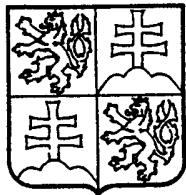


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 03038-91.P

(13) A3

5(51) C 09 B 57/04

(22) 04.10.91

(32) 05.10.90

(31) 90/03218

(33) CH

(40) 15.04.92

(71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH

(72) Ruf Klaus dr., Bollschweil, DE

(54) Způsob výroby bis-isoindolinonových pigmentů

(57) Způsob výroby bis-isoindolinonových pigmentů obecného vzorce I, reakcí 2 mol isoindolinonu obecného vzorce II s jedním mol diaminu obecného vzorce $H_2N-A-NH_2$, spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla. Pro významy substituentů A, X, X_1 a X_2 se odkazuje na patentový nárok 1.

PRŮV PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD	0 4 5 7 9 6	7V 3034-917
PRIL		0 4 X 9 1	21

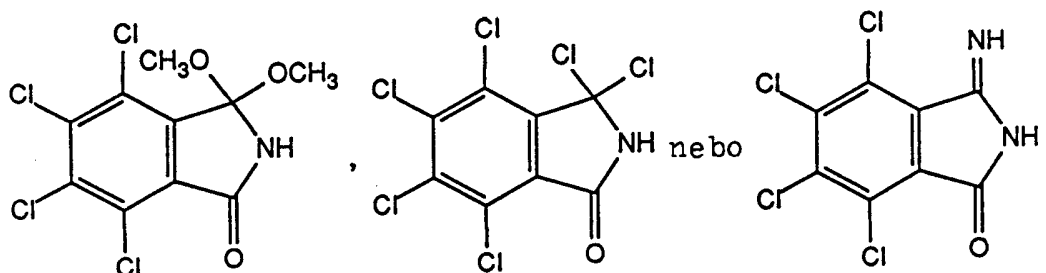
Způsob výroby bis-isoindolinonových pigmentů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby bis-isoindolinonových pigmentů o sobě známým způsobem, avšak za použití 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla.

Dosavadní stav techniky

Bis-isoindolinonové pigmenty jsou již delší dobu známy a způsob jejich výroby spočívající v kondenzaci určitých isoindolinonů, jako například sloučenin vzorce



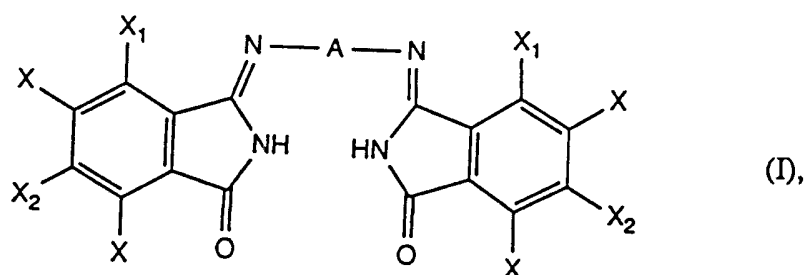
s diaminy je popsán ve velkém počtu publikací, z nichž se jako příklady uvádějí US patentové spisy č. 2 973 358, 3 971 805, 4 006 162, 4 043 999, 4 231 931 a 4 327 024. Kondenzace se přitom s výhodou provádí v o-dichlorbenzenu jako rozpouštědle, co se obecně také provádí ve velkém technickém měřítku. V publikacích, které jsou uvedeny svrchu, se obecně uvádí a ve vlastních příkladech dokládá, že jsou vhodná také jiná rozpouštědla, mimo jiné například xylen (US patent č. 2 973 385, příklad 4).

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že při použití 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla pro kondenzační

