

426702

Int. Cl. <u>C09B</u>

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

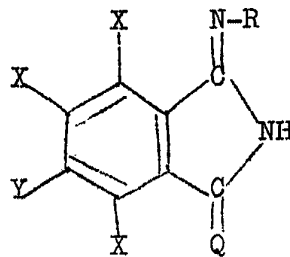
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DE IMINO-
ISOINDOLINA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, resi-
dente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valio-
sos pigmentos de iminoisoindolina de la fórmula

5.



(I)

10.

donde

X significa átomos de halógeno;

Y significa un átomo de halógeno o un grupo de alooxilo, cicloalcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio;

5.

R significa un radical aromático que contiene un grupo -CONH ligado cíclicamente;

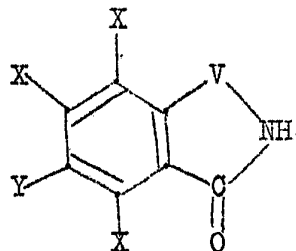
y

Q significa un átomo de O o un grupo de la fórmula R-N=,

10.

si se condensa una tri- o tetra-halogenisoindolinona-1 de la fórmula

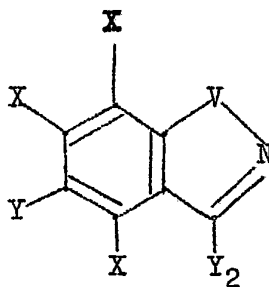
15.



(II)

o una tri- o tetra-halogenisoindolinona de la fórmula

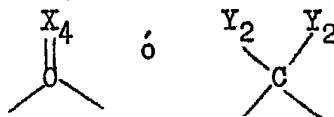
20.



(III)

25.

(fórmulas en las que V significa un grupo de la fórmula



donde

X₄ es un grupo imínico o tio e

Y_2 representa átomos de halógeno o grupos de alcoxilo o de amino secundario)

con una amina de la fórmula



5. donde

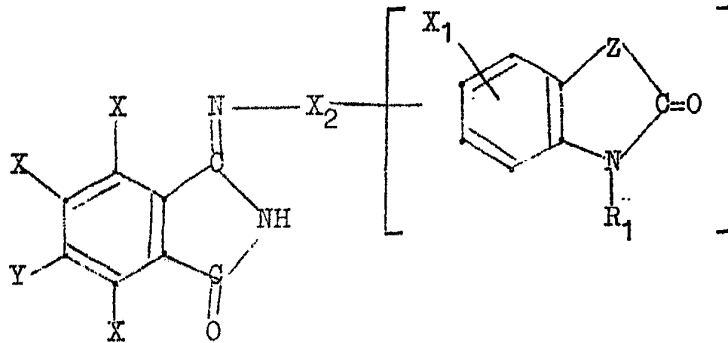
R significa un radical aromático que contiene un grupo carbonamídico ligado cíclicamente.

Dado que los colorantes a que se refiere este invento son pigmentos, quedan excluidos los grupos hidrosolubilizantes ácidos, en particular los grupos de ácido sulfónico o ácido carboxílico.

10.

Tienen interés especial los pigmentos de la fórmula

15.



20 .

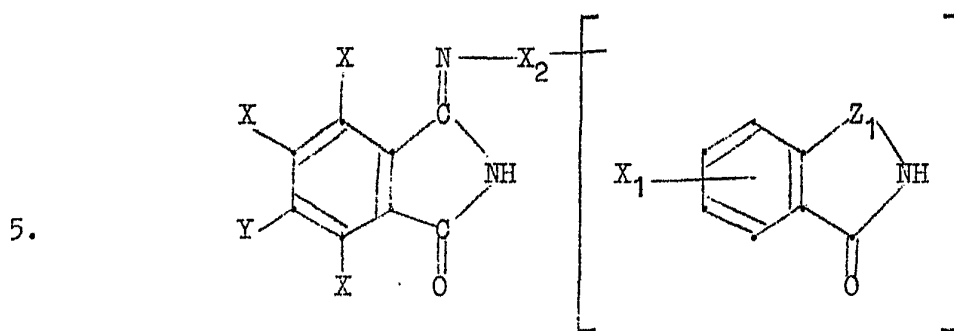
en la que

R_1 significa un átomo de H, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos de alquilo, alcoxilo o alcanoilamino que contienen de 1 a 4 átomos de carbono;

25.

X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

- X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenólico;
5. X_2 significa un enlace directo o un grupo fenílico, fenilazoico, fenilazofenilénico o benzoilamínico, eventualmente substituído, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos alquílicos o alcoílicos de 1 a 4 átomos de carbono;
10. y
- Z significa un puente de uno o dos miembros, en particular un átomo de O o de S o un grupo de la fórmula
- $$\begin{array}{ccc} \text{-N-} & \text{-C=C-} & \text{-C=CH-} \\ | & | & | \\ R_3 & \text{OH} & R_1 \end{array}$$
15. $\text{-OCH}_2\text{-}$, -NHCO- ó -CONH- ó -N=C-R_3 ,
(donde R_3 representa un átomo de H, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo o alcancilamino con 1 a 4 átomos de carbono y que puede estar ligado por un enlace directo al grupo imínico del radical isoindolínico),
20. mientras que debe significar un grupo -NH cuando R_1 no significa ningún átomo de H,
25. lo mismo que los pigmentos de la fórmula

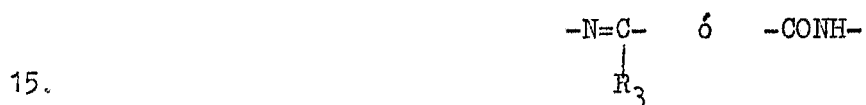


en la que

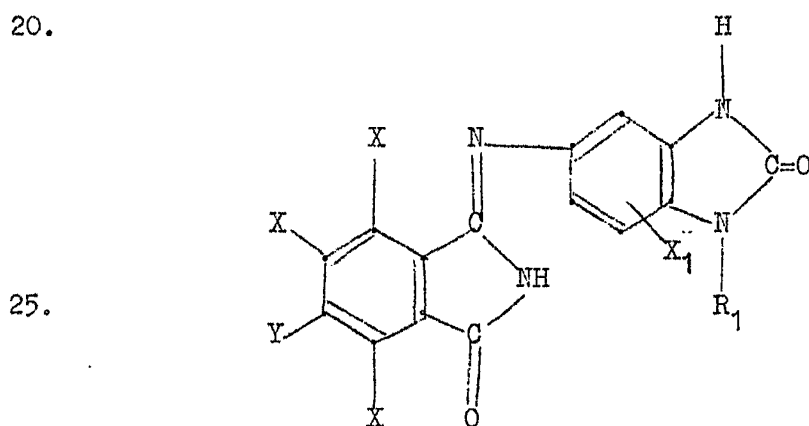
10. X, X₁, X₂ e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes

y

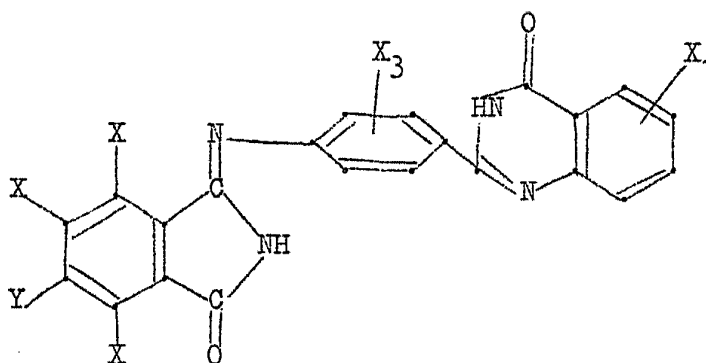
Z₁ significa un grupo de la fórmula



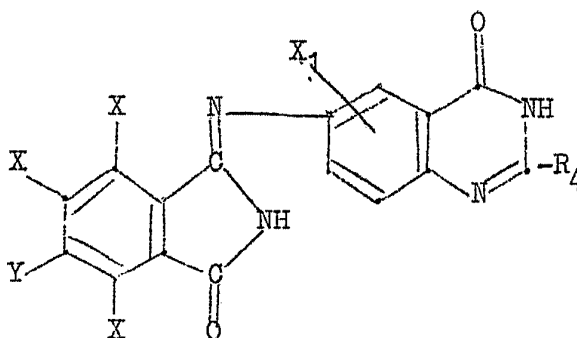
Se da especial preferencia a los pigmentos de las fórmulas



5.



10.

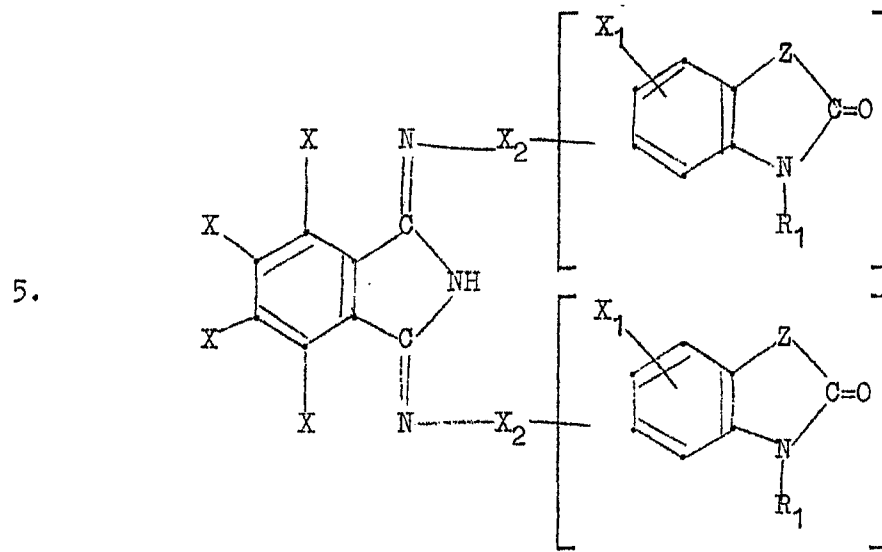


15.

