

442177

Case 3-9636/+

Int. Cl.² C09B

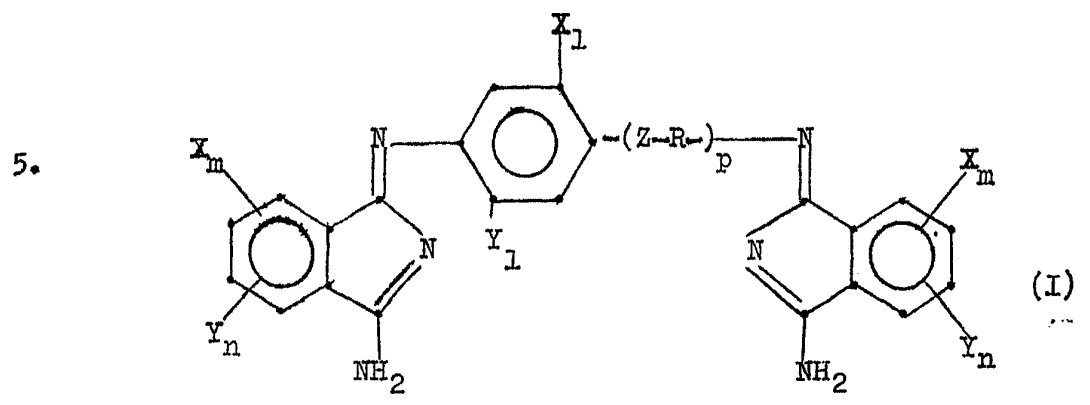
PATENTE
DE
INVENCION

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos pigmentos
de iminoisoindolenina de la fórmula



en la que

10. R significa un radical fenilénico o difeni-

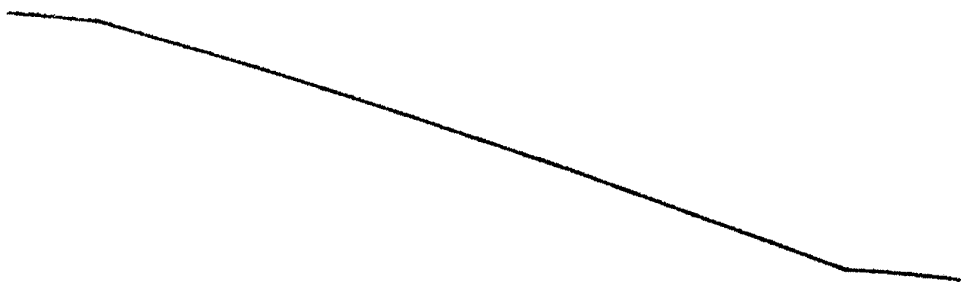
lénico,

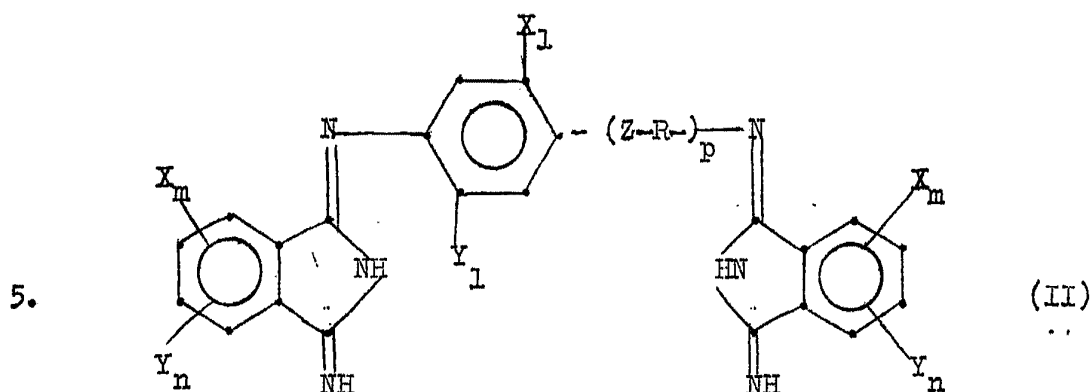
5. X significa un grupo de alquilo, de alcoxilo, de alcancilamino o de alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo nitro o un grupo (eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C) de fenilo, de benzoilamino o de fenoxi- o fenil-sulfonilo,
10. X_1 significa un átomo de H o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo de alcoxycarbonilo con 2 a 6 átomos de C o un grupo de nitro, de trifluorometilo, de carbamoilo, o de ciano,
15. Y_1 significa un átomo de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C o un grupo de trifluorometilo,
- Z significa un grupo $-NHCO$ o $-NHCONH$,
- \underline{m} significa un número por valor de 1 a 4,
- \underline{n} significa un número por valor de 0 a 2,
20. \underline{p} significa un número por valor de 0 a 1

