



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 668 978 A5

⑤ Int. Cl.4: C 09 B 57/04  
C 09 D 11/02  
C 08 K 5/34

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

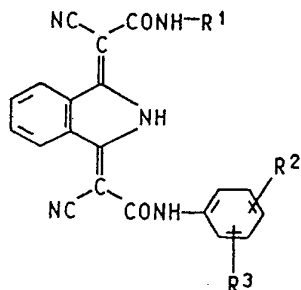
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 2265/86</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 04.06.1986</p> <p>③① Priorität(en): 26.06.1985 DE 3522741</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.02.1989</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1989</p>	<p>⑦③ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Hahn, Erwin, Dr.-Chem., Heidelberg (DE) Lotsch, Wolfgang, Dr., Beindersheim (DE) Kemper, Reinhard, Dr., Heidelberg (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Schmauder &amp; Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich</p>
--	--

⑤④ Isoindolinfarbstoffe.

⑤⑦ Isoindolinfarbstoffe der allgemeinen Formel



in der

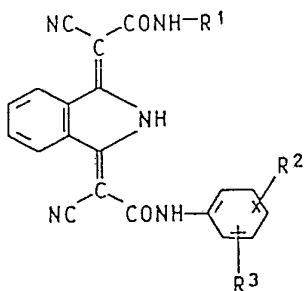
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Fluor, Trifluor-methyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Nitro bedeuten.

Die Farbstoffe liefern in Lacken, Druckfarben und Kunststoffen reine brillante Gelbfärbungen mit guten Lichtechtheiten und hohen Farbstärken.

PATENTANSPRÜCHE

1. Isoindolinfarbstoffe der allgemeinen Formel



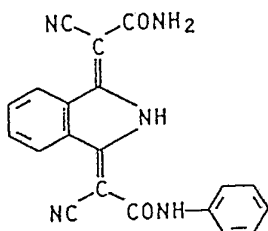
in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Fluor, Trifluormethyl, Carbomethoxy, Carboethoxy oder Nitro bedeuten.

2. Isoindolinfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Chlor, Fluor, Trifluormethyl oder Carbomethoxy bedeuten.

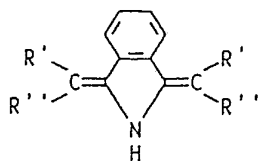
3. Isoindolinfarbstoff gemäss Anspruch 1 der Formel



4. Verwendung der Isoindolinfarbstoffe gemäss Anspruch 1, 2 oder 3 zum Pigmentieren von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen in der Masse.

BESCHREIBUNG

Aus der DE-OS 20 41 999 sind Isoindolinverbindungen der allgemeinen Formel



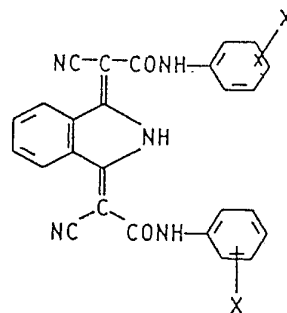
bekannt, in der R' für Cyano-, -COOR''' oder -CO-R''' und R'' für eine gegebenenfalls am Stickstoff durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl oder Aryl substituierte Carbonamidgruppe oder für einen

heterocyclischen Rest oder  $\text{C} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$  für einen Dioxo-tetra-

hydro- oder Dioxohexahydropyrimidinrest oder einen Dioxotetrahydrochinolinrest und R''' für C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl stehen. Die Farbstoffe sind Pigmente zum Färben von Kunststoffen, Lacken und Druckfarben.

In der EP-A 19 588 werden Isoindolinfarbstoffe der Formel

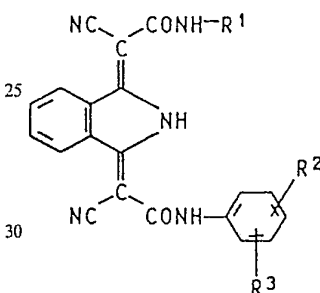
2



in der X für ein in 3- oder 4-Stellung stehendes Fluor-, Chlor- oder Bromatom steht, zum Pigmentieren von hochmolekularem Material beschrieben. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Licht- und Witterechtheit aus.

Aufgabe der Erfindung war es, Isoindolinfarbstoffe mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserter Farbstärke und verbesserter Reinheit im Farbton bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft Isoindolinfarbstoffe der allgemeinen Formel (I)

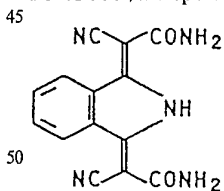


(I),

in der

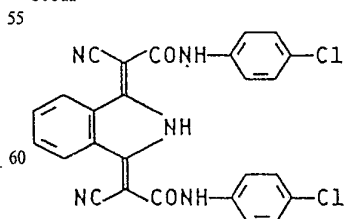
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Benzyl und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Fluor, Trifluormethyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Nitro bedeuten.

Die neuen Farbstoffe geben in Lacken, Druckfarben und Kunststoffen brillante Gelbfärbungen mit guten Lichtechtheiten. So ist der Farbstoff (I) mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Wasserstoff dem strukturell nahestehenden Farbstoff der DE-OS 20 41 999, Beispiel 6



(II)

und dem aus der EP-A 19 588, Beispiel 1, bekannten Farbstoff



(III)

in der Farbstärke und in der Farbtonreinheit wesentlich überlegen.

65

Besonders vorteilhaft sind die Farbstoffe (I) zum Pigmentieren von Druckfarben geeignet, wenn die bei der Synthese erhaltenen Rohfarbstoffe in feinteilige Formen überführt wurden; z.B. durch trockenes Mahlen in einer Kugelmühle.

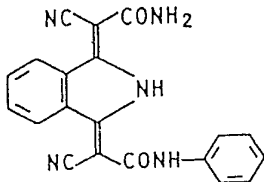
Von den Farbstoffen der Formel (I) sind solche bevorzugt, bei denen

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff und

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Chlor, Fluor, Trifluormethyl oder Carbomethoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt ist der Farbstoff der Formel (IV)



Die Farbstoffe (I) werden durch stufenweise Kondensation von 1,3-Diiminoisoindolin mit den entsprechenden Cyanacetamiden in an sich bekannter Weise hergestellt.

Die Kondensation des Diiminoisoindolins mit den Cyanacetamiden zu den Halbkondensationsprodukten kann in Wasser oder in einem organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel, beispielsweise einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, ferner Glykolen oder Glykolethern, offenkettigen oder cyclischen Amiden, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon oder in Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel erfolgen. Ein geringer Überschuss an Diiminoisoindolin kann vorteilhaft sein. Die Menge an Lösungs- und Verdünnungsmittel ist an sich unkritisch und wird dadurch bestimmt, dass das Reaktionsgemisch vor, während und nach der Reaktion rührbar ist. Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei Temperaturen unterhalb von 100 °C.

Die Kondensation der Halbkondensationsprodukte mit dem zweiten Molekül Cyanacetamid zu den Farbstoffen der Formel (I) erfolgt in aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere in aliphatischen Monocarbonsäuren wie Essigsäure oder Propionsäure bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C.

Sowohl die Halbkondensationsprodukte als auch die Pigmente der Formel (I) fallen in der Hitze aus und können durch Abfiltrieren und gegebenenfalls durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln in reiner Form isoliert werden.

Durch geeignete Reaktionsführung gelingt es, auch beide Reaktionsschritte ohne Zwischenisolierung der Halbkondensationsprodukte im gleichen Reaktionsgefäß durchzuführen.

Die erhaltenen Farbstoffe können im allgemeinen, so wie sie bei der Umsetzung anfallen, verwendet werden.

Vorteilhafterweise werden jedoch die bei der Synthese in grobkristalliner Form anfallenden Rohfarbstoffe durch Mahlen in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln auf eine Teilchengröße ≤ 0,2 µm zerkleinert.

Die Zerkleinerung kann in Planetenkugelmühlen, Schwingmühlen, Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen, vorzugsweise in Kugelmühlen mit Keramikugeln, erfolgen. Je nach der Mühle, den Mahlkörpern und der Füllung des Mahlgerätes dauert der Mahlvorgang 2 bis 70 Stunden, bis das Mahlgut eine mittlere Primärteilchengröße von unterhalb 0,2 µm, vorzugsweise von 0,1 bis unterhalb 0,1 µm,

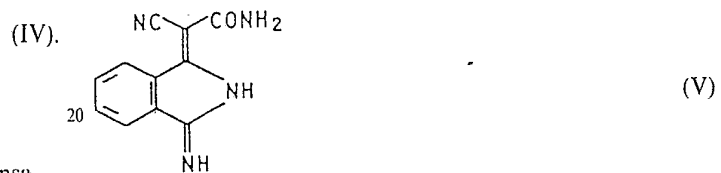
aufweist. Das Mahlgut liegt in Form von aus den Primärteilchen aufgebauten Agglomeraten vor.

Das Mahlgut kann direkt zum Pigmentieren von Druckfarben verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die im folgenden angegebenen Teile beziehen sich auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

a) 21 Teile des Monoadduktes von Ethylenglykol an Diiminoisoindolin und 9 Teile Cyanacetamid werden in 150 Teilen Methanol 5 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 19 Teile des Monokondensationsproduktes der Formel (V)



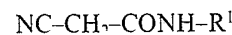
b) 21 Teile des Monokondensationsproduktes (V) und 16 Teile N-Phenylcyanacetamid werden in 500 Teilen Eisessig 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird filtriert, zuerst mit Eisessig, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 30 Teile Farbstoff der Formel (IV).

Der Farbstoff wurde im Einbrennlack eingearbeitet und liefert Lackierungen in brillantem, neutralgelbem Farbton mit guter Lichtechtheit.

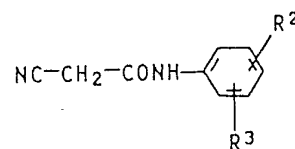
c) 50 Teile Farbstoff (IV) [aus b)] werden in einer Planetenkugelmühle mit 20 Achatkugeln (Durchmesser: 1 cm) und 20 Achatkugeln (Durchmesser: 2 cm) 4 Std. gemahlen. Das grüngelbe Mahlgut, dessen Kristallitgröße nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kleiner als 0,1 µm ist, gibt in NC-Druckfarben sehr farbstarke Drucke mit neutralgelbem Farbton. Die Lichtechtheit der Drucke liegt auf hohem Niveau.

#### Beispiel 2

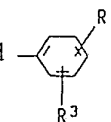
Man verfährt wie in Beispiel 1 a), b) und c), verwendet jedoch in der ersten Stufe anstelle von Cyanacetamid solche der Formel



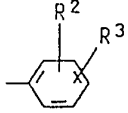
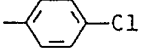

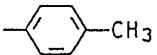
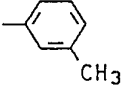
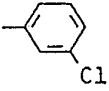
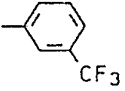
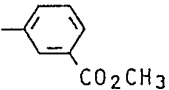
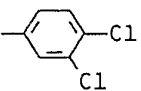
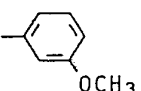
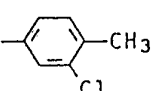
und in der zweiten Stufe N-Phenylcyanacetamide der Formel

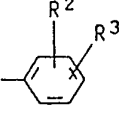

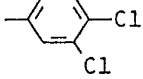

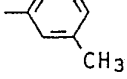
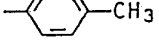
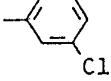

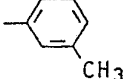
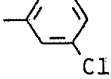
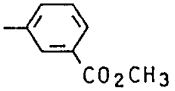


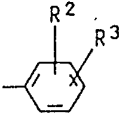
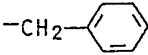

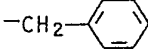
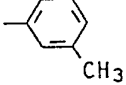
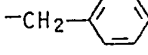
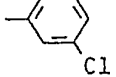
Die Bedeutung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ist in der folgenden Tabelle angegeben.



Man erhält Gelbpigmente, die im Vergleich mit dem nach Beispiel 1b oder 1c erhaltenen Farbstoff vergleichbare Eigenschaften haben. Die Pigmente liefern Färbungen in den in Spalte 4 angegebenen Farbtönen.

Bsp.	R <sup>1</sup>		Farbton
2	H		rotstichig gelb
3	H		grüngelb
4	H		rotstichig gelb
5	H		neutralgelb
6	H		neutralgelb
7	H		grüngelb
8	H		grüngelb
9	H		rotstichig gelb
10	H		rotgelb
11	H		rotgelb

Bsp.	R <sup>1</sup>		Farbton
12	CH <sub>3</sub>		neutralgelb
13	CH <sub>3</sub>		rotstichig gelb
14	CH <sub>3</sub>		rotgelb
15	CH <sub>3</sub>		rotgelb
16	CH <sub>3</sub>		orange
17	CH <sub>3</sub>		grüngelb
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		rotgelb
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		neutralgelb
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		neutralgelb
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		grüngelb

Bsp.	R <sup>1</sup>		Farbton
22			neutralgelb
23			orange
24			grüngelb