind gelbe Farbstoffe, die zum Färben von textilen Material und als lösliche Farbstoffe zum Färben von Thermoplasten Verwendung finden. Ebenso ist eine grosse Zahl von Kondensationsprodukten von Iminoisoindolinon mit Mono- und Diaminobenzolderivaten bekannt. Von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung sind die Kondensationsprodukte aus einem Molekül eines Phenylendiamins mit zwei Molekülen eines Tetrachloriminoisoindolinons.

Weiterhin ist eine grosse Zahl von unsymmetrischen Kondensationsprodukten aus Diiminoisoindolin mit einem Molekül einer C₁H-aciden Verbindung und einem Molekül eines aromatischen, primären Amins bekannt. Solche Verbindungen werden z.B. zum Maschefärben von Polyesterfasern in der Schmelze empfohlen (DE-OS 26 15 394).

Aufgabe der Erfindung war es, weitere Farbstoffe bereitzustellen, die in Kunststoffen reine und klare Färbungen mit guter Temperaturbeständigkeit liefern.

Diese Aufgabe wird mit den erfindungsgemässen Chinophthalonfarbstoffen (I) gelöst, welche formal sowohl den Methinchromophor der Chinophthalonfarbstoffe als auch den Azomethinchromophor und zu einem Teil ausserdem den Methinchromophor der Isoindolinfarbstoffe in einem Molekül vereint enthalten. Dementsprechend betrifft die Erfindung Chinophthalonfarbstoffe der Formel (I)



(I).

in der X O oder NC-C R bedeuten, worin R für Cyan, Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy.

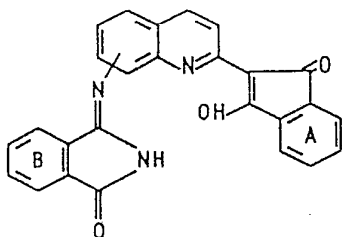
2-Chinazolinyl, 2-Chinoxalinonyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzthiazolyl steht und die Ringe A und B und das Chinolinringsystem, der Phenylrest im Phenylcarbamoyl und die an die heterocyclischen Ringe kondensierten Benzringe gegebenenfalls durch nicht löslich machende Gruppen substituiert sind.

Die Farbstoffe (I) sind wertvolle Farbstoffe, die sich durch klare Farbtöne und gute Echtheiten auszeichnen, wobei eine gute Temperaturbeständigkeit in thermoplastischen Kunststoffen besonders hervorzuheben ist.

Als nicht löslich machende Substituenten kommen an den Ringen A und B, dem Chinolinsystem, dem Phenylrest im N-Phenylcarbamoyl und oder an den mit den heterocyclischen Ringen kondensierten Benzolringen z.B. C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, Nitro, Hydroxy und oder Trifluormethyl in Betracht. Dabei ist die Zahl der Substituenten ausser von den Substituenten selbst von den Ringsystemen abhängig, welche die Substituenten tragen. So können die Ringe A und B jeweils bis zu 4 Halogen oder 1 oder 2 der anderen Substituenten tragen; Das Chinolinsystem kann bis zu 2-fach substituiert sein.

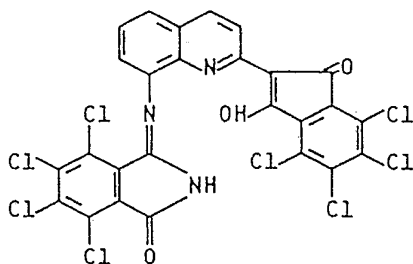
Von den Verbindungen der Formel (I) sind solche bevorzugt, bei denen der Chinolinring entweder unsubstituiert ist oder in 3-Stellung durch Hydroxy oder in 4-Stellung durch Methyl substituiert ist.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (Ia)



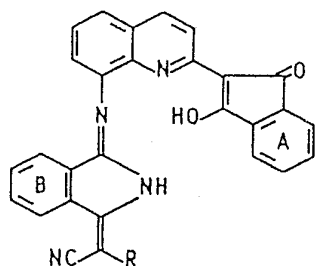
bei denen die Ringe A und B durch jeweils 4 Halogenatome, insbesondere durch jeweils 4 Chloratome substituiert sind.