y la suma de

$m + n$ importa 4.

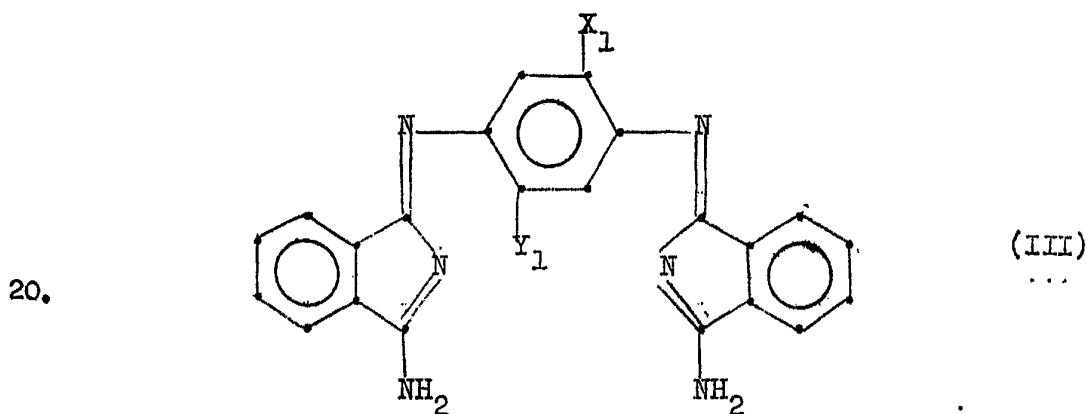
Posiblemente los pigmentos de este invento se hallan también en la forma tautómera





10. Se prefieren los pigmentos de la fórmula I en los que X significa un átomo de H, X₁ significa un átomo de cloro o de bromo, Y₁ significa un átomo de cloro o de bromo o un grupo de metilo, metoxilo o etoxilo y m significa el número 4, y en particular aquellos en los que X₁ e Y₁ significan átomos de cloro.