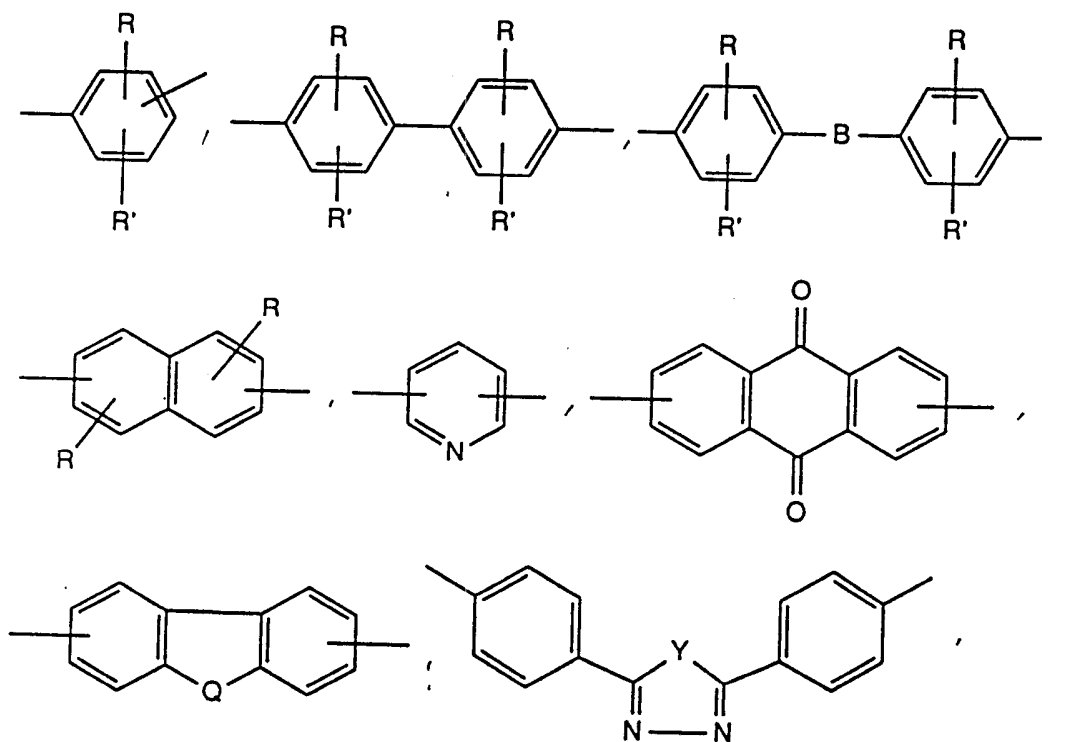
reakci zmíněnou svrchu, se získají produkované sloučeniny, které se s překvapením vyznačují lepšími vlastnostmi a zvláště vysokou čistotou, ve srovnání s produkovanými sloučeninami, které se dostanou při použití jiných chlorovaných rozpouštědel a také o-dichlorbenzenu.

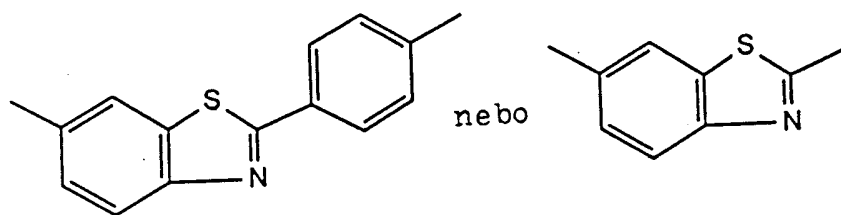
Tento vynález se proto týká způsobu výroby isoindolinonových pigmentů obecného vzorce I



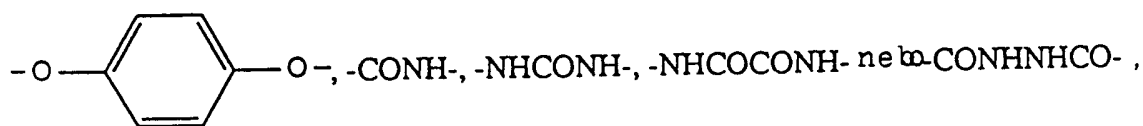
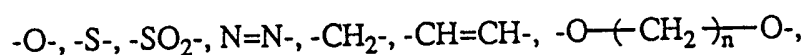
ve kterém

A představuje skupinu vzorce





ve kterém B představuje skupinu vzorce



n znamená číslo 1 až 4,

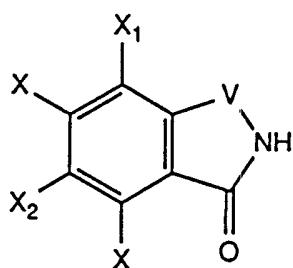
Q představuje atom kyslíku nebo atom síry a

R a R znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu,

X představuje atom halogenu a

X₁ a X₂ znamenají atom halogenu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

