

26 SEP 1972

Int. Cl.: C09B

Case 3-7751/+

F.E. 26-6-75

407006

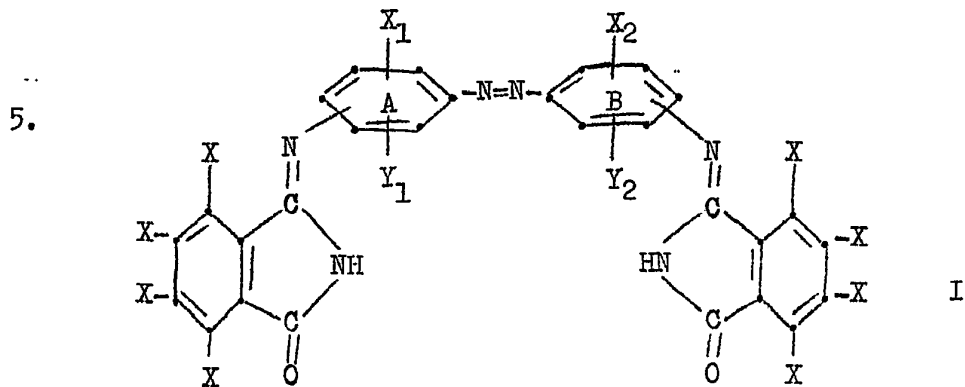
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE  
IMINOISOINDOLINONA" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY  
AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y va-  
riosos colorantes de iminoisoindolinona de la fórmula



10.

en la que las

X significan átomos de cloro o de bromo;

X<sub>1</sub> significa un átomo de halógeno o un grupo

407006



de alquilo, alcoxilo, ciano, trifluorometilo o alquilsulfonilo;

$Y_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o de alcoxilo;

5.

$X_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo e

$Y_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo o bien los radicales

10.

$X_2$  e  $Y_2$ , juntos, forman un anillo bencénico yuxtapuesto;

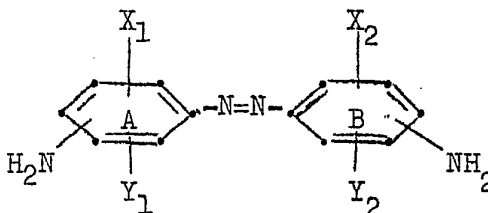
y en los anillos bencénicos

A y B se halla, en una posición orto a lo menos respecto al grupo azometínico, un átomo de hidrógeno,

15.

si se condensa, en la relación molar de 1:2, un compuesto azoico de la fórmula

20.



25.

en la que

$X_1$ ,  $Y_1$ ,  $X_2$  e  $Y_2$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

con una 4,5,6,7-tetrahalogen-isocindolinona-1 que contenga, en la posición 3, sustituyentes fáciles de cam-

40700626

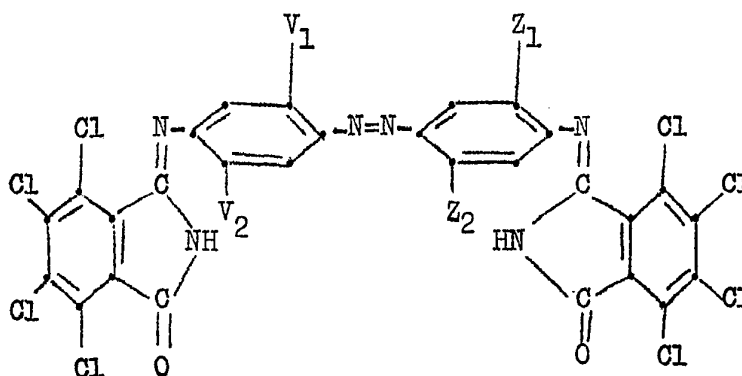


biar que según el tipo o el número requieren dos enlaces y sean más móviles que el oxígeno que se halla en la posición 1.

Los colorantes conformes a este invento corresponden de preferencia a la fórmula

5.

10.