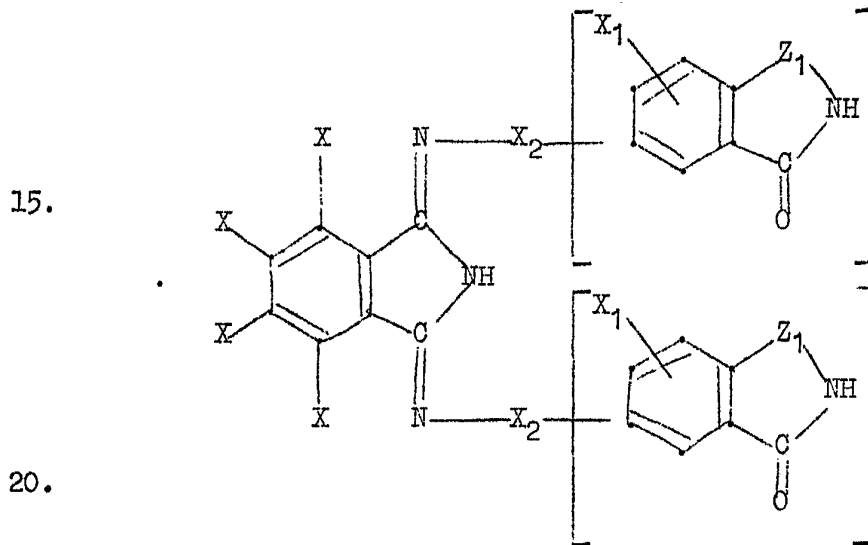
donde

- R₁, X, X₁ e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;
20. R₄ significa un átomo de H, un grupo hidroxílico, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico;
- y
25. X₃ significa un átomo de H o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenólico.

Igualmente tienen interés especial los pigmentos de la fórmula



o de la fórmula

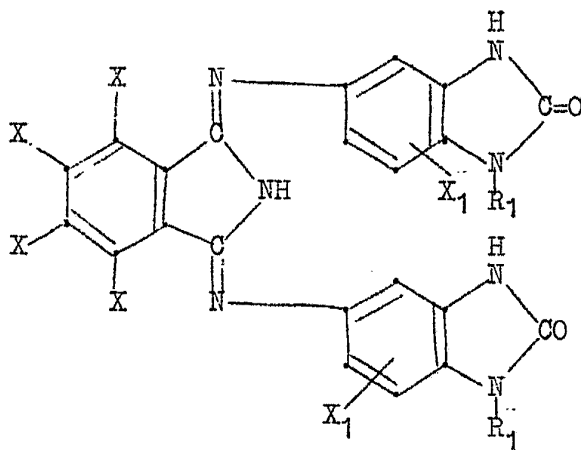


donde

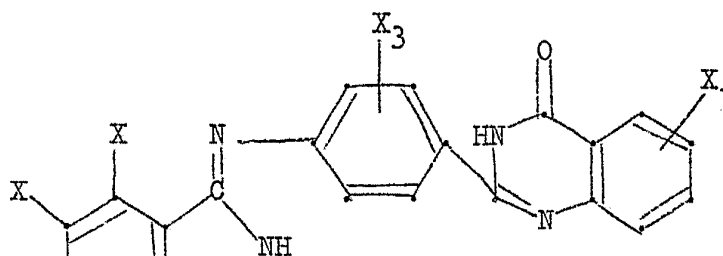
R_1 , X , X_1 , X_2 , Z y Z_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

25. Asimismo se prefieren los pigmentos de las fórmulas

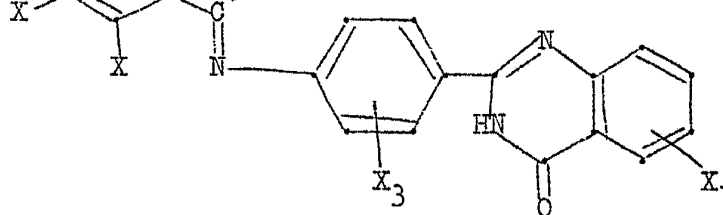
5.



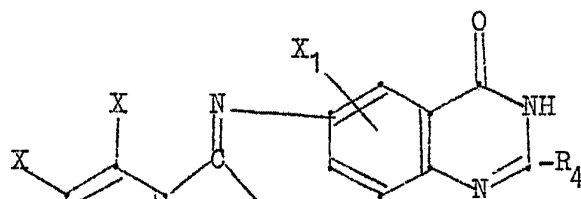
10.



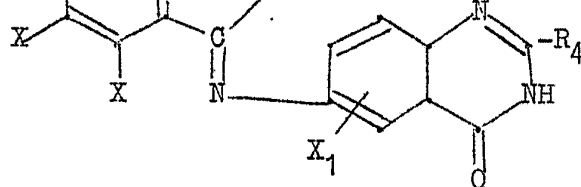
15.



20.



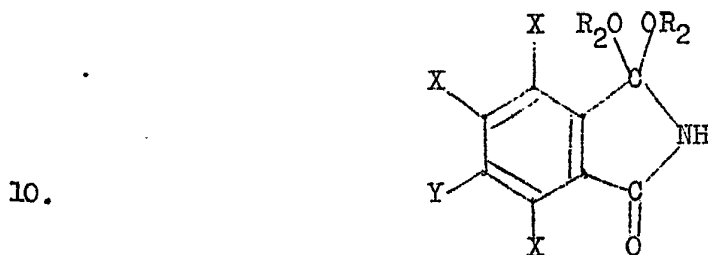
25.



donde

R_1 , R_4 , X , X_1 y X_3 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

5. Para los pigmentos de la fórmula I en que Q significa un átomo de O, se emplean preferentemente como materias de partida las iminoisocindolinonas de la fórmula



donde

15. X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que
- R_2 significa un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono,
- y particularmente aquellas en las que X e Y son átomos de cloro.

20. Las materias de partida en que Y significa un átomo de cloro son conocidas, mientras que aquellas en las que Y significa un grupo de alcoxilo, cicloalcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio se obtienen por reacción de una sal amónica o un éster del ácido tetracloro-o-cianobenzoico en un disolvente orgánico hidrófilo con un
25. compuesto de la fórmula



donde

Y tiene el mismo significado que se le ha atribuido

buído antes y

Me significa un átomo de metal alcalino, y, si es preciso, esterificación del producto obtenido.

Como ejemplos de iminoisoindolinonas cabe citar:

5. la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolinona,
la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetrabromo-isoindolinona,
la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-butoxi-isoindolinona,
la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-fenoxi-isoindolinona,
la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-(p-clorofenoxi)-isoindolinona,
10. la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-(o-metilfenoxi)-isoindolinona,
la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-metilmercapto-isoindolinona y
15. la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-etilmercapto-isoindolinona.

- Para los pigmentos de la fórmula (I) en que Q representa un radical de la fórmula $R-N=$ se emplean preferentemente como materias de partida los compuestos de la
20. fórmula (III) en que X significa átomos de cloro e Y_2 significa átomos de cloro, grupos etéreos (por ejemplo, grupos alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono o grupos fenoxílicos) o grupos amínicos terciarios (por ejemplo, grupos morfolínicos) o en que X_4 significa un grupo imínico de la
 25. fórmula $=N-R'$; en este caso Y_2 significa de conveniencia un grupo amínico de la fórmula $-NH-R'$. En estas fórmulas R' representa hidrógeno, un grupo alquílico (como el grupo metílico, etílico o butílico) no ionógeno y substituído, el grupo gamma-metoxipropílico o el grupo beta-hidroxietí-

lico; de preferencia significa hidrógeno. Las isoindolinas de este tipo pueden aparecer en formas tautómeras: cuando se indica una fórmula estructural, deben entenderse abarcadas también las estructuras tautómeras.

5. Las materias de partida de la fórmula III en que Y_2 significa cloro se obtienen por el procedimiento descrito en Zeitschrift für Angewandte Chemie 68, 133-68 (1956), de reacción de anhídrido tetracloro o tetrabromoftálico con pentacloruro de fósforo; cuando se emplea anhídrido tetrabromoftálico, los diversos átomos de bromo pueden ser aquí cambiados por cloro. Mediante reacción de este compuesto de 1,3,3-tricloro-isoindolina con un alcoholato metálico o fenolato metálico o con una amina secundaria se llega a materias de partida de la fórmula (III) en que Y_2 significa grupos de éter o de amino terciario. Si se hace reaccionar un compuesto de 1,3,3-tricloroisoindolina con una amina de la fórmula $R'-NH_2$, se obtienen materias de partida de la fórmula (III) en que X_4 representa un grupo imínico de la fórmula $=N-R'$ e Y representa un grupo amínico de la fórmula $-NH-R'$.
- 10.
- 15.
- 20.

