

331.131



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO DE LA
SERIE BIS-(TETRACLORO-ISOINDOLIN-1-ON-3-ILIDENIMINO)-ARILICA"
a favor de la firma suiza J.R: GEIGY, A.G., residente en
BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo pigmento de la serie bis-(tetracloro-isoindolin-1-on-3-ilidenimino)-arílica, a un procedimiento para su síntesis y asimismo, como artículo industrial, al material orgánico pigmentado con empleo de este nuevo pigmento.

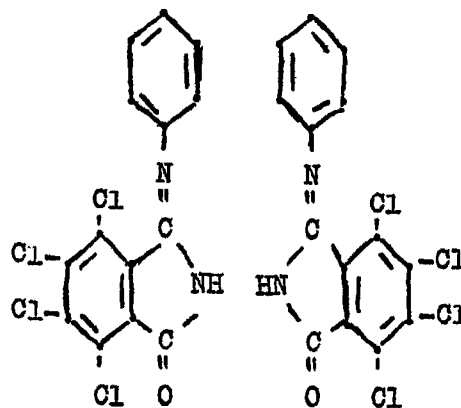
Pigmentos de color amarillo-verdoso que satisfagan a los requerimientos actuales respecto a pureza, intensidad de colorido y solidez son relativamente raros. Su gran importancia radica, entre otras cosas, en que, com-



binados con pigmentos azules sólidos conocidos, dan tonos verdes puros, muy bellos.

En la serie de los compuestos bis-(tetraclo-
ro-isoindolin-1-on-3-ilidenimino)-arílicos de colorido
5. intenso que poseen las propiedades requeridas hoy día
para los pigmentos, predominan los matices rojos, ana-
ranjados y amarillorrojizos. Así, por ejemplo, el pig-
mento que presenta como miembro puente el radical 4,4'-
difenílico es anaranjado. Muy solicitados son, sin em-
10. bargo, los pigmentos de color amarillo-verdoso y de co-
lorido intenso.

Ahora se ha descubierto que se obtiene un
pigmento de color amarillo-verdoso y colorido intenso, de
la serie bis-(tetracloro-isoindolin-1-on-3-ilidenimino)-
15. -arílica, si se condensa 2,2'-diaminodifénilo con 2 moles
de una 4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona que en posi-
ción 3 contenga substituyentes de fácil cambio, los cuales
según la clase y el número requieren dos enlaces y son
más móviles que el oxígeno de doble ligadura, para formar
20. un compuesto de la fórmula



25.



- En calidad de substituyentes móviles en posición 3, las 4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-2-onas utilizables como materias de partida contienen, por ejemplo, dos átomos de halógeno (en particular, de cloro), dos
5. grupos amínicos secundarios (sobre todo, grupos piperídnicos o morfolínicos) o dos grupos alcoxílicos (por ejemplo, grupos metoxílicos o etoxílicos), un grupo imínico o un grupo tio. De preferencia contienen en posición 3 dos grupos metoxílicos.
10. Estas materias de partida son conocidas: por ejemplo, se obtienen compuestos que presentan dos átomos de halógeno en la posición 3, mediante la acción de agentes de halogenación, como el pentacloruro de fósforo, sobre imida de ácido tetracloroftálico. Las 3,3-dihalogen-
15. -4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-onas así preparadas se pueden transformar, por reacción con amoníaco, en las 3-imino-, o con aminas secundarias o alcoholes, en las 3,3-bis-terciamino- o respectivamente 3,3-dialcoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-onas. Se pueden preparar también
20. 4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-onas con dos grupos alcoxílicos en la posición 3 por reacción de un éster (por ejemplo, el éster metílico) del ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-ciano-benzoico con el alcohol deseado, en presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos o de óxidos o hidró-
25. xidos alcalinos o alcalinotérreos que en la reacción con los alcoholes formen los correspondientes alcoholatos.
- Por motivos técnicos, se prefieren las soluciones de los metales alcalinotérreos, en particular las de los metales



alcalinos, en exceso de alcohol anhidro.

Ejemplos de materias de partida utilizables según este invento son:

- la 3-imino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - 5. la 3-tio-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - la 3,3-bis-piperidino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - la 3,3-bis-morfolino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - la 3,3-dicloro-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - 10. la 3,3-dibromo-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona,
 - la 3,3-dietoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona, o
 - la 3,3-dibutoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona.
- Se prefiere la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-
- 15. -isoindolin-1-ona.

- La condensación del 2,2'-diamino-difenilo con la 4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona substituída reactivamente en la posición 3, se realiza ya en frío, eventualmente con calentamiento de los componentes mezclados íntimamente, y con suma ventaja en presencia de disolventes orgánicos inertes, es decir, que no participan en la reacción. Si se parte de sales alcalinas (en particular, de la sal sódica) de 3,3-dialcoxi-4,5,6,
- 20.