Von diesen ist der Farbstoff der Formel (IIa)



besonders bevorzugt.

Weiterhin sind Farbstoffe der Formel (Ib)

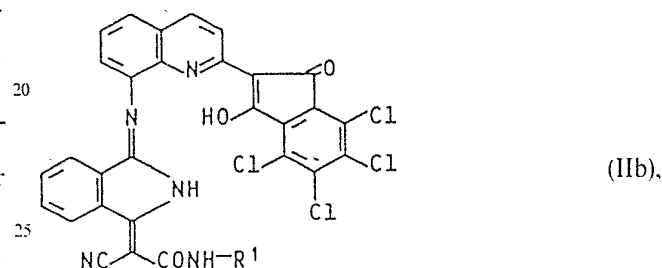


bevorzugt, in der R für Cyan, Carbamoyl, N-C₁- bis

C₄-Alkylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy, 2-Chinazolinyl, 2-Chinoxalinonyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzthiazolyl steht und der Chinolinring unsubstituiert ist oder in 3-Stellung durch Hydroxy oder in 4-Stellung durch Methyl substituiert ist, der Ring B unsubstituiert und der Ring A durch vier Halogenatome substituiert ist. Als Halogen kommen hierbei Fluor, Chlor und Brom in Betracht.

Von den letztgenannten Farbstoffen (Ib) sind solche besonders bevorzugt, bei denen R für Carbamoyl, N-C₁- bis C₄-Alkylcarbamoyl, gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy, Carbomethoxy, Trifluormethyl und, oder Nitro substituiertes N-Phenylcarbamoyl, 2-Chinazolinyl, 2-Benzimidazolyl oder 2-Benzthiazolyl steht.

Von den Farbstoffen (Ib) sind Farbstoffe der Formel (IIb)



in der R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy, Carbomethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeutet.

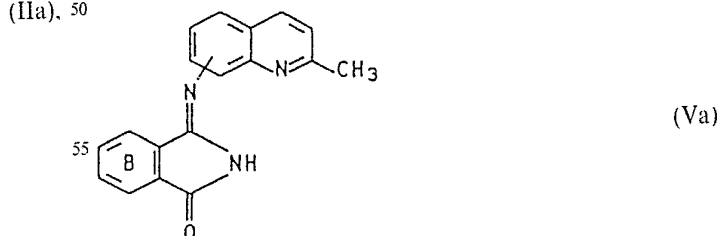
Die Herstellung der Farbstoffe (I) mit X = O kann in der Weise erfolgen dass in einer ersten Stufe ein 3-Iminoisoindolinon-1 der Formel (IIIa)



mit einem Aminochinaldin der Formel (IV)



im Verhältnis 1:1 Mol unter Abspaltung von Ammoniak zum N-Chinaldinyliminoisoindolinon der Formel (Va)



kondensiert wird. (Va) wird dann in einer zweiten Stufe mit einem Molekül eines Phthalsäureanhydrids der Formel (VI)

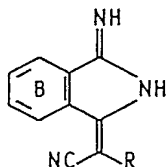


unter Abspaltung von Wasser zum Farbstoff der Formel (I) kondensiert.

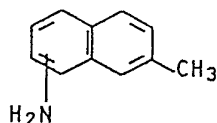
Die Ringe A und B und das Chinolinsystem können in der oben angegebenen Weise substituiert sein.

Die Herstellung der neuen Farbstoffe (I) mit

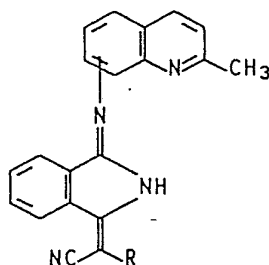
$X = \text{N}-\overset{\text{II}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{R}$ kann in der Weise erfolgen, dass in einer ersten Stufe die 1-[Cyanmethylen]-3-iminoisoindolin-Verbindung (IIIb)



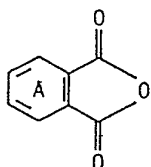
mit einem Molekül eines Amino-chinaldins (IV)



unter Abspaltung von Ammoniak zum Isoindolinfarbstoff (Vb)



kondensiert wird. Dieser wird dann in einer zweiten Stufe mit einem Molekül eines Phthalsäureanhydrids der Formel (VI)



unter Abspaltung von Wasser zum Farbstoff der Formel (I) kondensiert.