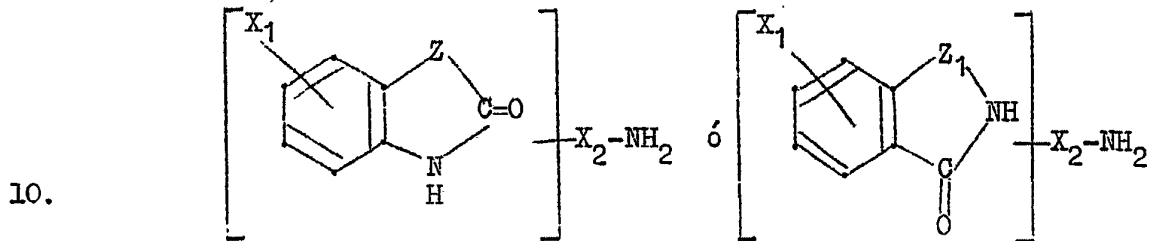
A título de ejemplos merecen citarse las isoindoleninas siguientes :

- 1,3,3-trimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolenina,
1,3,3-trimetoxi-4,5,6,7-tetrabromo-isoindolenina,
25. 1,3,3-trietoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolenina,
1,3,3,4,5,6,7-heptacloro-isoindolenina,
1,3,3-trimoforlino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolenina,
1-amino-3-imino-4,5,6,7-tetracloro-isoindolenina,
1-metilamino-3-metilimino-4,5,6,7-isoindolenina.

Dichas isoindoleninas constituyen compuestos conocidos.

Las isoindolinonas e isoindoleninas en cuestión han de condensarse con las aminas de la fórmula H_2N-R .

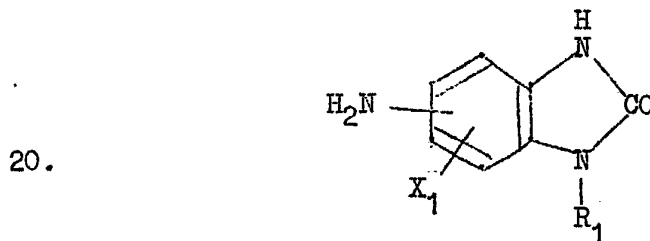
5. Tienen interés especial las aminas de la fórmula



en que

15. X_1 , X_2 , Z y Z_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

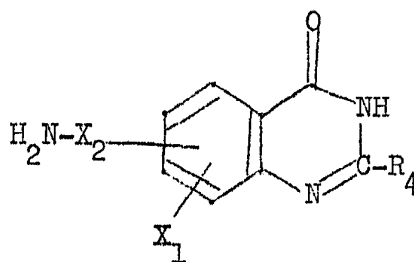
y en particular las aminas de la fórmula



donde

25. R_1 y X_1 tienen el mismo significado que antes.

También presentan interés las quinazolonas de la fórmula



5.

donde

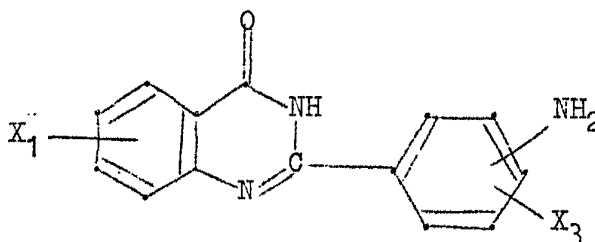
X_1 y X_2 tienen el mismo significado que antes, mientras que

R_4 significa un átomo de H, un grupo hidroxílico, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico,

10.

o las de la fórmula

15.



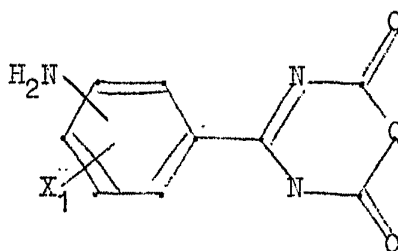
donde

X_1 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenoxílico,

20.

o las diacinas o triacinas de la fórmula

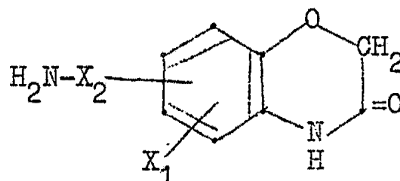
25.



donde

X_1 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes y

5. Q significa un grupo de la fórmula $-NH-$ o $-CH-R_1$,
lo mismo que las fenmorfolonas de la fórmula



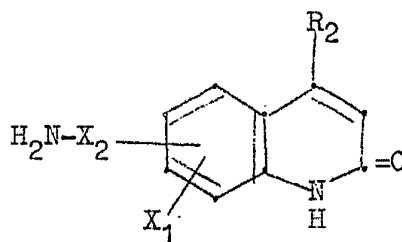
10.

donde

X_1 y X_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

y las aminoquinolonas de la fórmula

15.



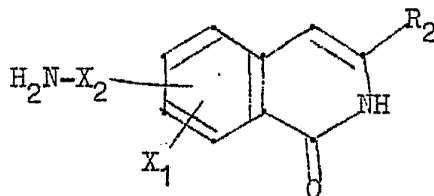
20.

donde

R_2 , X_1 y X_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

o las aminoisoquinolonas de la fórmula

25.



donde

R_2 , X_1 y X_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

A título de ejemplos merecen citarse :

5. la 5-amino-bencimidazolona,
la 5-amino-1-metil-bencimidazolona,
la 5-amino-1-n. butil-bencimidazolona,
la 5-amino-1-fenil-bencimidazolona,
la 5-amino-1-p. clorofenil-bencimidazolona,
10. la 5-amino-1-p-metilfenil-bencimidazolona,
la 5-amino-1-p. metoxifenil-bencimidazolona,
la 5-amino-1-p. acetilaminofenil-bencimidazolona,
la 5-amino-6-cloro-bencimidazolona,
la 5-amino-6-bromo-bencimidazolona,
15. la 5-amino-6-metil-bencimidazolona,
la 5-amino-6-metoxi-bencimidazolona,
la 6-amino-benzoxazolona,
la 6-amino-5-cloro-benzoxazolona,
la 6-amino-5-metil-benzoxazolona,
20. la 6-amino-5-cloro-benzotiazolona,
la 6-amino-5-metil-benzotiazolona,
la 6-amino-quinazolona-4,
la 6-amino-2-metil-quinazolona-4,
la 6-amino-2-metoxi-quinazolona-4,
25. la 6-amino-7-cloro-2-metil-quinazolona-4,
la 6-amino-2-fenil-quinazolona-4,
la 6-amino-2-(4'-metoxifenil)-quinazolona-4,
la 6-amino-2-(4'-metilfenil)-quinazolona-4,
la 7-amino-quinazolona-4,

- la 2-(4'-aminofenil)-quinazolona-4,
- la 2-(3'-aminofenil)-quinazolona-4,
- la 2-(4'-amino-3'-metoxifenil)-quinazolona-4,
- la 2-(4'-amino-3'-clorofenil)-quinazolona-4,
- 5. la 2-(3'-amino-4'-metilfenil)-quinazolona-4,
- la 6-amino-2,4-dihidroxi-quinazolona,
- la 2-(4'-aminofenil)-4,6-dihidroxi-1,3-diacina,
- la 4-(4'-aminofenil)-2,6-dihidroxi-1,3,5-triacina,
- la 7-amino-fenmorfolona-3,
- 10. la 6-amino-fenmorfolona-3,
- la 7-amino-6-cloro-fenmorfolona-3,
- la 7-amino-6-metil-fenmorfolona-3,
- la 7-amino-6-metoxi-fenmorfolona-3,
- la 6-amino-quinolona-2,
- 15. la 6-amino-4-metil-quinolona-2,
- la 7-amino-4,6-dimetil-quinolona-2,
- la 6-amino-7-cloro-4-metil-quinolona-2,
- la 7-amino-4-metil-6-metoxi-quinolona-2,
- la 6-amino-1,3-dihidroxi-isoquinolina,
- 20. la 6-amino-2,4-dihidroxi-quinolina,
- la 6-amino-2,3-dihidroxi-quinoxalina
- y asimismo
- la 5-(4'-amino-2'-metil-fenilazo)-bencimidazolona,
- la 5-(4'-amino-2'-metil-5'-metoxi-fenilazo)-bencimidazo-
- 25. lona,
- la 5-(4'-amino-2,5'-dimetoxi-fenilazo)-bencimidazolona,
- la 5-(4'-amino-benzoilamino)-bencimidazolona,
- la 5-(3'-amino-benzoilamino)-bencimidazolona,
- la 5-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-bencimidazolona,

- la 5-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-bencimidazolona,
la 7-(4'-amino-2'-metil-5'-metoxi-fenilazo)-4-metil-
-quinolona-2,
la 6-(4'-amino-2'-metil-fenilazo)-quinazolona-4,
5. la 2-[(4"-amino-2"-metil-5"-metoxifenil)-4'-azofenilen]-
-quinazolona-4 y
la 7-(4'-amino-2'-metil-fenilazo)-fenmorfolona-3.