15. Tienen interés especial los pigmentos de la fórmula

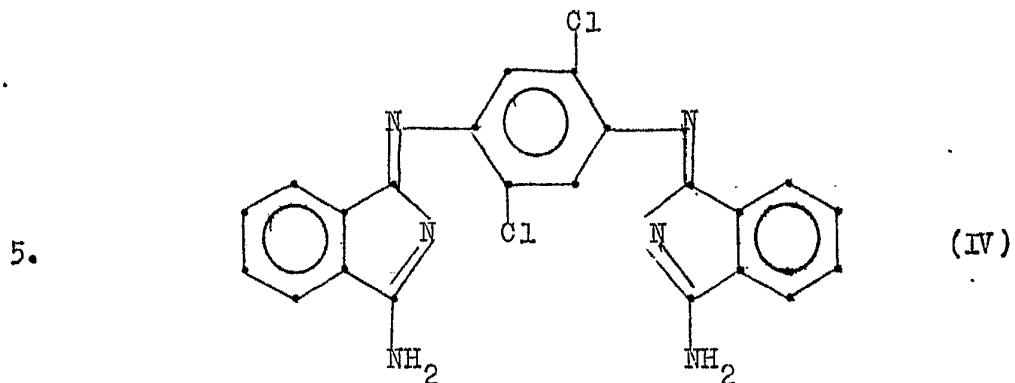


en la que

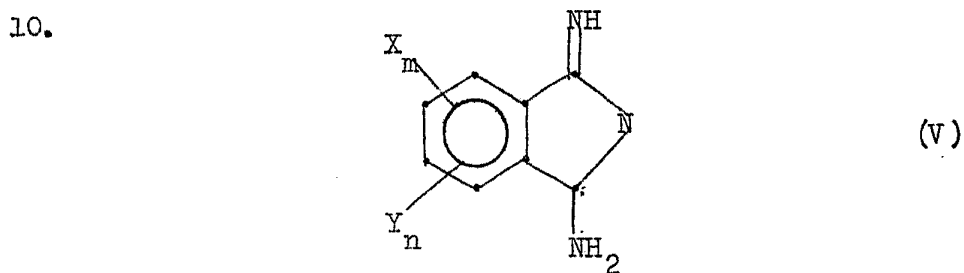
X₁ e Y₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

25. y preferentemente aquellos en los que X₁ significa un átomo de cloro o de bromo e Y₁ significa un átomo de

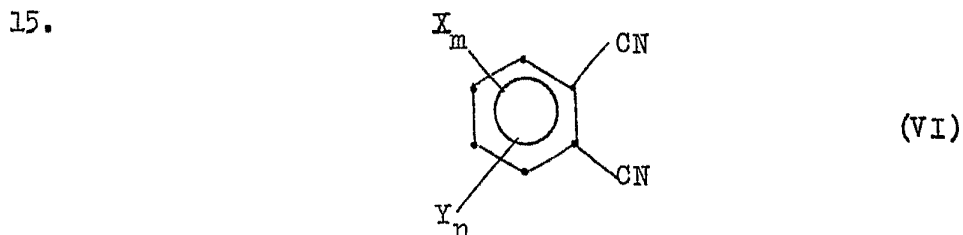
cloro o de bromo o un grupo de metilo; pero en particular los de la fórmula



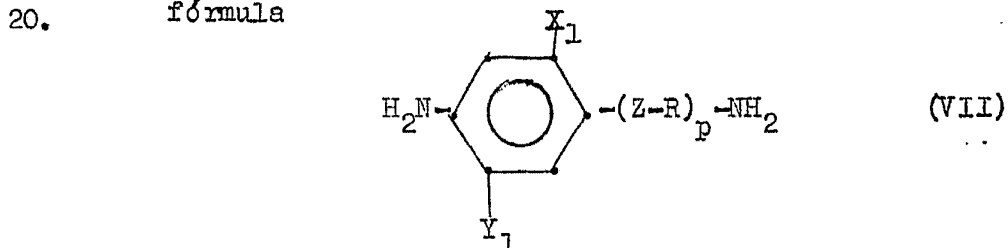
Se llega a los nuevos pigmentos si se condensa una aminoiminoisindolenina de la fórmula



o -n ftalonitrilo de la fórmula



en la relación molar de 2:1, con una diamina de la fórmula



Se parte con preferencia de aminoiminoisoindoleninas de la fórmula (V) en las que X e Y significan átomos de H, o sea de la l-amino-3-iminoisoindolenina.

5. Como otros ejemplos cabe citar:

la l-amino-3-imino-4-cloro-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5,6-dicloro-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-metil-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-metoxi-isoindolenina

10. la l-amino-3-imino-5-etoxi-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-fenoxi-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-acetilamino-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-benzoilamino-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-metilsulfonil-isoindolenina

15. la l-amino-3-imino-5-fenilsulfonil-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-nitro-isoindolenina

la l-amino-3-imino-5-fenil-isoindolenina y

la l-amino-3-imino-5,6-difenil-isoindolenina.

20. Dichas amino-iminoisoindoleninas constituyen compuestos conocidos, que se obtienen por el procedimiento de la DT-PS 879.100 mediante reacción de ftaloni-trilos de la fórmula (VI) con amoníaco o sus derivados.

25. Para la síntesis de los pigmentos de este invento puede también partirse directamente de los ftaloni-trilos de la fórmula (VI), en cuyo caso se originan intermediariamente las l-alcoxi-3-imino-isoindoleninas.