In den Formeln (IIb) und Vb) hat R die oben angegebene Bedeutung. Die Ringe A und B, das Chinaldinsystem, der Phenylrest in R und/oder die Benzringe in R können wie oben angegeben substituiert sein.

Die Umsetzung der Iminoisoindolinone (IIIa) bzw. der 1-[Cyanmethylen]-3-iminoisoindolin-Verbindungen (IIIb) mit den Aminochinaldinen (IV) erfolgt in an sich bekannter Weise in wasserfreien Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur. In der Regel genügen Temperaturen zwischen 50 °C und 130 °C. Als Lösungsmittel können z.B. niedere aliphatische Karbonsäuren wie Essigsäure verwendet werden.

Die Isoindolinfarbstoffe (Va) bzw. (Vb) werden vorteilhafterweise isoliert, z.B. durch Filtrieren, bevor sie in der zweiten Stufe mit den Phthalsäureanhydriden in an und für sich bekannter Weise in hochsiedenden Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 130 °C und 220 °C kondensiert werden. Als Lösungsmittel kommen für diese Stufe z.B. die Chlorbenzole und Nitrobenzole in Frage.

Die Menge an Lösungsmittel ist bei beiden Reaktionsschritten nicht kritisch und richtet sich danach, dass das Reaktionsgemisch durchmischbar ist. Die Farbstoffe der Formel (I) fallen in einer Form an, in der sie direkt zum Färben von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen verwendet werden können. Vorteilhafterweise wird man die bei der Synthese erhaltenen Farbstoffe jedoch nach an sich bekannten Formierungsverfahren in für ihre Anwendung optimierte Pigmentformen überführen.

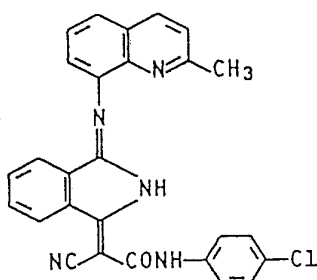
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

(IIIb)

Beispiel 1

a) 16 Teile 8-Aminochinaldin und 33 Teile 1-[Cyan-N-4-chlorphenylcarbamoylmethylen]-3-iminoisoindolin werden in 500 Teilen Eisessig fünf Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 40 Teile des Isoindolinfarbstoffes der Formel (VII)

(IV)



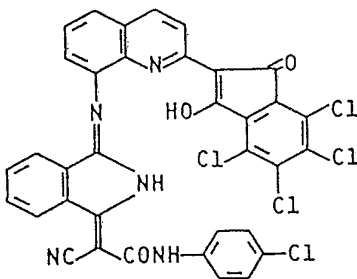
(VII)

(V)

in Form eines rötlich gelben Pulvers, das bei 280–285 °C schmilzt.

b) 47 Teile des Isoindolinfarbstoffes der Formel (VII) aus 1 a) werden zusammen mit 30 Teilen Tetrachlorphthalsäureanhydrid in 400 Teilen Nitrobenzol 7 Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 70 °C wird mit 50 Teilen Methanol verdünnt und filtriert. Nach dem Waschen mit Methanol wird getrocknet. Man erhält 30 Teile des Farbstoffes der Formel (VIII)

(VI)