La condensación de la halogenoisindolinona con la amina se efectúa en parte en frío, eventualmente con calentamiento de los componentes mezclados íntimamente, y muy ventajosamente en presencia de disolventes orgánicos inertes, o sea que no participen en la reacción.

- Si se parte de 3-imino-, 3-tio- o 3,3-bis-sec. amino-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 con ventaja disolventes orgánicos miscibles con el agua; por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, como los alcanoles inferiores (por ejemplo, metanol, isopropanol o butanol) éteres cíclicos inferiores (como el dioxano o el éter monometílico de etilenglicol) o cetonas alifáticas inferiores (como la acetona). La condensación se desarrolla así ya a temperaturas relativamente bajas. Se actúa con ventaja en presencia de agente aceptores de bases; como tales cabe señalar, a título de ejemplos, los ácidos grasos inferiores, que entonces sirven al mismo tiempo de disolventes, en particular el ácido acético.

Quando se emplean 3,3-dihalogen-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-onas se prefieren los disolventes orgáni -

- cos sin grupos hidroxílicos, como los hidrocarburos (por ejemplo, aromáticos, como el benceno, el tolueno, el xileno, la tetrahidronaftalina o el difenilo, o cicloalifáticos, como el ciclohexano), los halohidrocarburos (por ejemplo, alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tetracloroetileno, o aromáticos, como el clorobenceno o los di- o tri-clorobencenos), los nitrohidrocarburos (como los nitrobencenos), los éteres (más precisamente, los 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 alcanoles inferiores, como el éster etílico de ácido acético, en presencia de agentes aceptores de ácido.
- 5.
- 10.
15. La reacción de la amina de la fórmula $R-NH_2$ con las isoindoleninas de la fórmula (III) en que Y_2 significa cloro se realiza por calentamiento de ambas materias de partida en ausencia de compuestos que contengan grupos de hidroxilo, de conveniencia a temperaturas entre 50 y 250°C,
20. a las que por lo general el cloruro de hidrógeno desdoblado escapa de la mezcla reaccional. Se hacen reaccionar con ventaja los componentes de la reacción en un disolvente inerte; por ejemplo, en un hidrocarburo, eventualmente halogenado o nitrado. En lugar de dejar escapar el cloruro de hidrógeno, se le puede también ligar con agentes aceptores de ácido apropiados (por ejemplo, mediante un exceso de la fenilamina que se utiliza o de una amina terciaria, como la trietilamina, la N,N-dietilanilina o la piridina); en este caso, la reacción puede efectuarse ya a la tempe-
- 25.

ratura del ambiente.

- La reacción de la amina de la fórmula $R-NH_2$ con la isoindolenina de la fórmula (III) en que X_2 significa $=N-R'$, en particular $=NH$, e Y_2 significa $-NH-R'$, principalmente $-NH_2$, se efectúa con ventaja por calentamiento de los componentes de la reacción en un disolvente orgánico. En calidad de disolventes orgánicos puede emplearse hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, o también alcoholes de punto de ebullición alto (por ejemplo, alcohol bencílico o etilenglicol) y sus monoéteres; disolventes particularmente aptos son los ácidos grasos inferiores, como el ácido acético glacial.
- 5.
- 10.

- Las isoindoleninas de la fórmula (III) en que Y_2 significa grupos etéreos o de amino terciario se hacen reaccionar con la amina de la fórmula $R-NH_2$ preferentemente en presencia de un ácido orgánico, en especial de ácido acético. Esta reacción se logra aún en presencia de agua.
- 15.

- En todas estas modificaciones del procedimiento, los pigmentos brutos aparecen la mayoría de las veces ya en caliente y pueden aislarse en forma analíticamente pura mediante filtración y eventualmente mediante lavado con disolventes orgánicos.
- 20.

- Los pigmentos obtenidos presentan por lo general buena textura y la mayoría de las veces pueden emplearse ya en la forma bruta. Si es preciso o se desea, los productos brutos pueden ponerse en forma finamente dispersa mediante molturación o amasadura. Para ello se emplean de conveniencia agentes auxiliares de la molturación, como sales inorgánicas y/o orgánicas, en presencia o au -
- 25.

sencia de disolventes orgánicos. También por calentamiento de los pigmentos brutos en disolventes orgánicos calientes es posible con frecuencia lograr una mejora de las propiedades. Después de la molturación, los agentes auxiliares de ésta se excluyen como de ordinario; las sales inorgánicas solubles, por ejemplo, con agua y los auxiliares orgánicos insolubles en agua, por ejemplo, mediante destilación con vapor de agua.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los pigmentos que se obtienen según este invento son aptos para teñir material orgánico macromolecular de origen natural o artificial. Puede tratarse, por ejemplo, de resinas naturales, aceites secantes o caucho. Pero también puede tratarse de materias naturales modificadas (por ejemplo, de caucho clorado, de resinas alquídicas modificadas con aceite o de derivados de la celulosa, como viscosa, acetilcelulosa y nitrocelulosa) y especialmente de plásticos orgánicos totalmente sintéticos, o sea de plásticos que se preparan por polimerización, policondensación y poliadición. De la clase de estos materiales sintéticos cabe destacar particularmente: el polietileno, el polipropileno, el poliisobutileno, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo, el poliacrilonitrilo, los ésteres de ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico; los poliésteres, especialmente los ésteres macromoleculares de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales; las poliamidas; los productos de condensación de formaldehído con fenoles, los llamados fenoplastos, y los productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina, los llamados aminoplastos;

los poliésteres empleados como resinas para lacas, y más precisamente lo mismo los saturados (como, por ejemplo, las resinas alquídicas) que los insaturados (como, por ejemplo, las resinas de maleinato); y además los productos de poliadición o respectivamente policondensación conocidos con el nombre de "resinas epóxicas o epoxídicas", de epiclorohidrina con dioles o polifenoles; y los llamados termoplastos, o sea los poliplastos no endurecibles. Cabe hacer resaltar que no sólo pueden pigmentarse según este invento los compuestos homogéneos, sino también las mezclas de poliplastos, lo mismo que los condensados mixtos y los polimerizados mixtos, como, por ejemplo, los hechos a base de butadieno.

Los pigmentos conformes a este invento son particularmente aptos para teñir polimerizados de vinilo, de poliolefina y de estireno, tanto poliplastos como los conocidos como materias primas para lacas, los llamados filmógenos o adhesivos, y especialmente barniz de aceite de linaza, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas melamínicas y resinas de urea-formaldehído. La pigmentación de las sustancias orgánicas macromoleculares con los pigmentos de la fórmula (I) se realiza, por ejemplo, mezclando un pigmento de esta clase, eventualmente en forma de una solución madre, a estos substratos con empleo de laminadoras, mezcladoras o multuradoras. El material pigmentado recibe luego la forma definitiva deseada por procedimientos ya de sí conocidos, como calandrado, prensado, extrusión, enrasado, colada o fundición inyectada. Con frecuencia es deseable, para fabricar piezas de molde no rígidas o para

- reducir su fragilidad, incorporar a los compuestos macro moleculares, antes de su modelación, los llamados "plastificantes". Como tales pueden servir, por ejemplo, los ésteres del ácido fosfórico, del ácido ftálico o del ácido sebácico. En el procedimiento de este invento, los plastificantes pueden introducirse antes o después de la incorporación del pigmento colorante a los poliplastos. También es posible para lograr matices diferentes en las materias orgánicas macromoleculares, añadir en cualquier cantidad materias de relleno u otros ingredientes coloreantes, como pigmentos blancos, de color o negros, además de los compuestos de la fórmula (I).
- 5.
- 10.

- Para la pigmentación de lacas y tintas de impresión, los materiales orgánicos macromoleculares y los compuestos de la fórmula (I), eventualmente junto con suplementos tales como agentes de relleno, otros pigmentos, secantes o plastificantes, se dispersan finamente o disuelven en un disolvente orgánico común o en una mezcla común de disolventes. Para ello se puede proceder a dispersar o disolver los diversos componentes uno por uno, o también varios juntos, y luego reunir todos los componentes.
- 15.
- 20.

- Los materiales orgánicos macromoleculares pigmentados contienen por lo general cantidades de 0,001 a 30 % en peso de un compuesto de la fórmula (I) respecto a la materia orgánica macromolecular que se pigmenta; los poliplastos y las lacas, preferentemente de 0,1 a 5 %; y las tintas de impresión, preferentemente de 10 a 30%. La cantidad que se ha de elegir del pigmento se determina en primer término según la intensidad de color que se desea,
- 25.

luego por el espesor de capa de la pieza moldeada y finalmente también, en ocasiones, según el contenido de pigmento blanco en el poliplasto.

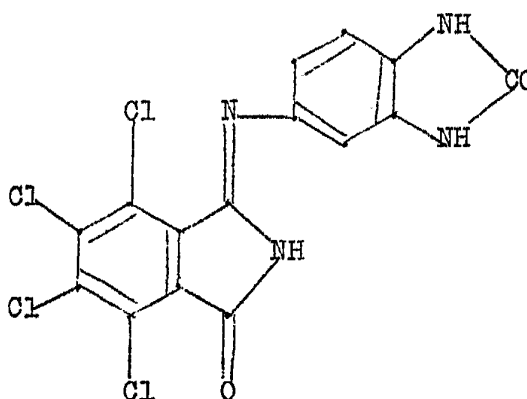
5. Las sustancias orgánicas macromoleculares pigmentadas presentan tonos amarilloverdosos, amarillos, anaranjados, rojos; rojo-burdeos o pardos muy sólidos; también son muy sólidos por lo general los índices de resistencia en el uso.