III

en la que

15.  $V_1$  y  $V_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

$Z_1$  y  $Z_2$  significan átomos de hidrógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

20.

y uno a lo sumo de los sustituyentes

$V_1$  y  $Z_2$  significa un grupo de alquilo o alcoxilo.

25.

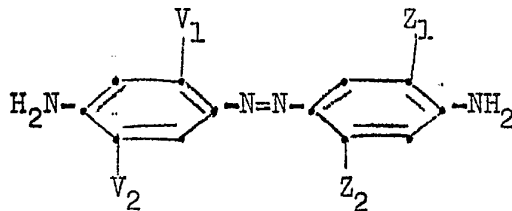
En concepto de materias de partida se emplean, por ejemplo, 4,5,6,7-tetrabromoisoindolinonas, pero preferentemente 4,5,6,7-tetracloroisoindolinonas. En calidad de sustituyentes en posición 3 fáciles de cambiar, estas materias de partida contienen, por



ejemplo, dos átomos de halógeno (en particular, de cloro), dos grupos amínicos terciarios (por ejemplo, grupos piperidínicos o morfolínicos), un grupo imínico o un grupo tioxílico o, en particular, dos grupos alco-  
 5. xílicos, de preferencia los que contienen de 1 a 4 átomos de carbono (especialmente, grupos metoxílicos). Estas materias de partida son conocidas.

En concepto de compuestos azoicos se emplean preferentemente los de la fórmula

10.



IV

15.

en la que

$V_1$  y  $V_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

$Z_1$  y  $Z_2$  significan átomos de hidrógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de  
 20. 1 a 4 átomos de carbono;

y uno a lo menos de los substituyentes

$V_1$  y  $Z_2$  significa un grupo de alquilo o alcoxilo.

Los compuestos de diaminoazoicos empleados  
 25. constituyen cuerpos conocidos, que se obtienen, por ejemplo, mediante copulación del compuesto diazoico de un diaminobenceno, monoacilado, con un aminobenceno y desacilación del colorante azoico obtenido,

407006



o mediante copulación del compuesto diazoico de una nitroanilina con un aminobenceno y reducción del grupo nitro en el colorante azoico obtenido. A título de ejemplos cabe señalar los compuestos diaminoazoicos siguientes:

5. el 2-cloro-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-cloro-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2-metil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-metil-4,4'-diaminoazobenceno
10. el 2-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,3-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 5,2',5'-trimetil-4,4'-diaminoazobenceno
15. el 2,5,2',5'-trimetil-4,4'-diaminoazobenceno,  
el 2,5,2',5'-tetrametil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-metil-2'-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2-cloro-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-cloro-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno
20. el 3-cloro-5,2'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2-cloro-5,2'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-cloro-5,2'-dimetoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 3-cloro-2',5'-dietoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5-dimetil-2'-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno
25. el 2,5-dimetil-2'-metil-5'-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5,2',5'-tetrametoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5,2',5'-tetraetoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5-dietoxi-2'-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5,5'-trimetoxi-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno  
el 2,5-dimetil-2',5'-dimetoxi-4,4'-diaminoazobenceno

407006

265



- el 2-ciano-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-ciano-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-ciano-2',5'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-ciano-2'-metil-5'-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno
- 5. el 2-ciano-2',5'-dimetoxi-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-trifluorometil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-trifluorometil-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-trifluorometil-2',5'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-trifluorometil-2'-metil-5'-metoxi-4,4'-diaminoazo-
- 10. benceno
- el 2-metilsulfonyl-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-metilsulfonyl-2'-metil-4,4'-diaminoazobenceno,
- el 2-metilsulfonyl-2',5'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno
- el 2-metilsulfonyl-2'-metil-5'-metoxi-4,4'-diaminoazo-
- 15. benceno
- el 4-cloro-3,4'-diaminoazobenceno
- el 2-cloro-4-3'-diaminoazobenceno
- el 2-metil-4-3'-diaminoazobenceno
- el 2-metoxi-4-3'-diaminoazobenceno y
- 20. la 4,4'-diamino-bencen-1-azo-naftalina-1'.

La condensación se efectúa parcialmente ya en frío, eventualmente con calentamiento de los componentes mezclados íntimamente, y con particular ventaja en presencia de disolventes orgánicos inertes, o sea que no participen en la reacción.

25.

Si se parte de 3-imino-, 3-tioxo- o 3,3-bis-terciamino-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-onas o de sales alcalinas de las 3,3-dialcoxi-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-onas, se emplean ventajosamente di-



5. solventes orgánicos miscibles con el agua; por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, como los alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, isopropanol o butanol), éteres cíclicos inferiores (como el dioxano y el éter monometílico de etilenglicol) o cetonas alifáticas inferiores (como la acetona).

10. La condensación se realiza aquí ya a temperaturas relativamente bajas. Se actúa con ventaja en presencia de agentes aceptores de base; 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-tetracloroisocindolin-1-onas se prefieren disolventes orgánicos desprovistos de grupos hidroxílicos, como los hidrocarburos (por ejemplo, los aromáticos, como el benceno, el tolueno, el xileno, la tetrahidronaftalina o el difenilo, o los cicloalifáticos, como el ciclohexano), lo mismo que los halohidrocarburos

20. (por ejemplo, los alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tetracloroetileno, o los aromáticos, como el clorobenceno o los di- y tri-clorobencenos) y los nitrohidrocarburos aromáticos (como el nitrobenceno), los éteres (y más precisamente los

25. alifáticos, como el éter dibutílico, los aromáticos, como el éter difenílico, o los cíclicos, como el dioxano), las cetonas (como la acetona) o los ésteres (principalmente los ésteres de ácidos grasos inferiores con alcoholes inferiores, como el éster etili-

4070062



co de ácido acético), en presencia de agentes aceptores de ácido.

5. El nuevo pigmento se precipita del medio de reacción inmediatamente después de formado. Para ciertos fines es utilizable directamente en forma de pigmento bruto; pero también se le puede mejorar todavía en sus propiedades, especialmente respecto a la pureza, la forma y el poder cubriente, por métodos ya conocidos; por ejemplo, mediante extracción con disolventes orgánicos o mediante molturación con coadyuvantes de la molturación extraíbles ulteriormente (por ejemplo, sales)..

10. Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos, que en forma finamente dividida pueden emplearse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, como la etilcelulosa, la acetilcelulosa o la nitrocelulosa, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, resinas naturales o artificiales (por ejemplo, aminoplastos), en particular resinas acrílicas termoplásticas y endurecibles, resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno, el poliacrilonitrilo y el éster de ácido poliacrílico), goma, caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o en mezclas. Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto aparezcan en forma de masas plásticas o fusio-

407006



nes o se hallen en forma de soluciones para hilar, barnices, materias para pinturas o colores para estampar. Según la finalidad de empleo resulta ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados. Los nuevos pigmentos se distinguen por propiedades elevadas de solidez, particularmente extraordinaria solidez a la luz, a la migración y a la intemperie.

5. Este invento posibilita la preparación económica y ecológicamente impecable de pigmentos anaranjados de colorido intenso y muy sólidos.

EJEMPLO 1

15. A la solución de 17 g de 3,3,4,5,6,7-hexacloroisindolin-1-ona en 100 cc de 1,2-diclorobenceno se añade la solución caliente de 5,65 g de 2-metil-4,4'-diaminoazobenceno en 200 cc de 1,2-diclorobenceno. Se forma inmediatamente un precipitado amarillo-anaranjado. Se calienta la suspensión a 160-170°C, en agitación, y se la mantiene así por 2 horas.

20. Se separa por filtración a 130°C el pigmento insoluble y se le lava con metanol, acetona y agua. Después de secar, se obtienen 14 g de un polvo amarillo-anaranjado, que en esta forma puede ser empleado directamente para la tinción de materias artificiales y para la incorporación a barnices. Las tinturas que con el se obtienen se distinguen por propiedades sobresalientes de solidez.

25.

EJEMPLO 2

= 10 =

407008



5. Se disuelven 18,2 g de 4,5,6,7-tetracloro-3,3-dimetoxi-isocindolin-1-ona con 55 cc de solución 1N de metilato sódico en metanol. Se añaden luego 6,8 g de 2,5-dimetoxi-4,4'-diaminoazobenceno y 100 cc de 1,2-diclorobenceno. Mientras se destila metanol y se agita bien, se aumenta la temperatura hasta 100°C, con lo que se origina transitoriamente una solución límpida y a continuación la sal sódica del pigmento se segrega. Después de añadir 100 cc más
10. de 1,2-diclorobenceno y 20 cc de ácido acético glacial, se eleva la temperatura hasta 140-145°C y se agita por 2 horas a esta temperatura. Se separa por filtración a 120°C el pigmento precipitado, se le lava con alcohol, acetona y agua y se le seca a
15. 70°C, en vacío. Se obtienen 17 g de un pigmento rojo, que incorporado a las pastas para estampar da estampados de muy buena solidez a la luz.

### EJEMPLO 3

20. Se deslíen 16,5 g de éster metílico de ácido 3,4,5,6-tetraclorocianobenzoico con 55 cc de una solución 1 N de metilato sódico en metanol, formando una solución límpida. Se origina la sal sódica de la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloroisocindolin-1-ona. Agitando bien, se añaden entonces 6,05 g de 2-metoxi-
25. 4,4'-diaminoazobenceno y 100 cc de o-diclorobenceno. Se aumenta luego la temperatura a 100°C mientras se destila metanol. Se origina transitoriamente una solución homogénea y a continuación la sal sódica del

= 11 =  
407006



5. pigmento se segrega. Se diluye con otros 100 cc de o-diclorobenceno, se acidifica con 20 cc de ácido acético glacial, se aumenta la temperatura hasta 140-145°C y se le mantiene a este nivel durante 2 horas, agitando bien. Se separa por filtración a 120°C el pigmento insoluble y se le lava con metanol, acetona y agua. Después de secar, se obtienen 17,6 g de un pigmento anaranjado rojizo, de colorido intenso y que en esta forma puede emplearse directamente para la tinción de materias artificiales y para la preparación de pastas de imprimir y barnices de color. Las tinturas hechas con él se distinguen por excelentes propiedades de solidez.

10. Si en lugar del éster metílico de ácido 3,4,5,6-tetraclorocianobenzoico se emplean cantidades equimoleculares de éster metílico de ácido 3,4,5,6-tetrabromocianobenzoico (punto de fusión: 122 a 124°C) y se procede tal como se ha indicado, se obtiene un pigmento anaranjado cuya incorporación a las materias artificiales da tinturas de excelente solidez a la luz.

15. Si el 2-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno se reemplaza por cantidades correspondientes a de los diaminoazobencenos que se reseñan a continuación, se obtienen pigmentos de propiedades igualmente buenas.
- 20.
- 25.
-



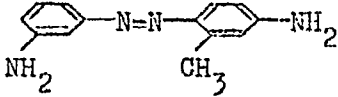
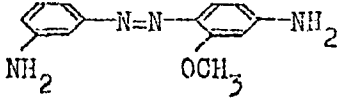
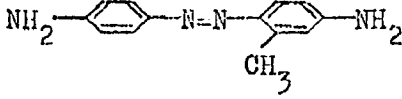
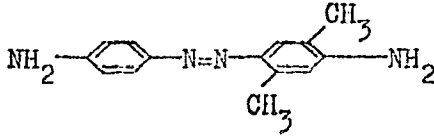
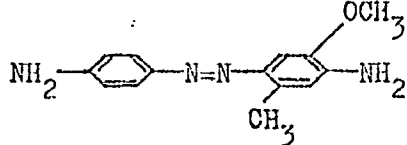
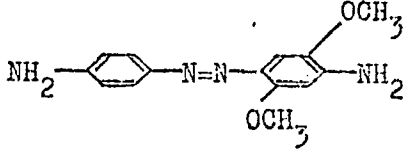
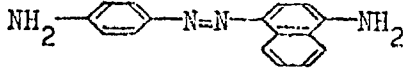
Ejemplo Nº		
5.	<p>4</p> 	amarillo
10.	<p>5</p> 	anaranjado
15.	<p>6</p> 	amarillo- anaranjado
20.	<p>7</p> 	anaranjado amarillento
25.	<p>8</p> 	anaranjado amarillento
25.	<p>9</p> 	rojo
	<p>10</p> 	castaño



Tabla (continuación)

Ejem- plo Nº			
5.	11	<chem>Cc1ccc(N)cc1N=Nc2ccc(N)cc2C</chem>	anaranjado
10.	12	<chem>Cc1ccc(N)cc1N=Nc2ccc(N)cc2OC</chem>	anaranjado
15.	13	<chem>Cc1ccc(N)cc1N=Nc2c(OC)ccc(N)c2OC</chem>	anaranjado
20.	14	<chem>COc1ccc(N)cc1N=Nc2ccc(N)cc2C</chem>	anaranjado
25.	15	<chem>COc1ccc(N)cc1N=Nc2ccc(N)cc2OC</chem>	anaranjado
30.	16	<chem>COc1ccc(N)cc1N=Nc2c(OC)ccc(N)c2C</chem>	pardo
30.	17	<chem>COc1ccc(N)cc1N=Nc2c(OC)ccc(N)c2OC</chem>	burdeos



Tabla (continuación)

Ejem- plo Nº		
5.  18		rojo azula- do
19		amarillo- anaranjado
10.  20		anaranjado- pardusco
15.  21		amarillo
20.  22		amarillo anaranjado
23		anaranjado
25.  24		amarillo

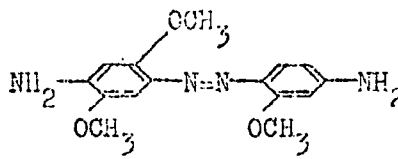




Tabla (continuación)

5.

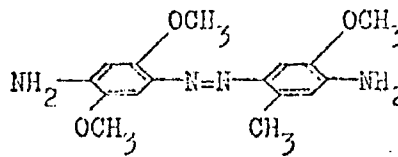
31



rojo  
pardusco

10.

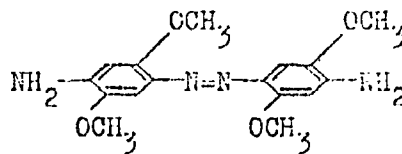
32



castaño

15.

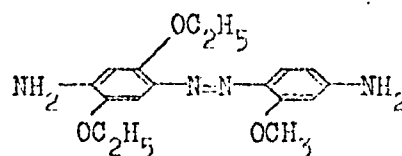
33



violado-  
castaño

20.

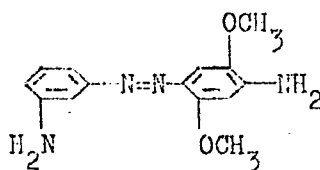
34



rojo

25.

36



pardo



407006

EJEMPLO 37

5. Se trituran 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 2 con 36 g de hidróxido de aluminio, 60 g de barniz de aceite de linaza de viscosidad mediana y 0,2 g de linoleato de cobalto, en una trituradora de tres rodillos. Los estampados rojos producidos en la pasta colorante que se origina tienen colorido intenso y sobresaliente solidez a la luz.

EJEMPLO 38

10. Se mezclan 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 3 con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de dibutil-estaño y 2 g de dióxido de titanio y se elabora con la pasta una hoja delgada en una laminadora, a 160°C y en el curso de 15 minutos. La tintura anaranjado-rojiza así producida es de colorido intenso y sólida a la migración, al calor y a la luz.

EJEMPLO 39

20. En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 3, y que lleva en la tabla el número 6, 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), 8,8<sup>g</sup> de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

Si se rocía este barniz sobre una hoja de



aluminio, se le seca previamente durante 30 minutos a la temperatura ordinaria y luego se le cuece durante 30 minutos a 120 °C, se obtiene un barnizado de color anaranjado, que se distingue por buena intensidad de colorido y muy buenas propiedades de resistencia al sobrelaqueado, a la luz y a la intemperie.

5.

= .. =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes

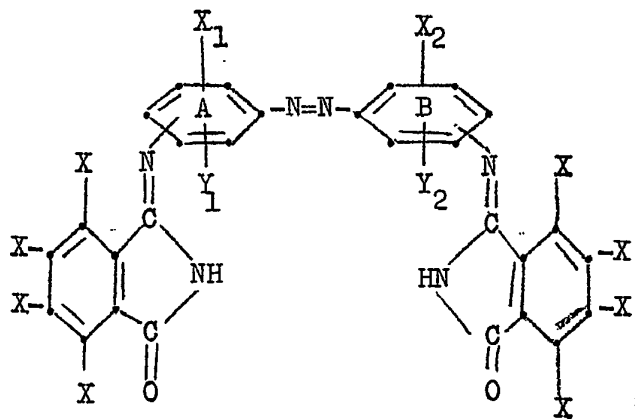
reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14052/71 del 27.9.71 y 11517/72 del 3.8.72.

10.

1. Procedimiento para la preparación de

colorantes de iminoisindolina de la fórmula

15.



20.

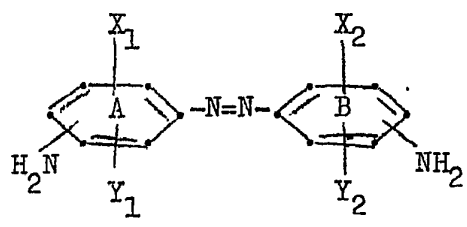
en la que las

- X significan átomos de cloro o de bromo;
- X<sub>1</sub> significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, ciano, trifluorometilo o alquilsulfonilo;

25.



- 5.  $Y_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo;
- $X_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo y
- 5.  $Y_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo; o bien, los radicales
- $X_2$  e  $Y_2$ , juntos, forman un anillo bencénico yuxtapuesto;
- 10. y en los anillos bencénicos
- A y B se halla, en una posición orto a lo menos respecto al grupo azométinico, un átomo de hidrógeno,
- 15. caracterizado por condensarse, en la relación molar de 1:2, un compuesto azoico de la fórmula



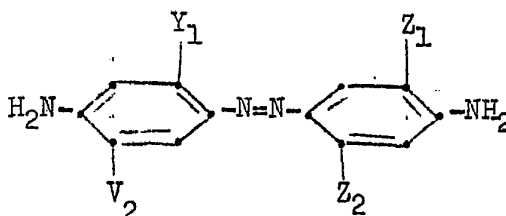
- 20. en la que
- $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $X_2$  e  $Y_2$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,
- 25. con una 4,5,6,7-tetrahalogen-isoindolinona-1 que contenga, en la posición 3, substituyentes fáciles de cambiar, los cuales según el tipo o el número requieran dos enlaces y sean más móviles que el oxígeno que se halla en la posición 1.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado por partirse de un componente azoico de la fórmula

5.



en la que

10.

$V_1$  y  $V_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

$Z_1$  y  $Z_2$  significan átomos de hidrógeno o grupos de alquilo o alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

15.

y uno a lo menos de los sustituyentes

$V_1$  y  $Z_2$  significa un grupo de alquilo o alcoxilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de una 4,5,6,7-tetracloro-3,3-dialcoxi-isocindolina-1.

20.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes de iminoisocindolinona.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 Septiembre 1972

P.a.

JUAN E. ISERN  
D. P.  
Firmado: J. E. L. MCRA