Como ejemplos cabe reseñar los ftaloni-trilos siguientes:

ftalonitrilo

3-cloro-ftalonitrilo

3,4-dicloro-ftalonitrilo

4-metil-ftalonitrilo

5. 4-metoxi-ftalonitrilo

4-etoxi-ftalonitrilo

4-fenoxi-ftalonitrilo

4-acetilamino-ftalonitrilo

4-benzoilamino-ftalonitrilo

10. 4-metilsulfonil-ftalonitrilo

4-fenilsulfonil-ftalonitrilo

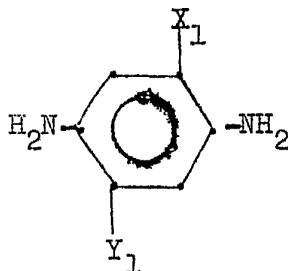
4-nitro-ftalonitrilo

4-fenil-ftalonitrilo y

4,5-difenil-ftalonitrilo.

15. En calidad de diaminas se emplean con preferencia las de la fórmula (VII) en que X_1 significa un átomo de cloro o de bromo e Y_1 significa un átomo de cloro o de bromo o un grupo de metilo, de metoxilo o de etoxilo; y en particular las de la fórmula

20.



25.

Tiene interés especial la 2,5-dicloro-1,4-fenilondiamina.

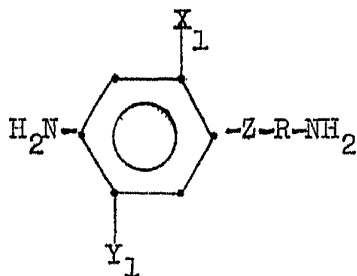
Como otras diaminas cabe señalar:

la 2-cloro-1,4-fenilondiamina

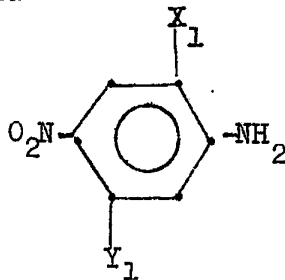
- la 2-bromo-1,4-fenilondiamina
- la 2-yodo-1,4-fenilendiamina
- la 2-fluoro-1,4-fenilendiamina
- la 2-metil-1,4-fenilendiamina
- 5. la 2-metoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2-etoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2-nitro-1,4-fenilendiamina
- la 2-trifluorometil-1,4-fenilondiamina
- la 2-ciano-1,4-fenilendiamina
- 10. la 2-metoxicarbonil-1,4-fenilendiamina
- la 2-carbamoil-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dibromo-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina
- 15. la 2,5-dimetoxi-1,4-fenilondiamina
- la 2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-bis-trifluorometil-1,4-fenilendiamina
- la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina
- la 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
- 20. la 2-cloro-5-etoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilondiamina y
- la 2-metil-5-etoxi-1,4-fenilondiamina.

Estas diaminas son compuestos conocidos.

25.



se obtienen por condensación de un aminonitrobenzeno de la fórmula



con un cloruro de ácido nitrobenzeno o nitrodifenil-carboxílico o un isocianato de nitrofenilo o nitrodifenilo y reducción del compuesto dinitro resultante.

10. Como ejemplos de diaminas bicíclicas cabe reseñar:

la 4,4'-diamino-2,5-dicloro-benzoanilida

la 4,4'-diamino-2,5-dimetil-benzoanilida

la 4,4'-diamino-2,5-dimetoxi-benzoanilida

15. la 4,4'-diamino-2-cloro-5-metil-benzoanilida

la 4,4'-diamino-2-cloro-5-metoxi-benzoanilida

la 4,4'-diamino-2-metil-5-metoxi-benzoanilida

la 4,3'-diamino-4',2,5-tricloro-benzoanilida

la 4,3'-diamino-2,5-tricloro-4'-metoxi-benzoanilida

20. la 4,3'-diamino-2,5-tricloro-4'-metil-benzoanilida

la 4,3'-diamino-2,5,2',4'-tetracloro-benzoanilida

la 4-amino-2,5-dicloro-4'-(4"-aminofenil)-benzoanilida y

la bis-N,N'-(4-amino-2,5-diclorofenil)-urea.