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento, En ellos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

15. Se calientan a temperatura de reflujo durante media hora 14,2 g de 3-imino-4,5,6,7-tetracloroisindolin-1-ona y 7,8 g de 5-aminobencimidazolona en 150 cc de ácido acético glacial. Se separa por filtración en caliente el pigmento formado y se le lava con metanol y agua. Después de secar, se obtienen 18,0 g de un pigmento amarillorrojizo, de la fórmula

20.

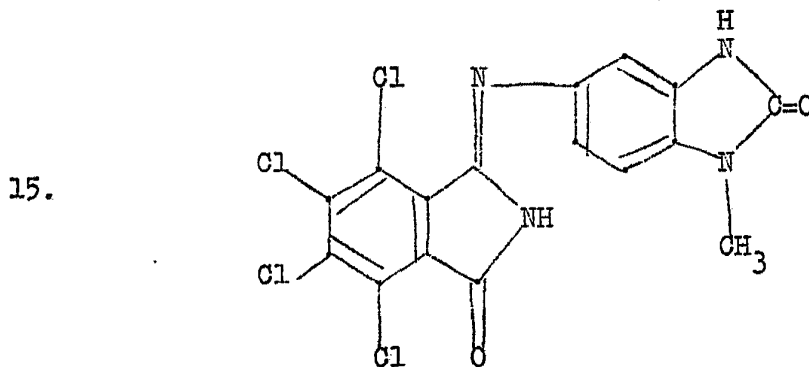


25.

que puede en esta forma emplearse directamente para teñir lacas. Las tinturas hechas con él se distinguen por buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 2

5. Se calientan a 150°, con agitación 17,0 g de 3,3,4,5,6,7-hexacloroisocindolin-1-ona y 8,6 g de 5-amino-1-metil-benzimidazolona en 200 cc de o-dicloro-benceno. Se forma inmediatamente un precipitado de color amarillorrojizo, que después de dos horas es separado por filtración.
10. Después de lavado con metanol y agua, se seca el colorante. Se obtienen 19 g de un pigmento amarillo, de la fórmula



20. el cual puede emplearse directamente para teñir materiales sintéticos y lacas. Las tinturas obtenidas con él presentan extraordinaria solidez a la migración y a la luz.

EJEMPLO 3

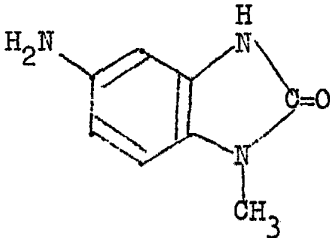
25. Se introducen en una solución de 100 cc de metanol y 2,7 g de metilato sódico 15,75 g de éster metílico de ácido 3,4,5,6-tetracloro-o-cianobenzoico y se agita durante media hora, con lo cual se origina la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isocindolinona. Se añaden entonces

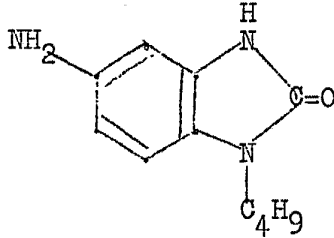
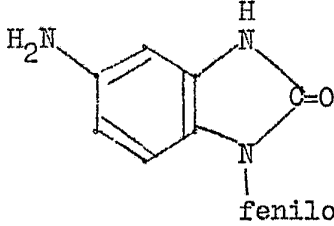
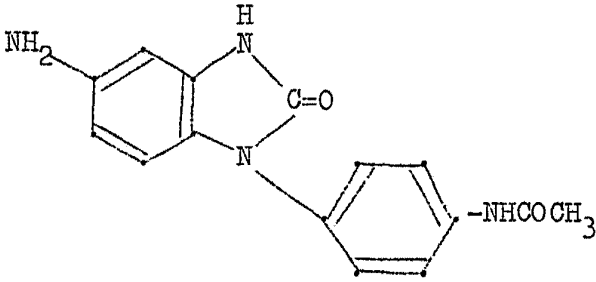
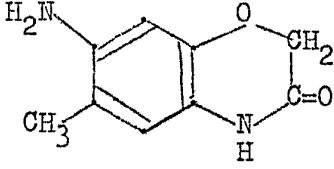
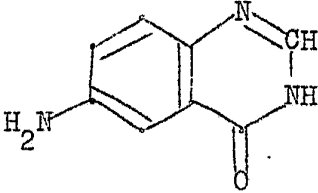
- 7,8 g de 5-aminobencimidazolona y se agita por 15 horas a la temperatura del ambiente. La sal sódica de pigmento que se forma se segrega en forma de un precipitado verdiamarillento. Se diluye con 200 cc de o-diclorobenceno y a continuación se acidifica con 10 cc de ácido acético glacial.
5. Luego, agitando bien, se aumenta la temperatura hasta 150° mientras el metanol se va destilando. Al cabo de dos horas se deja enfriar hasta 100°, se separa por filtración el pigmento insoluble y se le lava con metanol y agua. Después de secar, se obtienen 20,7 g de un pigmento amarillo vivo, que puede en esta forma incorporarse directamente a materiales sintéticos, lacas y pastas de estampar o imprimir. Las tinturas hechas con él se distinguen por extraordinarias propiedades de solidez.
- 10.

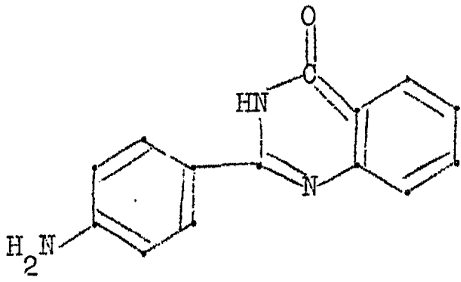
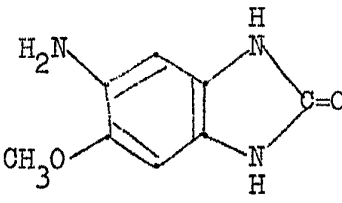
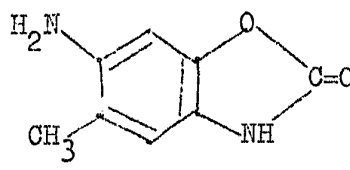
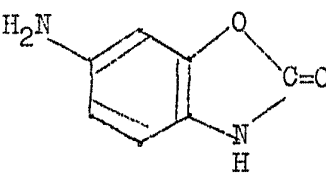
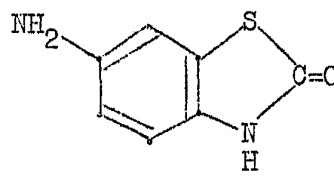
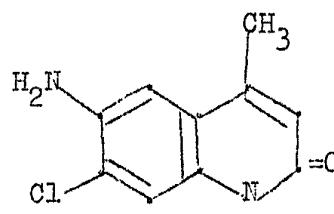
15.

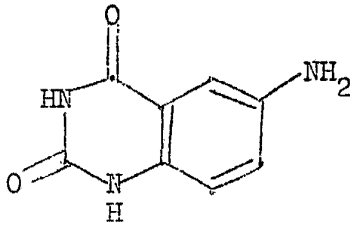
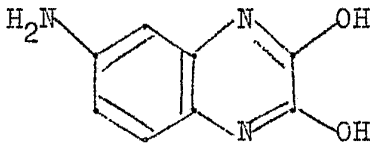
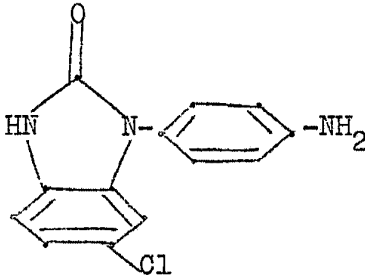
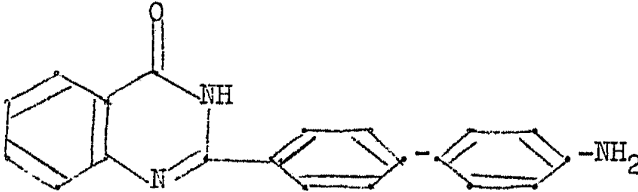
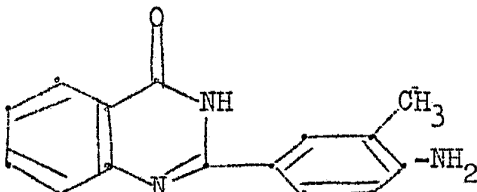
EJEMPLOS 4 a 14

- En la tabla que sigue se describen pigmentos que se obtienen si, de acuerdo con las indicaciones del ejemplo anterior, se condensa el éster metílico de ácido 3,4,5,6-tetracloro-o-cianobenzoico con las aminas reseñadas en la columna II. La columna III indica los maticos de los pigmentos obtenidos.
- 20.