- 7-tetracloro-isoindolin-1-onas o de 3-imino-, 3-tio- o 3,3-bis-terciamino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-onas, se emplean ventajosamente disolventes orgánicos miscibles con el agua, por ejemplo alcoholes alifáticos inferiores, como los alcanoles inferiores, verbigracia metanol o etanol, éteres cíclicos inferiores, como el dioxano, cetonas alifáticas inferiores, como la acetona, o ácidos grasos inferiores, por ejemplo el ácido acético. La condensación se produce aquí ya a temperaturas relativamente bajas. Se actúa con ventaja en presencia de agentes aceptores de bases; como tales cabe citar, por ejemplo, los ácidos grasos inferiores, que entonces sirven al mismo tiempo de disolventes, en particular el ácido acético.

15. Cuando se emplean 3,3-dihalogen-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-onas, se prefieren los disolventes orgánicos exentos de grupos hidroxílicos, como los hidrocarburos, por ejemplo hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno, los xilenos, la tetrahidronaftalina o el difenilo; o hidrocarburos cicloalifáticos, por ejemplo el ciclohexano, lo mismo que los hidrocarburos halogenados, como los alifáticos, por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tetracloroetileno, o los aromáticos, como el clorobenceno o los di- o tri-clorobencenos, además de los hidrocarburos nitrados aromáticos, como el nitrobenceno y el éter, y más precisamente alifáticos, como el éter dibutílico, aromáticos, como el éter difenílico o éteres cíclicos inferiores, como el dioxano, lo mismo que cetonas como la acetona, o ésteres, principal-



mente ésteres de ácidos grasos inferiores con alcoholes inferiores.

El nuevo pigmento se precipita del medio reaccional inmediatamente después de su formación. Para ciertos

5. fines, es directamente utilizable como pigmento bruto; pero también puede mejorarse todavía en sus propiedades (especialmente respecto a la pureza, la forma y el poder cubriente) por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante cristalización o extracción con disolventes orgánicos, o por molturación con coadyuvantes de molienda que luego pueden volver a separarse, por ejemplo sales.
- 10.

El nuevo pigmento de la serie de las bis-tetracloro-isocindolin-1-onas es apto para pigmentar material orgánico

15. polimérico, por ejemplo en las tinturas de impresión para las industrias gráficas, en las pinturas de base oleosa, como las pinturas de aceite de linaza, o en las pinturas de base acuosa, como las pinturas de dispersión, o en lacas de diversas clases, como en las lacas nitradas o las lacas al fuego; en este último caso, por ejemplo, las hechas a base de resina alquídica. Sepuede emplear además para la tinción en hilatura de la viscosa o el acetato de celulosa, para pigmentar materiales sintéticos, como polietileno, poliestireno y cloruro de polivinilo, el último de los cuales puede contener también
- 20.
25. plastificantes; para pigmentar ésteres de celulosa, resinas endurecibles o caucho, así como para teñir la pasta de papel o para revestir cintas, por ejemplo en la ra-



bricación de papel laminado.

5. El nuevo pigmento da en estos materiales pigmentaciones de color amarillo-verdoso, puras y brillantes. En comparación con los pigmentos conocidos de constitución semejante, el pigmento de este invento se distingue por reunir en sí la tonalidad amarillo-verdosa tan deseada, en una intensidad de colorido inesperadamente elevada, con propiedades de solidez notablemente buenas, en particular gran solidez a la luz, muy buena solidez a la migración en los artículos a base de cloruro de polivinilo con plastificante, excelente solidez al sobrelaqueado, al frote y a la limpieza en seco y buena resistencia térmica.
- 10.

15. En comparación con compuestos conocidos de esta clase de materias que son comparables en cuanto a tonalidad y que presenta como miembro puente un radical m-fenilénico insustituído, el nuevo pigmento se distingue, a pesar de su peso molecular más elevado, por mayor intensidad de colorido.

20. Los ejemplos que siguen ilustran este invento. En ellos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



plo, se obtiene el mismo pigmento con rendimiento igualmente bueno.

EJEMPLO 2.

5. A una solución de 17 g de 3,3,4,5,6,7-hexacloro-
-isoindolin-1-ona en 200 cc de 1,2-diclorobenceno se añade una solución de 4,6 g de 2,2'-diaminodifenilo en 100 cc de 1,2-diclorobenceno. Se forma entonces inmediatamente un precipitado amarillo. Se calienta la suspensión a 160-170° y, agitando, se la mantiene durante 1 hora a esta temperatura. Luego se separa por filtración en caliente el pigmento insoluble y se le lava con etanol y con agua. Después de secar, se obtienen 13,9 g del pigmento que se ha descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

15. A una solución de metilato sódico (obtenida a base de 2,7 g de sodio y 120 cc de metanol) se añaden 31,4 g de éster metílico del ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-cianobenzoico. Se origina entonces la sal sódica de la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona. Al cabo de 30 minutos, se introducen en la solución formada 9,2 g de 2,2'-diamino-difenilo y luego se agita la mezcla a la temperatura ambiente durante 10 horas, con lo que se precipita la sal sódica amarilla del colorante. Se acidifica la mezcla reaccional con 40 cc de ácido acético glacial y se la calienta a temperatura de reflujo durante 2 horas.