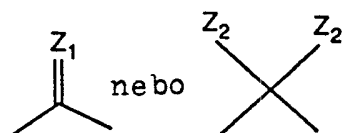
reakcí 2 mol isoindolinonu obecného vzorce II



(II),

ve kterém

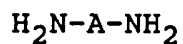
X , X_1 a X_2 mají významy uvedené výše a



kde Z_1 znamená iminoskupinu nebo thioskupinu a

Z_2 znamená atom chloru, atom bromu, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo sekundární aminoskupinu,

s jedním mol diaminu obecného vzorce III



(III),

ve kterém

A má význam uvedený výše,

který se vyznačuje tím, že se reakce provádí v přítomnosti 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla.

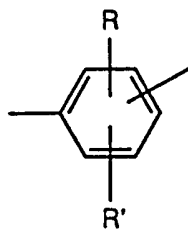
Pokud případný substituent znamená atom halogenu, tak

jde přitom například o atom fluoru, s výhodou o atom bromu a zvláště o atom chloru.

Jestliže R nebo R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, tak touto skupinou je míněna methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, sek.-butylová nebo terc.-butylová skupina. Výhodným významem je methylová skupina.

R, R, X₁, X₂ a Z₂ představují jako alkoxy skupina s 1 až 4 atomy uhlíku například methoxy skupinu, ethoxy skupinu, n-propoxy skupinu, n-butoxy skupinu nebo sek.-butoxy skupinu. Výhodným významem je methoxy skupina.

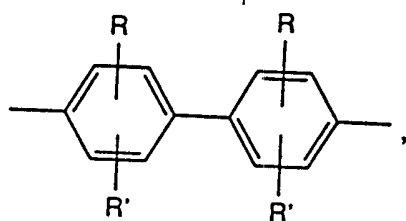
Jako skupina vzorce



představuje A například nesuvbstituovanou p- nebo m-fenylenovou skupinu nebo 2-chlor-1,4-fenylenovou skupinu, 2-methyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-ethyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-n-propyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-iso-propyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-terc.-butyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-methoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2-ethoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2-terc.-butoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2,5-dichlor-1,4-fenylenovou skupinu, 2,5-dimethyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2,5-diethyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2,5-dimethoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2,5-diethoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2-chlor-5-methyl-1,4-fenylenovou skupinu, 2-chlor-5-methoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2-methyl-5-methoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2,6-dichlor-1,4-fenylenovou skupinu, 2,6-dimethyl-1,4-fenylenovou skupinu,

2-chlor-6-methoxy-1,4-fenylenovou skupinu, 2-chlor-1,3-fenylenovou skupinu, 2-methyl-1,3-fenylenovou skupinu, 2-methoxy-1,3-fenylenovou skupinu, 2,5-dichlor-1,3-fenylenovou skupinu, 2,5-dimethyl-1,3-fenylenovou skupinu nebo 2-chlor-5-methyl-1,3-fenylenovou skupinu, zvláště však 1,3-fenylenovou skupinu nebo 1,4-fenylenovou skupinu, které jsou substituovány v poloze 2 atomem chloru, methylovou skupinou, methoxyskupinou nebo ethoxyskupinou nebo disubstituovány v polohách 2 a 5 stejnými nebo rozdílnými substituenty, které jsou zvoleny z atomu chloru, methylové skupiny, methoxyskupiny nebo ethoxyskupiny. S výhodou jde o 2-methyl-1,3-fenylenovou skupinu.

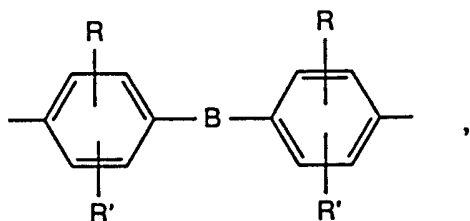
Znamená-li A skupinu vzorce



tak jde například o nesubstituovanou 4,4 -bifenylylenovou skupinu nebo o 3,3 -dichlor-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -methyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -ethyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -diisopropyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -di-n-butyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -di-terc.-butyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -dimethoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -diethoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -di-terc.-butoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 ,5,5 -tetrachlor-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 ,5,5 -tetramethyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 ,5,5 -tetramethoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -dichlor-5,5 -dimethyl-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -dichlor-5,5 -dimethoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, 3,3 -dimethyl-5,5 -dimethoxy-4,4 -bifenylylenovou skupinu, zvláště však

o 4,4 -bifenylylenovou skupinu, která je v polohách 3 a 3 substituována dvěma stejnými substituenty, zvolenými z atomu chloru, methylové skupiny, methoxyskupiny a ethoxyskupiny.

Pokud A představuje skupinu vzorce



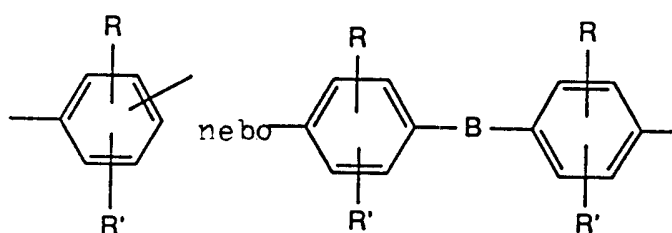
tak jde například o dále uvedené skupiny, které jsou popřípadě substituovány jako svrchu uvedené bifenylylenové deriváty, avšak s výhodou o nesubstituovanou 4,4 -difenyllylenetherovou skupinu, 4,4 -difenyllylen-sulfidovou skupinu, 4,4 -difenyllylensulfonovou skupinu, 4,4 -difenyllylenazoskupinu, 2-chlor-4,4 -difenyllylenazo-skupinu, 3-chlor-4,4 -difenyllylenazoskupinu, 2-methyl-4,4 -difenyllylenazoskupinu, 3-methyl-4,4 -di-fenyllylenazoskupinu, 2-methoxy-4,4 -difenyllylenazoskupinu, 3-methoxy-4,4 -difenyllylenazoskupinu, 4,4 -difenyllylen-methanovou skupinu, 4,4 -difenyllylenethenovou skupinu, 4,4 -difenylendioxy-methanovou skupinu, 4,4 -difenylendioxybenzenovou skupinu, 4,4 -difenyllylenkarbamidoskupinu, 4,4 -difenyllylenmočovinou skupinu nebo 4,4 -difenyllylen-dikarbamylhydrazinoskupinu.

Výhodná je 2-methyl-4,4 -difenyllylenazoskupina.

A dále například znamená dále uvedené skupiny, které jsou popřípadě odpovídajícím způsobem substituovány jako svrchu uvedené bifenylylenové deriváty, avšak s výhodou nesubstituovanou 1,4-naftylenovou skupinu, 1,5-naftylenovou skupinu, 2,6-naftylenovou skupinu, 1,5-antrachinondiylovou skupinu, 1,4-antrachinondiylovou skupinu, 2,6-

-pyridindiylovou skupinu, 2,7-karbazoldiylovou skupinu, 2,8-dibenzofurandiylovou skupinu, 3,8-dibenzofurandiylovou skupinu, 3,7-dibenzofurandiylovou skupinu, 6,4-(2-fenyl)-benzthiazoldiylovou skupinu, 2,6-benzthiazoldiylovou skupinu, 4,4''-(2,5-bisfenyl)oxadiazoldiylovou skupinu nebo 4,4''-(2,5-bisfenyl)thiadiazoldiylovou skupinu.

S výhodou A představuje skupinu vzorce

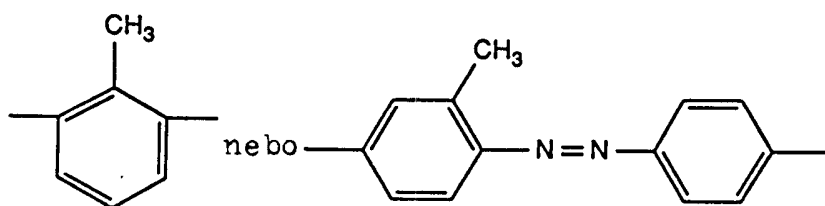


ve kterých

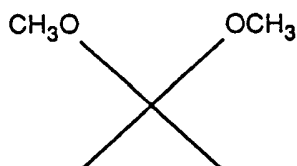
R a R mají významy uvedené výše a

B představuje skupinu vzorce -N=N-, -CONH-, -NHCONH- nebo -CONHNHCO-

a zvláště skupinu vzorce



Výhodné isoindolinony obecného vzorce II jsou však sloučeniny, kde X, X₁ a X₂ znamenají atom chloru, stejně jako sloučeniny, kde V představuje skupinu vzorce



Isoindolinony obecného vzorce II a diaminy obecného vzorce III jsou známé sloučeniny.

S ohledem na použití 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla, kondenzace se provádí podle známých a obecně obvyklých způsobů. Účelně se pracuje za teploty od 40 do 100 °C, s výhodou za teploty od 70 do 90 °C, při reakční době od 2 až do 5 hodin, s výhodou od 2 ½ do 4 hodin. Aby se dosáhlo požadované čistoty, krystalinity a velikosti částic pigmentu, reakční směs se nakonec zahřívá například na teplotu nad 130 °C, s výhodou na teplotu od 140 do 160 °C. Získaná sloučenina je pro některé účely přímo použitelná jako surový pigment, avšak může se také kondicionovat způsoby, které jako takové jsou známé.

Účelně se používá hmotnostně trojnásobek až desetinásobek, s výhodou pětinasobek až osminásobek množství 1,2,3-trimethylbenzenu, vztaženo na isoindolinon obecného vzorce II.

Příklady provedení vynálezy

Vynález je osvětlen příklady, které jsou popsány dále.

Příklad 1

Do baňky opatřené rovným zábrusem o objemu 1500 ml se předloží 500 ml 1,2,3-trimethylbenzenu a vnese se 116,2

g (0,374 mol) 96,2% methylesteru kyseliny 3,4,5,6-tetrachlor-2-kyanbenzoové. Během 10 minut se přidá 70,7 g methoxidu sodného ve formě 30% roztoku v methanolu. Reakční směs se nakonec zahřeje na teplotu 60 až 65 °C a nechá míchat po dobu jedné hodiny, přičemž se vytvoří požadovaný isoindolinon.

Současně se v 500ml Erlenmeyerově baňce rozpustí 20,8 g (0,167 mol) 98,1% 2,6-diaminotoluenu ve 400 ml 1,2,3-trimethylbenzenu za teploty 85 °C. Poté se vnese 1 g aktivního uhlí a vzniklá suspenze se filtruje, aby se dostal čirý roztok. Světlý roztok 2,6-diaminotoluenu se poté přidá do isoindolinonového roztoku. Reakční směs se zahřívá na teplotu 80 °C a míchá po dobu 3 hodin.

Po této době se opatrně pomocí vodní vývěvy sníží tlak a za teploty 73 až 77 °C se oddestiluje methanol. Do oranžové viskózní suspenze se nakape 68 ml ledové kyseliny octové. Žlutá suspenze pigmentu se zahřívá po dobu 60 minut na teplotu 150 až 155 °C a míchá se po dobu 2 hodin za této teploty. Suspenze se potom nechá ochladit na teplotu 100 °C a nechá se přitéci 500 ml methanolu. Reakční směs se filtruje na nuči a zachycený koláč se promyje 800 ml methanolu a 1000 ml vody. Pigment se suší za teploty 100 °C do konstantní hmotnosti.

Výtěžek činí 108 g, co odpovídá 98,6 % teorie.

Příklad 2

Do baňky opatřené rovným zábrusem o objemu 3000 ml se předloží 1026 ml 1,2,3-trimethylbenzenu, přidá se 166,5 g (0,557 mol) 96,2% methylesteru kyseliny 3,4,5,6-tetrachlor-2-kyanbenzoové a reakční směs se nechá míchat za teploty místnosti. Současně se ve 250 ml methanolu

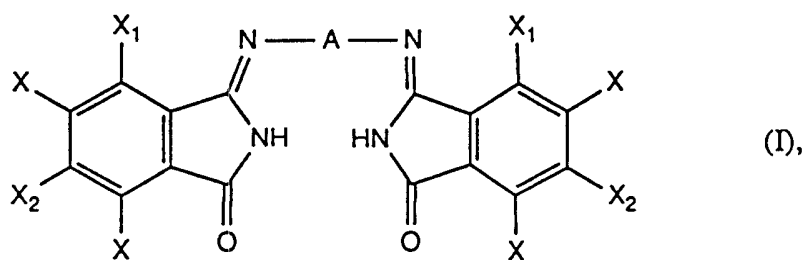
rozmíchá 58 g (0,257 mol) 4,4 -diamino-2-methylazobenzenu a poté se provede filtrace. Koláč zachycený na nuči se přidá k svrchu uvedené reakční směsi společně s 440 ml methanolu.

Nakonec se do reakční směsi vnese 100 g methoxidu sodného ve formě 30% roztoku v methanolu. Reakční směs se zahřívá na teplotu 60 až 65 °C, po 3 hodinách se methanol oddestiluje a současně se přidá 400 ml 1,2,3-trimethylbenzenu. Během destilace se nepřetržitě zvyšuje teplota na 85 °C. Poté se přikape 65 g ledové kyseliny octové, reakční směs se zahřeje na teplotu 150 °C a za této teploty se míchá po dobu 2 hodin. Po ochlazení na teplotu 100 °C se k reakční směsi přidá 700 ml methanolu. Pevná látka se odfiltruje, promyje 1200 ml methanolu a 1500 ml vody. Pigment se vysuší za teploty 120 °C do konstantní hmotnosti.

Výtěžek činí 181 g, co odpovídá 92,6 % teorie.

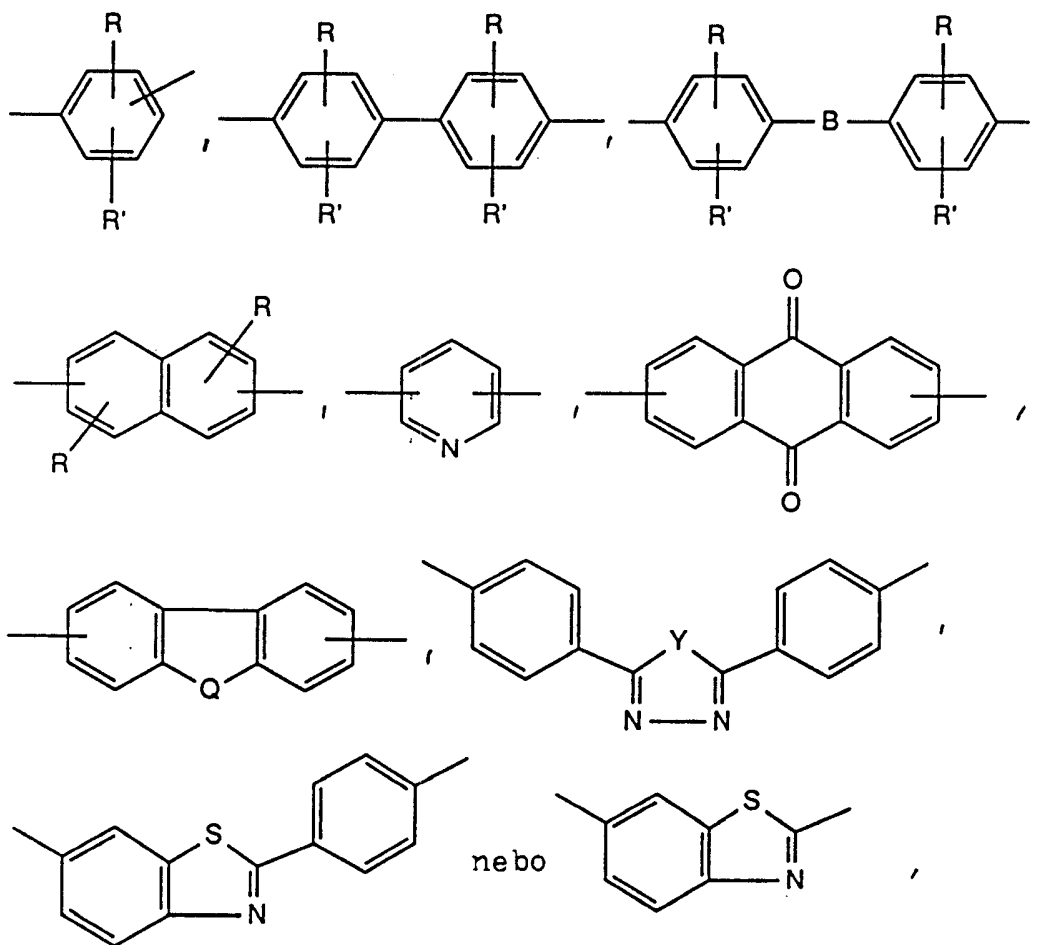
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby isoindolinonových pigmentů obecného vzorce I