No	II Amina	III Matiz
4		amarillo

No	II Amina	III Matiz
5.	 <p>Chemical structure of 5-amino-1-butyl-1H-benzotriazin-4(1H)-one. It features a benzene ring fused to a 4(1H)-benzotriazin-5(1H)-one ring system. An amino group (NH₂) is attached to the 5-position of the benzene ring, and a butyl group (C₄H₉) is attached to the nitrogen at the 1-position of the triazine ring.</p>	amarillo
10.	 <p>Chemical structure of 5-amino-1-phenyl-1H-benzotriazin-4(1H)-one. It features a benzene ring fused to a 4(1H)-benzotriazin-5(1H)-one ring system. An amino group (H₂N) is attached to the 5-position of the benzene ring, and a phenyl group (fenilo) is attached to the nitrogen at the 1-position of the triazine ring.</p>	anaranjado
15.	 <p>Chemical structure of 5-amino-1-(acetophenyl)-1H-benzotriazin-4(1H)-one. It features a benzene ring fused to a 4(1H)-benzotriazin-5(1H)-one ring system. An amino group (NH₂) is attached to the 5-position of the benzene ring, and an acetophenyl group (a benzene ring with an -NHCOCH₃ group) is attached to the nitrogen at the 1-position of the triazine ring.</p>	"
20.	 <p>Chemical structure of 5-amino-2-methyl-1,2,4-benzoxazin-3(4H)-one. It features a benzene ring fused to a 1,2,4-benzoxazin-3(4H)-one ring system. An amino group (H₂N) is attached to the 5-position of the benzene ring, and a methyl group (CH₃) is attached to the 2-position of the oxazin ring.</p>	amarillo
25.	 <p>Chemical structure of 5-amino-1,2,4-benzoxazin-3(4H)-one. It features a benzene ring fused to a 1,2,4-benzoxazin-3(4H)-one ring system. An amino group (H₂N) is attached to the 5-position of the benzene ring.</p>	amarillo verdoso

Nº	II Amina	III Matiz
5.	 <chem>Nc1ccc(cc1)-c2nc3ccccc3c(=O)[nH]2</chem>	amarillo
10.	 <chem>COC1=CC=C(C=C1N)C2=NC(=O)NC=C2</chem>	rojo
15.	 <chem>Cc1cc(N)ccc1C2=NC(=O)NC=C2</chem>	amarillo
20.	 <chem>Cc1cc(N)ccc1C2=NC(=O)NC=C2</chem>	"
14	 <chem>Cc1cc(N)ccc1C2=NC(=O)NC=S2</chem>	"
25.	 <chem>Cc1cc(N)c(Cl)cc1C2=NC(=O)NC=C2</chem>	"

Nº	II Amina	III Matiz
5.		amarillo
10		"
15		"
20.		"
25.		"

EJEMPLO 21

Se agitan 8,0 g de éster metílico de ácido 3,4,6-tricloro-5-metoxi-2-cianobenzoico con 100 cc de metanol y 1,35 g de metilato sódico, hasta formar una solu-

- ción límpida. A continuación se añaden 4,3 g de 5-amino-1-metil-bencimidazolona y se agita durante 15 horas a la temperatura del ambiente. Se diluye la mezcla reaccional, de la que se está precipitando la sal del pigmento formado,
5. con 100 cc de o-diclorobenceno y luego se la acidifica con 5 cc de ácido acético glacial. Mientras se va destilando metanol y ácido acético glacial, se eleva la temperatura hasta 150° C. Al cabo de dos horas se separa, por filtración a 100°, el colorante insoluble y se le lava con
10. metanol y agua. Después de secar, se obtienen 10,8 g de un pigmento amarillorrojizo.

- Para lograr una forma de pigmento finamente dividida, se introduce el producto bruto, con buena agitación, en una solución de 100 cc de dimetilformamida
15. 2,7 g de metilato sódico y 20 cc de metanol. Luego se vierte la solución en 500 cc de agua y se acidifica con 10 cc de ácido acético. Se separa por filtración el pigmento precipitado, se le lava con agua y se le seca a 60°. El polvo así obtenido sirve para teñir lacas. Las tinturas amarillorrojizas que con él se consiguen se distinguen por extraordinaria solidez al sobrelaqueado y a la luz.
- 20.

Preparación del éster metílico de ácido 3,4,6-tricloro-5-metoxi-2-cianobenzoico.

25. Con agitación, se introducen en una solución de 10,8 g de metilato sódico en 32 cc de metanol y 100 cc de dimetilformamida 30,2 g de sal amónica del ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-cianobenzoico. Cuando la reacción ligeramente exotérmica ha remitido ya, se agita todavía por 15 ho-

ras a la temperatura del ambiente.

Esterificación:

- Se diluye la mezcla reaccional con 80 cc de agua y luego se ajusta el pH a 8-9 por adición de ácido sulfúrico. A continuación se añaden 42 g de bicarbonato sódico y se dejan instilar seguidamente 63 g de sulfato de dimetilo. Terminada la adición, se agita por 30 minutos a la temperatura del ambiente, se calienta brevemente hasta 80° y se vierte la mezcla reaccional en una mezcla de 1 litro de agua y 40 cc de amoníaco concentrado. Se separa por filtración el producto precipitado y se le seca. Se obtiene así 24 g de éster metílico bruto del ácido 3,4,6-tricloro-5-metoxi-2-cianobenzoico, que después de la recristalización a partir de metanol presenta un punto de fusión de 100° C. Sirve de producto intermedio para la isoindolinona respectiva, la cual se obtiene de la manera siguiente :

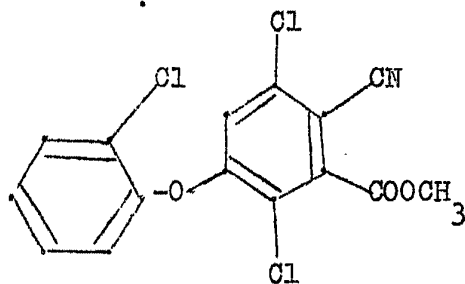
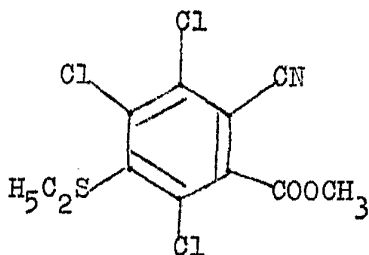
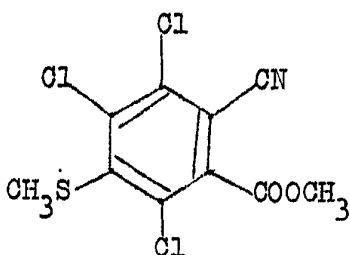
- En una solución de 2,75 g de metilato sódico en 80 cc de metanol se introducen 14,7 g de éster metílico de ácido 3,4,6-tricloro-5-metoxi-2-ciano-benzoico. Se agita por 3 horas a la temperatura del ambiente y luego se vierte la solución en 500 cc de agua que contienen 25 cc de ácido acético. Se separa por filtración el precipitado y se le seca. Se obtienen 15 g de 3,3,6-trimetoxi-4,5,7-tricloro-isoindolinona, con punto de descomposición de 138 a 140°.

EJEMPLOS 22 a 28

En la tabla que sigue se describen pigmentos que se obtienen, si procediendo según las indicaciones del

ejemplo anterior, se reemplaza el éster metílico de ácido 3,4,6-tricloro-5-metoxi-o-ciano-benzoico por las cantidades equivalentes de los ésteres ortociánicos indicados en la columna II. La columna III muestra los matices de los pigmentos que se obtienen .

Nº	II Componente estérico	III Matiz
10.	22	amarillo rojizo
15.	23	"
20.	24	amarillo
25.		



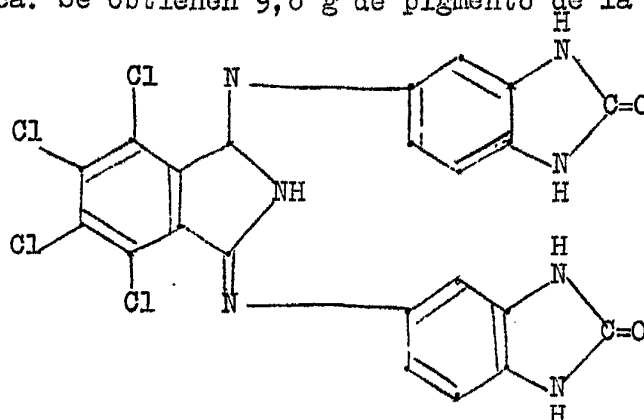
Nº	II Componente estérico	III Matiz
5.	25	amarillo
10.	26	"
15.	27	"
20.	28	"

EJEMPLO 29

25. Se calientan a 110-115° durante 3 minutos 6,9 g de 1,3,3-trimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolenina y 6,6 g de 5-amino-bencimidazolona en una mezola de 100 cc de ácido acético glacial y 100 cc de o-dicloro-benceno. Se separa por filtración en caliente el colorante anaranjado precipitado, se le lava con etanol, acetona y agua y se

le seca. Se obtienen 9,8 g de pigmento de la fórmula

5.