25. La condensación del compuesto de la fórmula V o respectivamente de la fórmula VI con la diamina se efectúa parcialmente ya en frío, eventualmente con

calentamiento de los componentes íntimamente mezclados, y con especial ventaja en presencia de disolventes orgánicos inertes, o sea que no participen en la reacción.

Se usan con ventaja disolventes orgánicos miscibles con el agua; por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores,

5. como los alcanos inferiores (por ejemplo, metanol, isopropanol o butanol), éteres cíclicos inferiores (como dioxano o éter monometílico de etilenglicol), cetonas alifáticas inferiores (como acetona) o amidas de ácido carbóxico (como la formamida). La condensación se realiza así ya a temperaturas relativamente bajas. Se actúa ventajosamente en presencia de agentes aceptoros de bases; como tales cabe señalar, por ejemplo, los ácidos grasos inferiores, que entonces sirven al mismo tiempo de disolventes, en particular el ácido acético.
- 10.
- 15.

El nuevo pigmento se precipita del medio reaccional inmediatamente que ha sido formado. Para ciertos fines es directamente utilizable como pigmento bruto; pero resulta ventajoso acondicionarlo por métodos ya conocidos antes de su aplicación; por ejemplo, mediante extracción con disolventes orgánicos o mediante molienda con auxiliares de molienda que luego vuelven a excluirse, como sales o, en particular, hexacloroetano, o mediante reprecipitación alcalina. De esta manera pueden mejorarse todavía la pureza, la intensidad del colorido y la transparencia.

20.

25.

Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos que en forma finamente dividida son utilizables para la pigmentación de material orgánico macromo-

- lecular; por ejemplo, de éteres y ésteres de celulosa, como etilcelulosa, acetilcelulosa o nitrocelulosa, poli-
amidas, poliuretanos o poliésteres, resinas naturales o
artificiales (por ejemplo, aminoplastos), en particular
5. resinas acrílicas termoplásticas y endurecibles, resinas
de urea y melamina con formaldehído, resinas alquídicas,
fenoplastos, policarbonatos, poliiolefinas, como
poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, poli-
propileno, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido polia-
10. crílico, goma, caseína, silicona y resinas de silicona,
solos o en mezclas. Para ello es indiferente que dichos
compuestos macromoleculares se hallen en forma de masas
plásticas, en forma de fusiones o en forma de soluciones
para hilar, barnices, materiales de pintura o tintas
15. para imprimir o estampar. Según la finalidad de empleo,
resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como
matizadores o en forma de preparados.

- Los nuevos pigmentos se distinguen por altas
propiedades de solidez, especialmente por extraordinaria
20. solidez a la luz, a la migración y a la intemperie,
así como por gran intensidad de colorido, alto brillo,
buena dispersabilidad y resistencia al calor. También
es asombrosa su buena estabilidad frente a los ácidos.

- En comparación con los pigmentos descritos
25. en la DT-OS 2.322.777, los pigmentos de este invento
se distinguen por mayor intensidad de colorido y mejor
resistencia a la luz y a la intemperie. En la DT-PS
945.782 se describen compuestos semejantes que se ob-
tienen por condensación de 2 moles de ftalonitrilo con

- 1 mol de m-fenilendiamin. Sin embargo, estos productos sirven únicamente de intermediarios, porque no resisten al calor. Por ejemplo, al calentarlos a temperaturas entre 150 y 200° en disolventes orgánicos inertes,
5. desprenden amoníaco, con cierre del anillo. En cambio, los pigmentos de este invento se distinguen por buena resistencia térmica.

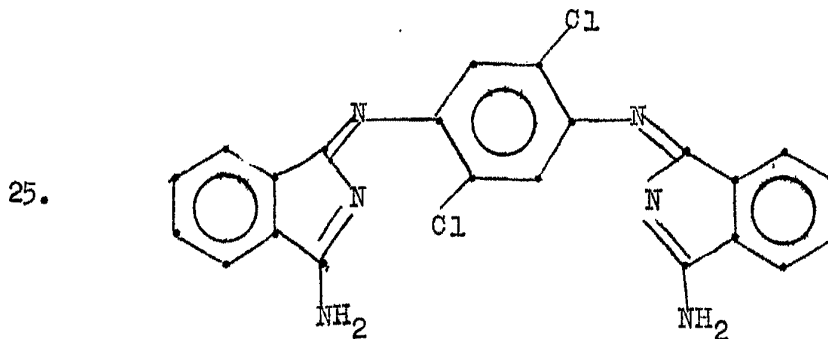
- En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso y los grados se refieren a grados centígrados.
- 10.