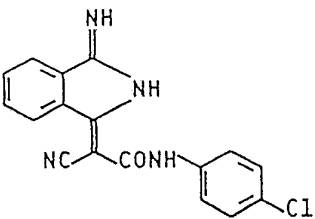
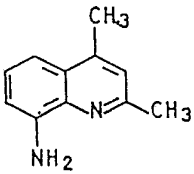
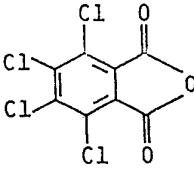
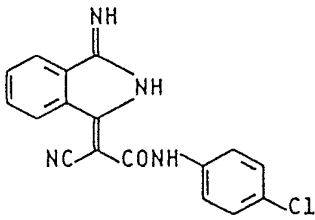
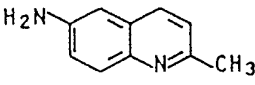
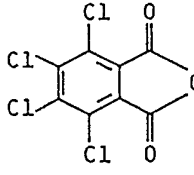
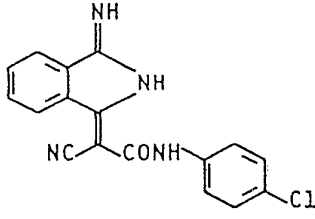
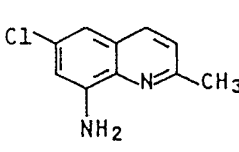
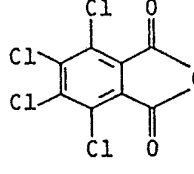
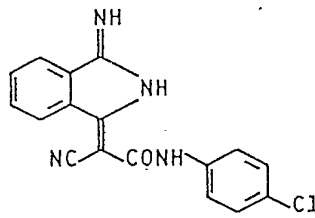
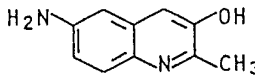
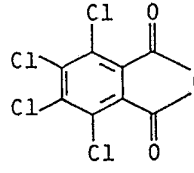
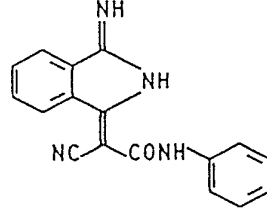
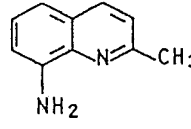
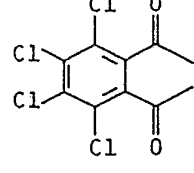
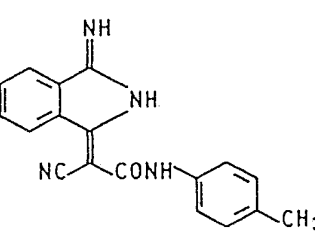
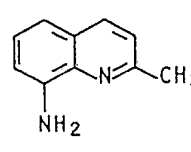
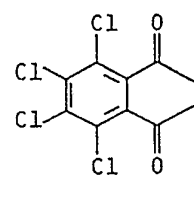
(VIII)

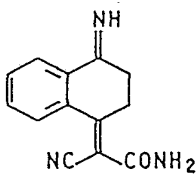
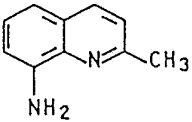
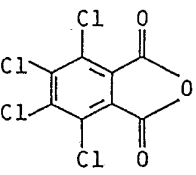
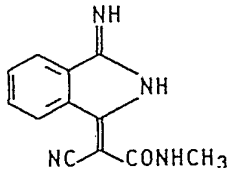
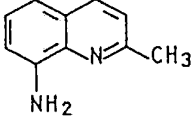
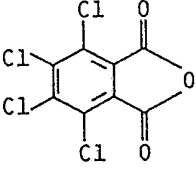
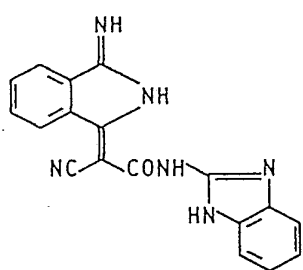
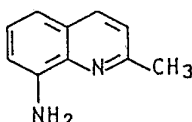
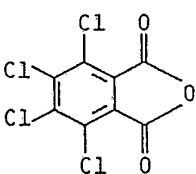
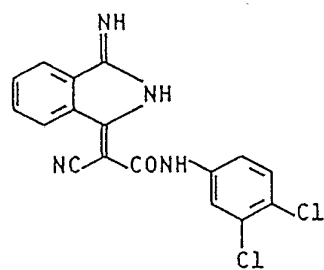
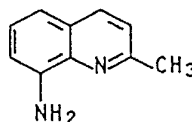
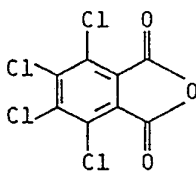
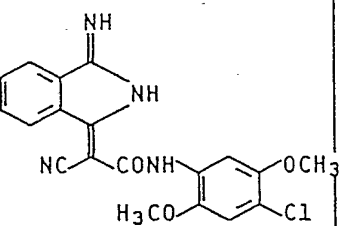
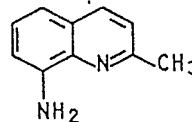
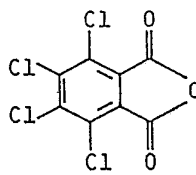
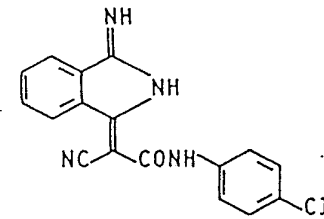
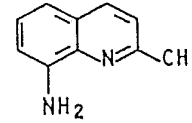
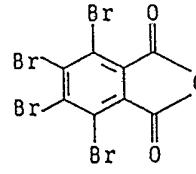
der eingearbeitet in Lacken reine Orangefärbungen mit guter Lichtechtheit und Migrationsechtheit ergibt.