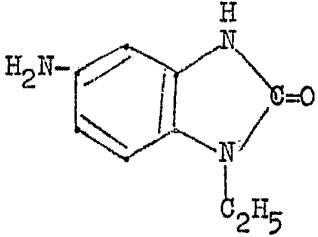
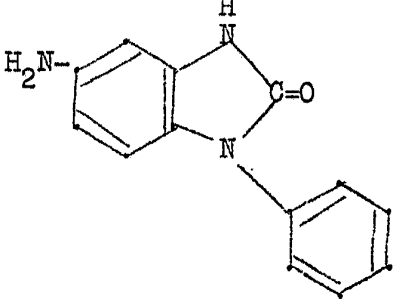
10. El pigmento bruto puede emplearse directamente para la tinción de lacas. Las tinturas anaranjadas que con él se obtienen son sólidas al sobrelaqueado y presentan altas propiedades de resistencia a la luz.

EJEMPLOS 30 a 33

15. En la tabla que sigue se reseñan otros pigmentos que se obtienen si, de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 1, se condensa 1,3,3-trimetoxi-4,5,6,7-tetracloroisoindolenina con la amina indicada en la columna II, en la relación molar de 1:2.

20.

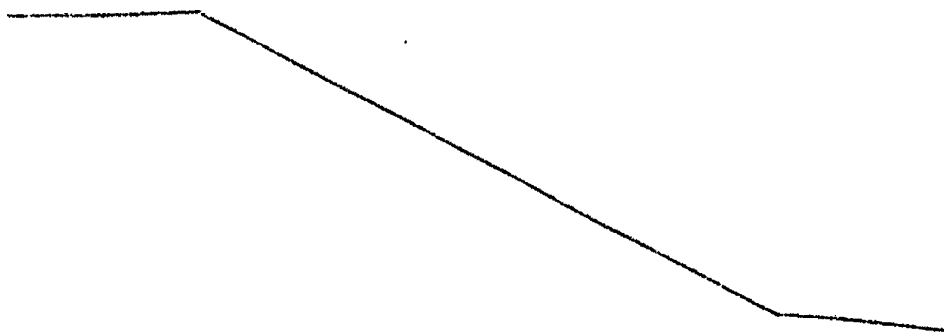
Nº	Amina	Matiz en la laca
30		anaranjado
25.		"

Nº	Amina	Matiz en la laca
5.	<div style="text-align: center;">  <p>Chemical structure of 7-amino-6-ethyl-1,3-dihydro-2H-indolizin-2-one. It features a benzene ring fused to a five-membered ring containing two nitrogen atoms and a carbonyl group. An amino group (H₂N) is attached to the benzene ring, and an ethyl group (C₂H₅) is attached to the nitrogen atom in the five-membered ring.</p> </div>	anaranjado
10.	<div style="text-align: center;">  <p>Chemical structure of 7-amino-6-phenyl-1,3-dihydro-2H-indolizin-2-one. It features a benzene ring fused to a five-membered ring containing two nitrogen atoms and a carbonyl group. An amino group (H₂N) is attached to the benzene ring, and a phenyl ring is attached to the nitrogen atom in the five-membered ring.</p> </div>	"
15.		

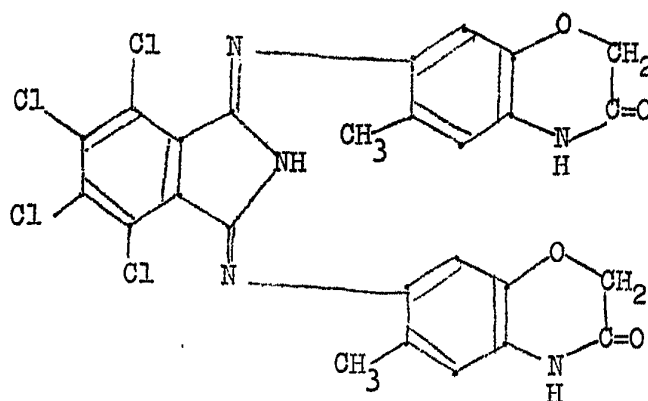
EJEMPLO 34

Se calientan a 150° durante 30 minutos 7,2 g de 1,3,3,4,5,6,7-heptacloroisindolenina, 8,0 g de 7-amino-6-metil-fenmorfolona-(3) y 5,0 g de acetato sódico anhidro en 150 cc de o-diclorobenceno. Se separa por filtración a 100° el pigmento formado, se le lava con metanol, acetona y agua y se le seca. Se obtienen 8,3 g del pigmento de la fórmula

25.



5.



10.

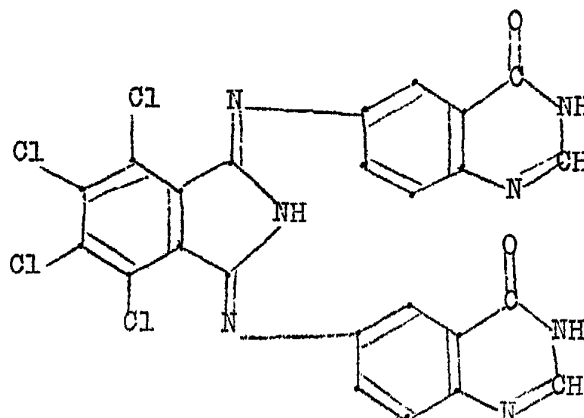
Las hojas de cloruro de polivinilo que se tifican con este pigmento de colorido intenso resultan completamente sólidas a la migración.

EJEMPLO 35

15.

Con agitación enérgica, se calientan a temperatura de ebullición durante 10 minutos 10,2 g de 1,3,3-trimorfolino-4,5,6,7-tetracloro-isocindolenina y 7,8 g de 6-amino-quinazolona-4- en 200 cc de ácido acético glacial. Se separa por filtración en caliente el colorante formado, de color amarillo anaranjado, se le lava con metanol, acetona y agua y se lo seca. Se obtienen 9,8 g de pigmento de la fórmula

20.



25.

El polvo bruto de colorante puede incorporarse sin otro tratamiento a las tintas para imprenta, las masas

termoplásticas o las lacas. Se obtienen con él tinturas amarilloanaranjadas de color vivo y propiedades de solidez sobresalientes, en particular buena solidez a la luz y a la migración

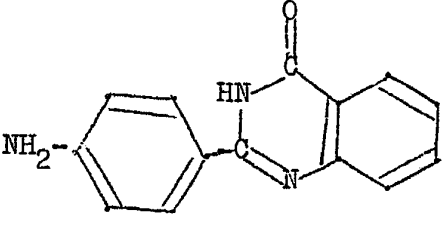
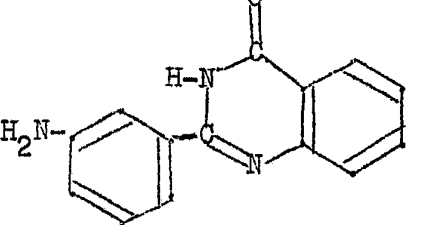
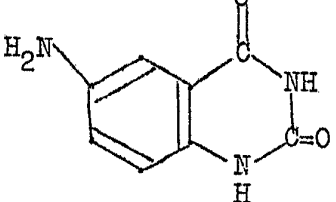
5.

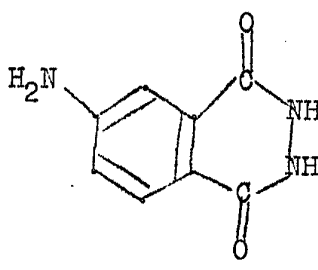
EJEMPLOS 36 a 39

Si se reemplazan los 7,8 g de 6-amino-quinazolina-4 por la cantidad equimolar de una de las aminas reseñadas en la Tabla 3, se obtienen, procediendo de la misma manera, pigmentos igualmente sólidos, con los matices que se indican en la columna 3.

10.

Tabla 3

Nº	Amina	Matiz en imprenta
15.	 <p>Chemical structure of 6-aminoquinazolin-4(1H)-one, showing a benzene ring fused to a six-membered heterocyclic ring containing two nitrogen atoms and a carbonyl group. An amino group (NH₂) is attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	amarillo anaranjado
20.	 <p>Chemical structure of 6-aminoquinazolin-2(1H)-one, showing a benzene ring fused to a six-membered heterocyclic ring containing two nitrogen atoms and a carbonyl group. An amino group (H₂N) is attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	amarillo verdoso
25.	 <p>Chemical structure of 6-amino-2,4-dihydroquinazolin-5(1H)-one, showing a benzene ring fused to a six-membered heterocyclic ring containing two nitrogen atoms and a carbonyl group. An amino group (H₂N) is attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	amarillo rojizo

Nº	Amina	Matiz en imprenta
5. 39	 <p>The chemical structure shows a benzimidazolone ring system. It consists of a benzene ring fused to a five-membered imidazolone ring. An amino group (H₂N) is attached to the benzene ring at the 5-position. The imidazolone ring has two NH groups and two carbonyl (C=O) groups.</p>	amarillo rojizo

EJEMPLO 40

10. Se calientan a temperatura de ebullición, durante una hora, 5,6 g de 1-amino-3-imino-4,5,6,7-tetracloro-indolenina y 7,2 g de 5-amino-1-metil-benzimidazolona en 300 cc de ácido acético glacial. Se separa por filtración en caliente el pigmento segregado, se le lava con metanol, acetona y agua y se le seca. Se obtienen 9,5 g de pigmento anaranjado, que es idéntico al descrito en el Ejemplo 30.
- 15.