Ejemplo 1

- Se calientan a 80°, con agitación 15,5 g de 1-amino-3-imino-isoindolenina y 5,3 g de 2,5-dicloro-1,4-fenilondiamina en 150 cc de ácido acético glacial.
15. Se precipita un sedimento cristalino amarillo, que al cabo de 30 minutos es separado por filtración. Se le lava con metanol, acetona y agua y se le seca.

Rendimiento: 10,3 g , correspondientes al 79 % del teórico.

20. De los datos analíticos puede asumirse la constitución siguiente:



	C	H	Cl	N
calculado	60,6	3,13	16,4	19,0
hallado	60,97	3,13	16,40	19,40

- El producto puede utilizarse directamente como pigmento. Con él pueden teñirse en tonos amarillos hojas de cloruro de polivinilo que presentan buena resistencia a la migración y a la luz. Incorporado a los barnices, este pigmento muestra muy buena resistencia a la luz, a la intemperie y al sobrelaqueado.

10. Ejemplos 2 a 5

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza la 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina por las diaminas siguientes:

Ejemplo	
15. 2	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina
3	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina
4	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
5	2,5-dibromo-1,4-fenilendiamina

20. se obtienen igualmente pigmentos amarillos que presentan propiedades de solidez de la misma calidad. Para conseguir el punto óptimo en estas propiedades se suspenden los pigmentos una vez más en 100 cc de dimetilformamida, se calienta a 100° con agitación, se filtra en caliente y se lava con dimetilformamida y agua.

25.

Ejemplo 6

Se calientan en reflujo y con agitación en 100 cc de metanol 15,5 g de 1-amino-3-imino-isoindolo-

- nina y 3,5 g de 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina. Se separa por filtración el precipitado, se le lava con metanol y agua y se le seca. Se añade el producto una vez más a 100 cc de dimetilformamida, se calienta a 100° con agitación y se filtra en caliente. Después del secado, se obtienen 7,2 g del pigmento que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7

- Si en el Ejemplo 1 se reemplaza la 1-amino-3-imino-isoindolenina por 14 g de 1-amino-3-imino-5,6-dicloro-isoindolenina, procediendo de la misma manera se obtiene un pigmento amarillo rojizo.

Ejemplo 8

- Se calientan a 50°, con agitación, 6,7 g de ftalodinitrilo, 4,42 g de 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina y 0,54 g de metilato sódico en 50 cc de metanol. Se mantiene dicha temperatura hasta que se ha originado una solución limpia, y entonces se deja enfriar. Se precipita gradualmente un sedimento. Al cabo de 48 horas se acidifica con 5 cc de ácido acético y se filtra. Después de secar, se obtienen 5,2 g de pigmento cuyo espectro infrarrojo concuerda con el del pigmento del Ejemplo 1.

Ejemplo 9

- Se remueven entre sí 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, a 140° y durante 7 minutos.

Se obtiene una lámina teñida de amarillo con muy buena resistencia a la luz y a la migración.

Ejemplo 10

- 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 1, 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 materia sólida), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

- Si se rocía este barniz sobre una lámina de aluminio, se le somete a secado previo de 30 minutos a la temperatura del ambiente y luego se le cuece durante 30 minutos a 120° C, se obtiene un laqueado amarillo brillante, que se distingue por buena intensidad de colorido y por muy buenas propiedades de resistencia al sobrelaqueado, a la luz y a la intemperie.

Ejemplo 11

(Iaca al fuego de resina acrílica)

- 4 partes del pigmento, finamente dividido, del Ejemplo 1 se deslían en 20 partes de disolvente de la composición siguiente:
- 50 partes de Solvesso 150 (mezcla de hidrocarburos aromáticos),
- 15 partes de acetato de butilo,
- 5 partes de Exkin II (regulador de la contextura a base de cetoxima)
- 25 partes de metil-isobutilcetona y
- 5 partes de aceite de silicona (al 1 % en

Solvesso 150).