Se separa por filtración en caliente el pigmento insoluble y se le lava con etanol y con acetona. Después del secado, se obtienen 36 g del pigmento que se ha descrito en el ejemplo 1, el cual puede emplearse directamente en esta forma

5. como pigmento de extraordinarias propiedades de solidez.

Para mejorar todavía más la intensidad de su colorido, se introducen 15 g de pigmento bruto y 30 g de cloruro de calcio anhidro en un molino de vibración de 1 litro, que contiene 3,5 kg de bolas de acero de 1,5 cm de diámetro. Después de una hora de vibración, se saca del molino el género molido y se separa el cloruro de calcio disolviéndolo con agua. El pigmento secado se distingue ahora por gran intensidad de colorido y transparencia.

10.

Para obtener un pigmento de intensidad constante y buena capacidad de cubrimiento, se calientan a temperatura de reflujo, durante 2 horas, 10 g de pigmento molido con sal y 100 cc de clorobenceno. Luego se separa el pigmento por filtración en caliente y se le seca.

15.

EJEMPLO 4.

Para preparar una pasta colorante para artes gráficas, se mezclan y se trituran en una calandria de tres rodillos 2 g del pigmento preparado según el ejemplo 3, párrafo segundo, con 36 g de hidrato de arcilla, 60 g de barniz de aceite de linaza de viscosidad mediana y 0,2 g de linoleato de cobalto. Las impresiones amarilloverdosas hechas con esta pasta colorante son de colorido intenso, puras y extraordinariamente sólidas a la luz.

20.

25.



EJEMPLO 5.

5. 0,6 g del pigmento preparado según el ejemplo 1, se mezclan conjuntamente con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de italato de dioctilo, 2 g de dilaurato dibutílico de estano y 2 g de dióxido de titanio y se lamina la mezcla a 140° durante 10 a 15 minutos. Las láminas de cloruro de polivinilo amarilloverdosas que se producen con esta mezcla están teñidas de modo sólido a la migración, al calor y a la luz.

EJEMPLO 6.

10. En un molino de bolas, se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio (rutilo) y 2 g del pigmento preparado según el ejemplo 1 con 88 g de una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 24,0 g de resina de melamina/formaldehído (50% de contenido de materia sólida), 15. 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

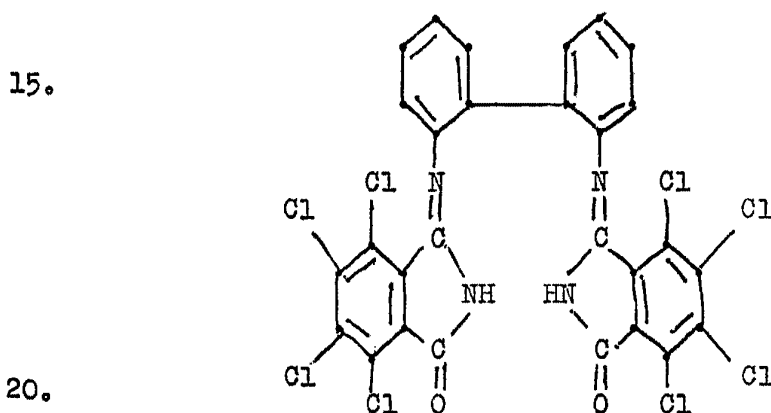
20. Si se rocía esta laca sobre una hoja de aluminio y, después de 30 minutos de secado previo a la temperatura ambiente, se cuece a 120° durante 30 minutos, se obtiene un laqueado que se distingue por un tono amarilloverdoso puro. Este laqueado tiene muy buena solidez al sobre-laqueado y a la luz.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 12693/65 del 13 de Septiembre de 1965.

1. Procedimiento para la preparación de un pigmento
5. de la serie bis-(tetracloro-isoindolin-1-on-3-ilidenimino)-arílica, que se caracteriza por condensarse 2,2'-diaminodifenilo con 2 moles de una 4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona que contiene en posición 3 substituyentes de fácil cambio, los cuales según la naturaleza y el número, requieren dos enlaces y son más
10. móviles que el oxígeno de doble ligadura, para formar un compuesto de la fórmula





2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de 2 moles de 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolin-1-ona.

5. 3. Procedimiento para la preparación de un pigmento de la serie bis-(tetracloro-isoindolin-1-on-3-ildenimino)-arílica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, a 12 de Septiembre 1966

p.a.

JAMIE IBERIC
P. P. O. - m.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