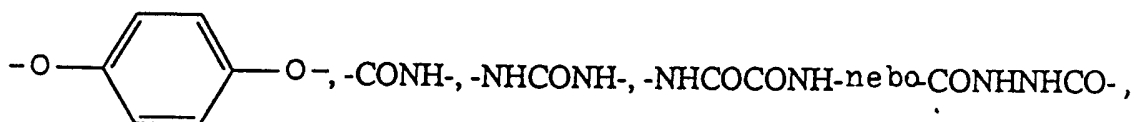
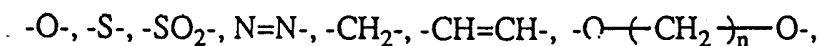


ve kterém

A představuje skupinu vzorce



ve kterém B představuje skupinu vzorce



n znamená číslo 1 až 4,

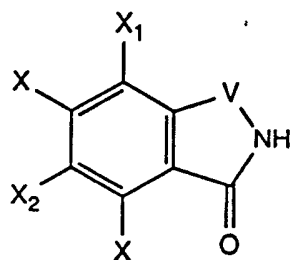
Q představuje atom kyslíku nebo atom síry a

R a R' znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu,

X představuje atom halogenu a

X₁ a X₂ znamenají atom halogenu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

reakcí 2 mol isoindolinonu obecného vzorce II

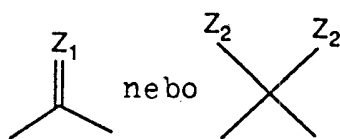


(II),

ve kterém

X, X₁ a X₂ mají významy uvedené výše a

V představuje skupinu vzorce



kde Z₁ znamená iminoskupinu nebo thioskupinu a

Z₂ znamená atom chloru, atom bromu, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo sekundární aminoskupinu,

s jedním mol diaminu obecného vzorce III



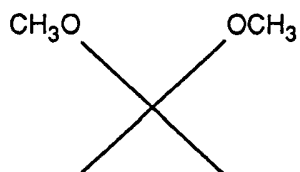
ve kterém

A má význam uvedený výše,

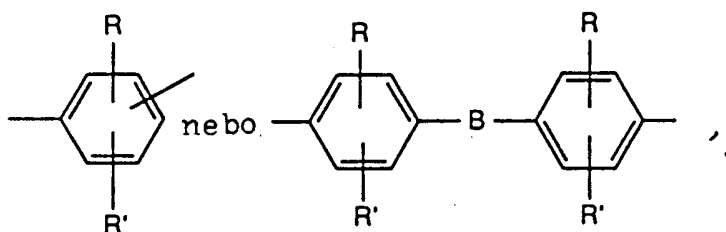
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí v přítomnosti 1,2,3-trimethylbenzenu jako rozpouštědla.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v obecných vzorcích I a II X, X₁ a X₂ znamenají atom chloru.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci II V představuje skupinu vzorce



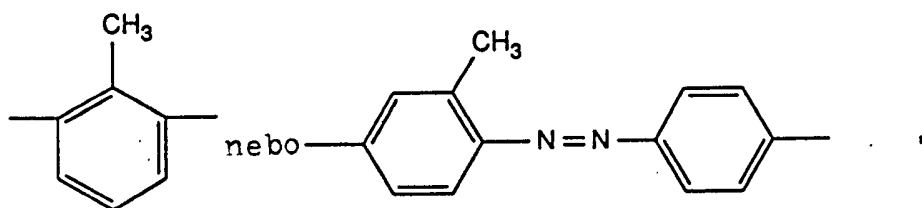
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v obecných vzorcích I a III A představuje skupinu vzorce



kde R a R mají významy uvedené v nároku 1 a

B představuje skupinu vzorce $-N=N-$, $-CONH-$, $-NHCONH-$ nebo $-CONHNHCO-$.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že v obecných vzorcích I a III A představuje skupinu vzorce



6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí za teploty od 40 do 100 °C a získaný pigment se nakonec kondicionuje za teploty

od 140 do 160 °C.

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová
kancelář
Žitná 25
115 04 Praha 1