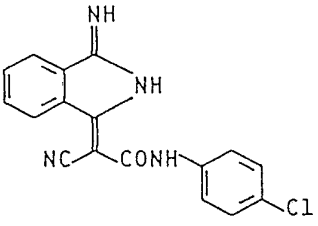
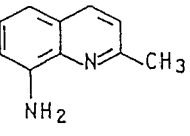
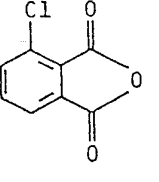
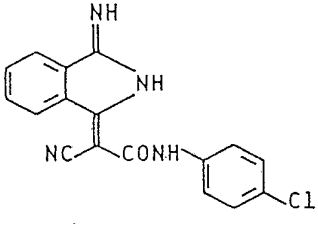
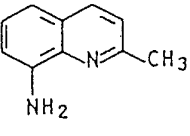
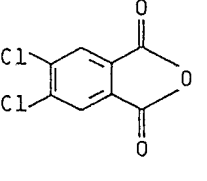
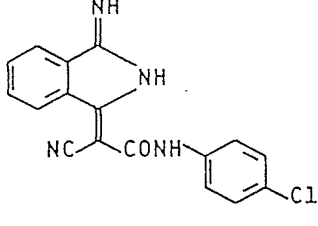
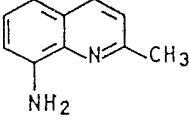
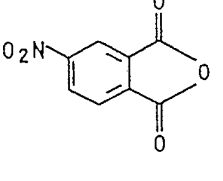
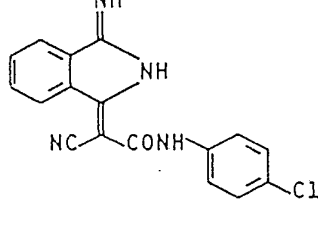
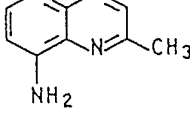
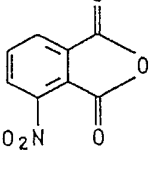
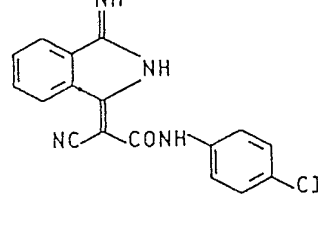
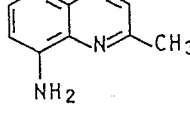
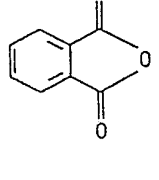
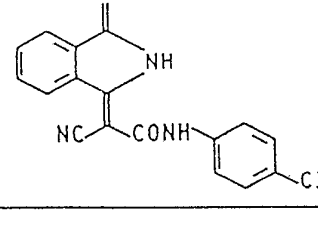
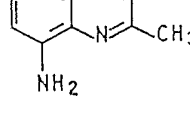
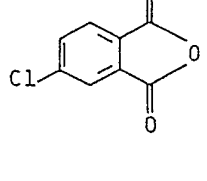
c) 10 Teile des Farbstoffes VIII aus 1 b) werden in 100 Teilen Dimethylformamid 3 Stunden bei 120 °C gerührt. Es wird 90 °C heiß filtriert und mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 8 Teile des Farbstoffes VIII mit gegenüber dem Rohpigment aus 1 b) verbesserter Migrationsechtheit.