Cuando se ha conseguido la distribución perfectamente fina (al cabo de 15 a 60 minutos, según el tipo de agitador), se añaden los aglomerantes, o sea:

5. 48,3 partes de Baycrl L 530 (resina de melamina)
(al 55 % en butanol).

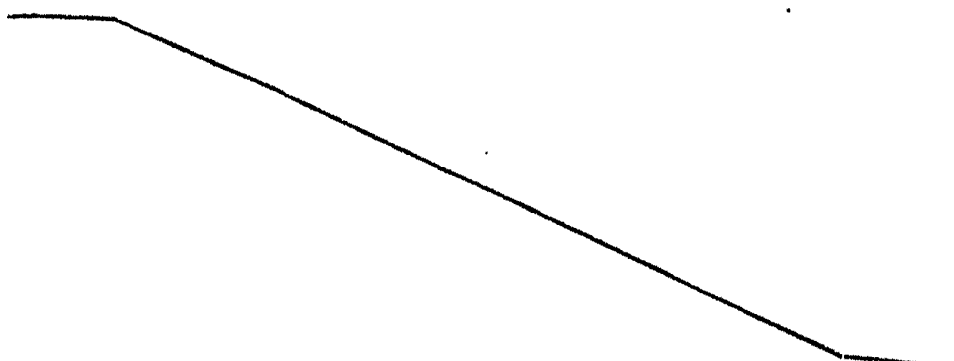
10. Después de breve homogeneización, se aplica la laca por métodos corrientes, como la pulverización y la inmersión, o especialmente para el revestimiento continuo de chapas metálicas, por el método "Coil-Coating", y se la cuece (cocción: 30 minutos a 130°). Los laqueados amarillos resultantes se distinguen por muy buena textura, gran brillo y excelente finura de distribución del pigmento, así como por excelentes propiedades de resistencia a la intemperie.

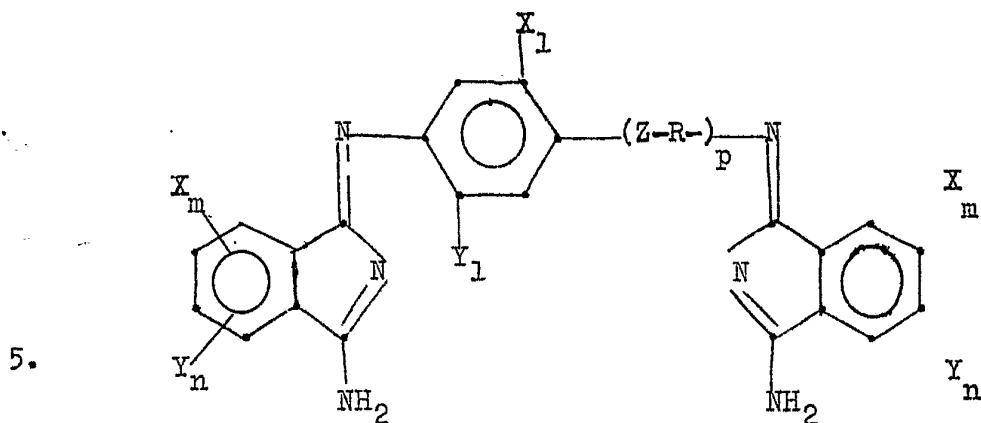
= . =

REIVINDICACIONES

20. 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 14526/74 del 30 de Octubre de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de los pigmentos de iminoisocindolenina de la fórmula