EJEMPLO 41

20. Se muelen durante 48 horas en un molino de bolas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 4, junto 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 seca), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

25. Si se rocía este barniz sobre una hoja de aluminio, se seca preliminarmente a la temperatura del ambiente durante 30 minutos y se cuece luego a 120° C durante 30 minutos, se obtiene un laqueado amarillo que, además de tener buena intensidad de colorido, se distingue por muy buena resistencia al sobrelaqueado, a la luz y a la in -

temperie.

EJEMPLO 42

5. Se trituran 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 4, junto con 36 g de hidróxido aluminico, 60 g de barniz de aceite de linaza de viscosidad mediana y 2 g de linoleato de cobalto, en una calandria de tres rodillos. Las impresiones amarillas producidas con la pasta colorante así originada son vivas y de extraordinaria solidez a la luz.

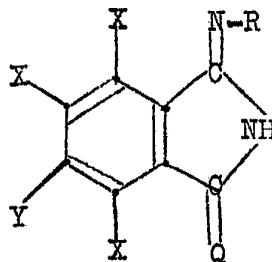
EJEMPLO 43

10. Se mezclan 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 9 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 mezcla, en una calandria a 160° C y durante 15 minutos, una hoja delgada. La tintura amarilla que así se produce es viva y resistente a la migración, al calor y a la luz.
- 15.

REIVINDICACIONES

20. 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. 7718/73 del 29 de mayo de 1973 y 7719/73 del 29 de mayo de 1973.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos de iminoisoindolina, de la fórmula



donde

- X significa átomos de halógeno;
- Y significa un átomo de halógeno o un grupo de alcoxilo, cicloalcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio;
- R significa un radical aromático que contiene un grupo -CONH ligado cíclicamente;

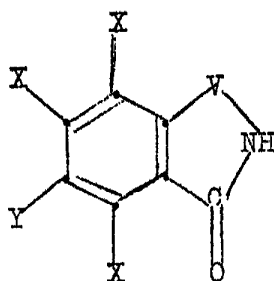
y

- Q significa un átomo de O o un grupo de la fórmula R-N=,

10.

aptos para la pigmentación de material orgánico macromolecular, caracterizado por condensarse en frío, y, eventualmente con calefacción entre 50° y 250°C, preferentemente en medio disolvente orgánico inerte una tri- o tetra-halogen-isocindolinona-1- de la fórmula

15.

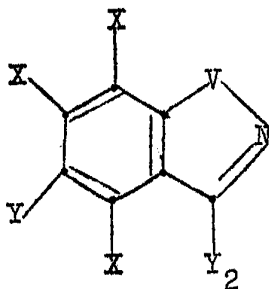


(II)

20.


preferentemente en presencia de agentes aceptores de bases, y opcionalmente, una tri- o tetra-halogenisocindolenina de la fórmula

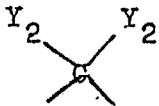
25.



(III)

preferentemente en presencia de agentes aceptores de ácido en cuyas fórmulas,

V significa un grupo de la fórmula 

5.  , donde X₄ significa un grupo de imino o tio, y los símbolos

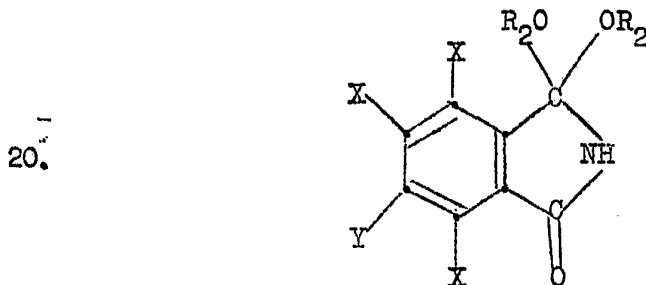
Y₂ significan átomos de halógeno, grupos de alcoxilo o grupos amínicos secundarios), con una amina de la fórmula

10. $R-NH_2$

donde

R significa un radical aromático que contiene un grupo carbonamídico ligado cíclicamente.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que selectivamente se parte de una isoin-
dolinona de la fórmula



donde

25. X e Y tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 1, y más selectivamente átomos de cloro mientras que

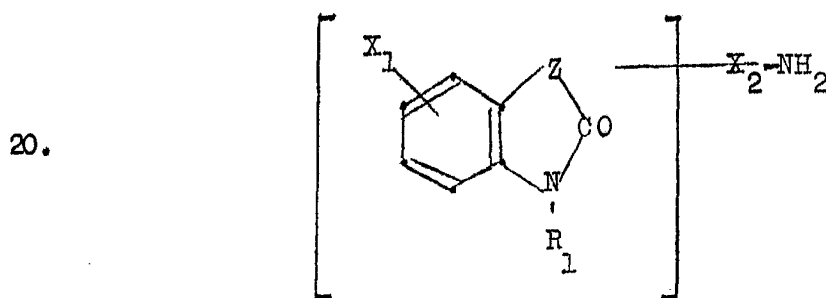
R₂ significa un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también de una forma selectiva se parte de una isoindolenina de la fórmula indicada en la que Y_2 significa átomos de cloro, grupos alcoxicos de 1 a 4 átomos de carbono o grupos amínicos terciarios.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que asimismo se selecciona como material de partida una isoindolenina de la fórmula indicada en la que X_4 significa un grupo imínico e Y_2 significa un grupo amínico.

15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo selectivo se parte de una isoindolenina de la fórmula indicada en la que X e Y significan átomos de cloro.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que como componente amínico se selecciona una amina de la fórmula



donde

25. R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos,

alcofílicos o alcanoilamínicos de 1 a 4 átomos de carbono;

5. X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcofílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico;

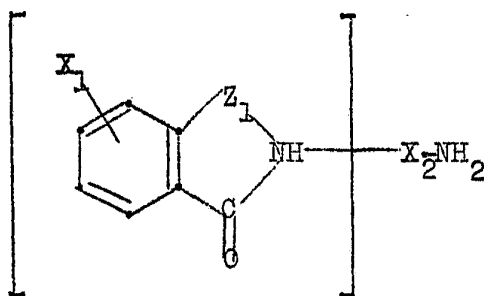
X_2 significa un enlace directo o un grupo fenílico, fenilazoico, fenilazofenilénico o benzoilamínico;

y

10. Z significa un puente de uno o dos miembros, aunque debe representar un grupo -NH cuando R_1 no es un átomo de hidrógeno.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también se elige como componente amínico una amina de la fórmula

15.



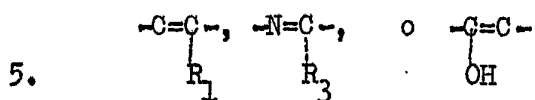
20.

donde

X_1 , X_2 y Z_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

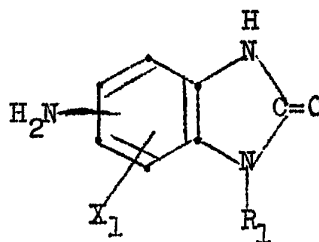
25. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también se elige una amina de la fórmula indicada en la que Z , en dicha fórmula, significa el grupo de la fórmula $-NR_3-$ (donde R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un

radical fenilico, o bien puede estar ligado por un enlace directo al grupo imínico del radical isoindolinónico) o significa un grupo de las fórmulas $-OCH_2-$, $-NHCO-$, $-CONH-$,



(donde R_1 tiene el mismo significado que se le asigna en la reivindicación 7).

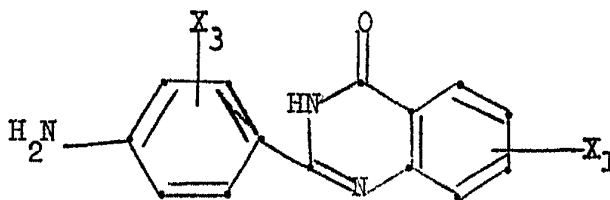
10. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que asimismo se parte de una amina de la fórmula



15. donde

X_1 y R_1 tienen el mismo significado que se le asigna en la reivindicación 7.

20. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo se elige una amina de la fórmula

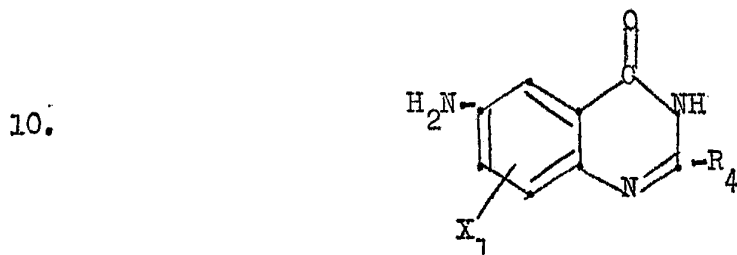


donde

25. X_1 tiene el mismo significado que se le asigna en la reivindicación 7 y

X_3 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenólico.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse como material de partida una amina de la fórmula



donde

15. X_1 tiene el mismo significado que se le asigna en la reivindicación 7 y
- R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxílico, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenílico.

20. 12. Procedimiento para la preparación de pigmentos de iminoisoindolina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 MAYO 1974

p. a.

JAIME ISERN!

p. p.

Firmado FELIPE PRIETO