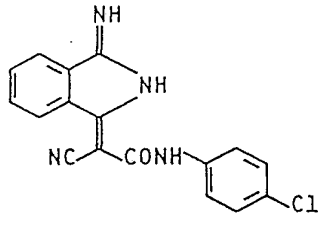
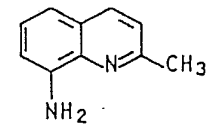
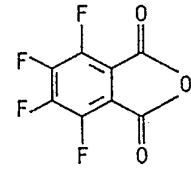
Beispiel 2 bis 20

Man verfährt wie in Beispiel 1 a), 1 b), 1 c), verwendet jedoch als 1-[Cyan-carbamoylmethylen]-3-iminoisoindolin (IIIb), Chinaldin (IV) und Phthalsäureanhydrid (VI), die in der folgenden Tabelle genannten. Man erhält Farbstoffe der Formel (Ib) mit den angegebenen Farbtönen und ähnlichen Eigenschaften.

Bsp.	IIIb	IV	VI	Farbton
2				orange
3				rot
4				orange
5				rot
6				orange
7				gelb- stichig rot

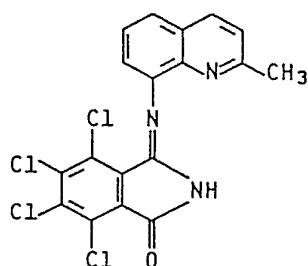
Bsp.	IIIb	IV	VI	Farbton
8				orange
9				orange
10				gelbstichig rot
11				gelbstichig rot
12				braun
13				gelbstichig rot

Bsp.	IIIb	IV	VI	Farb-ton
14				orange
15				orange
16				orange
17				orange
18				orange
19				orange

Bsp.	IIIb	IV	VI	Farbton
20				orange

Beispiel 11

a) 16 Teile 8-Aminochinaldin und 28 Teile Tetrachloriminoisindolinon werden in 400 Teilen Eisessig fünf Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 33 Teile Chinaldinyliminoisindolinon der Formel (IX)



in Form eines grünstichig gelben Pulvers, das bei 316–18 °C schmilzt.

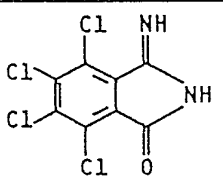
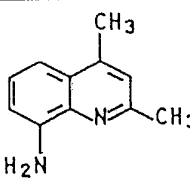
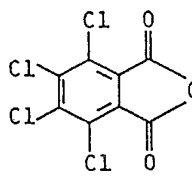
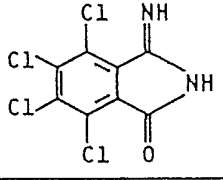
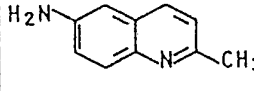
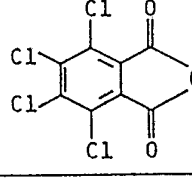
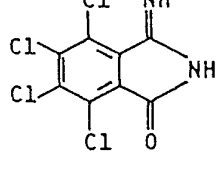
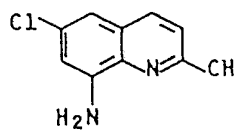
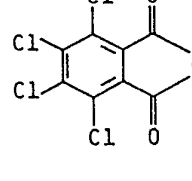
b) 43 Teile des Monokondensates (IX) werden zusammen mit 43 Teilen Tetrachlorphthalsäureanhydrid in 450 Teilen Nitrobenzol unter Zusatz von 2 Teilen wasserfreiem Zink-

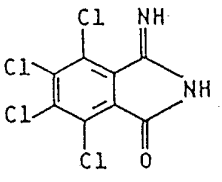
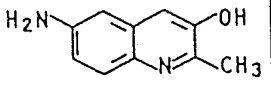
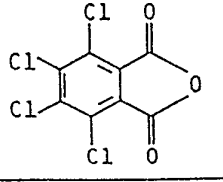
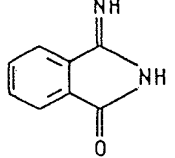
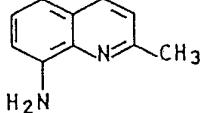
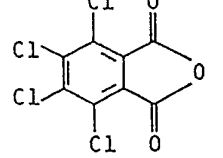
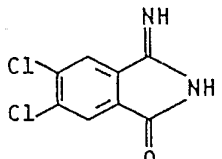
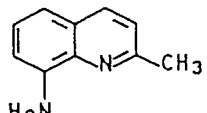
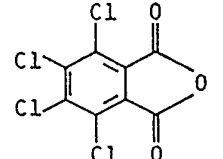
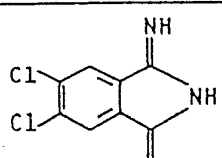
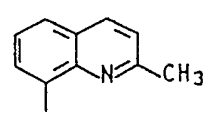
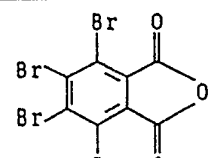
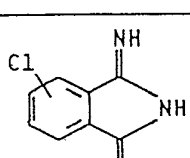
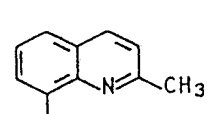
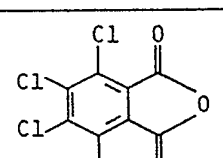
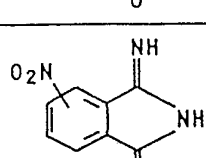
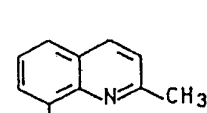
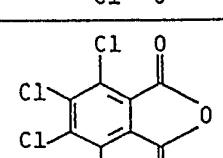
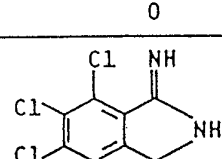
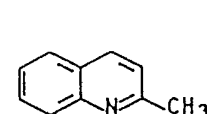
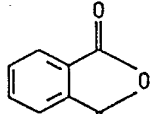
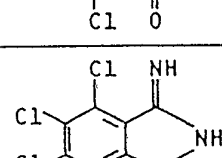
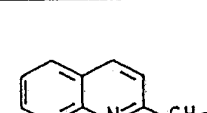
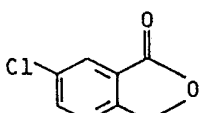
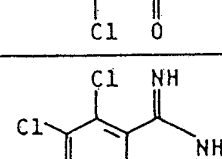
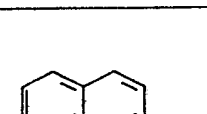
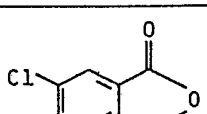
chlorid 7 Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 70 °C wird mit 100 Teilen Methanol verdünnt und filtriert. Nach dem Waschen mit Methanol wird getrocknet. Ausbeute: 60 Teile des Farbstoffs der Formel (IIb), der eingearbeitet in Lacken, reine Orangefärbungen mit guter Lichtechtheit und Migrationsechtheit ergibt.

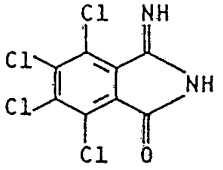
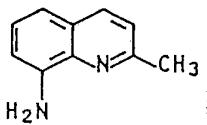
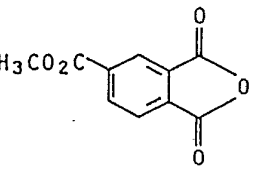
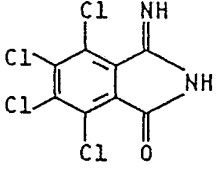
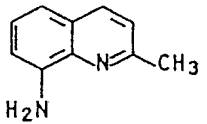
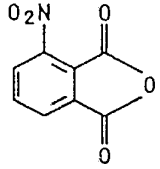
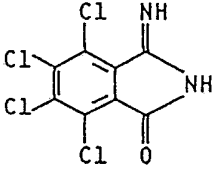
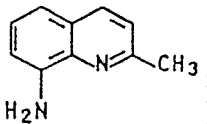
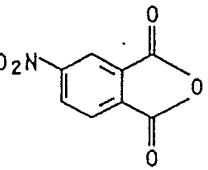
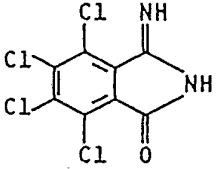
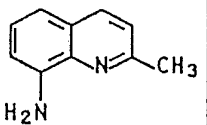
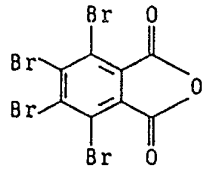
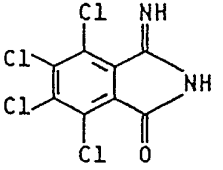
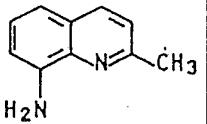
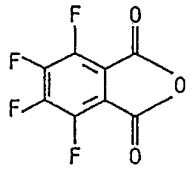
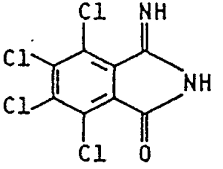
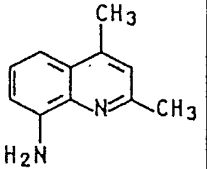
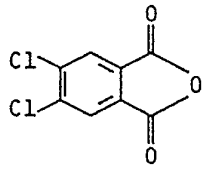
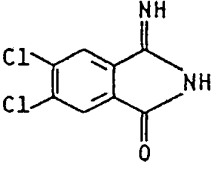
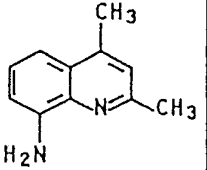
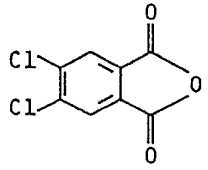
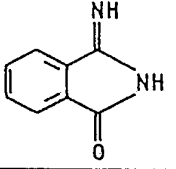
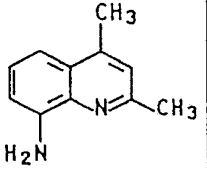
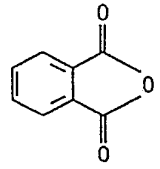
c) 50 Teile des Farbstoffs (IIb) aus 11b) werden in 300 Teile Dimethylformamid 3 Stunden bei 120 °C gerührt. Es wird 80 °C heiss filtriert und mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 37 Teile einer Pigmentform des Farbstoffs (IIb), die gegenüber dem Farbstoff aus 1b) verbesserte Migrationsechtheiten aufweist.

Beispiele 12 bis 31

Man verfährt wie in Beispiel 11a), b) und c), verwendet jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Iminoisindolinone (IIIa), Chinaldinverbindungen (IV) und Phthalsäureanhydride (VI). Man erhält die entsprechenden Farbstoffe der Formel (Ia), die nach dem Einarbeiten im Lack Färbungen in den in Spalte 5 angegebenen Farbtönen liefern. Die Färbungen weisen gute Lichtechtheit und Migrationsechtheit auf.

Bsp.	IIIa	IV	VI	Farbton
12				orange
13				gelbstichig rot
14				orange

Bsp.	IIIa	IV	VI	Farbton
15				gelbstichig rot
16				orange
17				orange
18				orange
19				orange
20				orange
21				orange
22				orange
23				orange

Bsp.	IIIa	IV	VI	Farbton
24				orange
25				rotstichig gelb
26				rotstichig gelb
27				rot
28				orange
29				orange
30				orange
31				rotstichig gelb