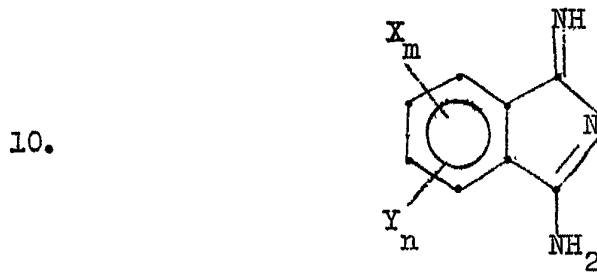


en la que

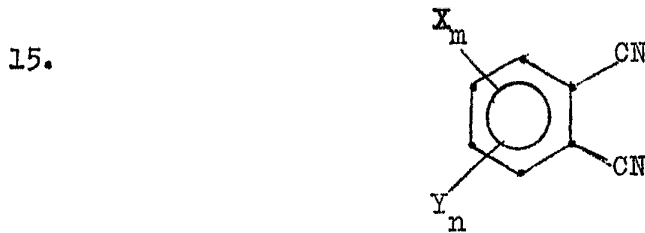
- R significa un radical fonilónico o difenilónico,
10. X significa un átomo de H o de halógeno,
- Y significa un grupo de alquilo, de alcoxilo, de alcenoilamino o de alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo nitro o un grupo (eventualmente substituído por átomos de
15. halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C) de fenilo, de benzoilamino o de fenoxi- o fenil-sulfonilo,
- X₁ significa un átomo de H o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos
20. de C, un grupo de alcóxicarbonilo con 2 a 6 átomos de C o un grupo de nitro, de trifluorometilo, de carbamoilo o de ciano,
- Y₁ significa un átomo de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C
25. o un grupo de trifluorometilo,
- Z significa un grupo -NHCO o -NHCONH,

m significa un número por valor de 1 a 4,
n significa un número por valor de 1 a 3,
p significa un número por valor de 0 a 1
y la suma de

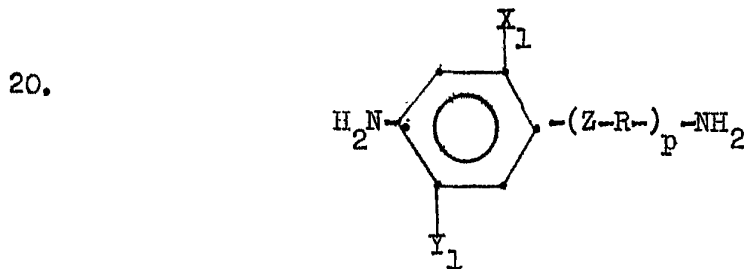
5. $m + n$ importa 4,
caracterizado por condensarse en la relación molar de
2:1 una aminoiminoisocindolenina de la fórmula



y, opcionalmente un ftalonitrilo de la fórmula



con una diamina de la fórmula



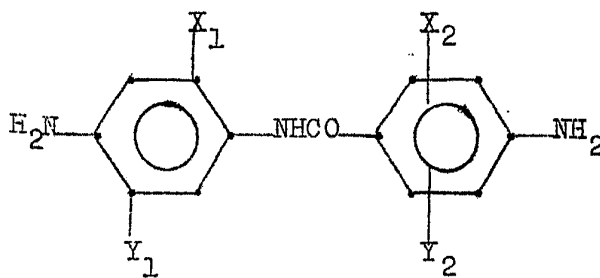
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por partirse de una amino-iminoisocindole-
nina de la fórmula indicada en la que X significa un
átomo de H y m significa el número 4.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de una diamina de la fórmula indicada en la que X_1 significa un átomo de cloro o de bromo e Y_1 significa un átomo de cloro o de bromo o un grupo de metilo, de metoxilo o de etoxilo.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de una diamina de la fórmula indicada en la que X_1 significa un átomo de cloro o de bromo e Y_1 significa un átomo de cloro o de bromo o un grupo de metilo.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por partirse de la 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una diamina de la fórmula



en la que X_1 e Y_1 tiene el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que X_2 e Y_2 significan átomos de H o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de C.

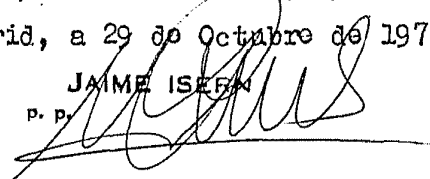
7. Procedimiento para la preparación de pigmentos de iminoisindolemina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de Octubre de 1975.

p. a. JAIME ISEB

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA