



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 09 B 57/04
C 08 K 5/34



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

633 030

21 Gesuchsnummer: 6645/78

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 19.06.1978

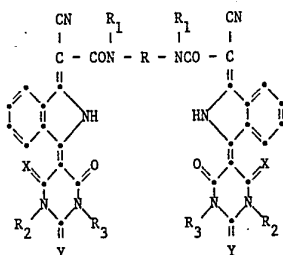
24 Patent erteilt: 15.11.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1982

72 Erfinder:
Dr. Jost von der Crone, Riehen

54 Bis-isoindolinpigmente.

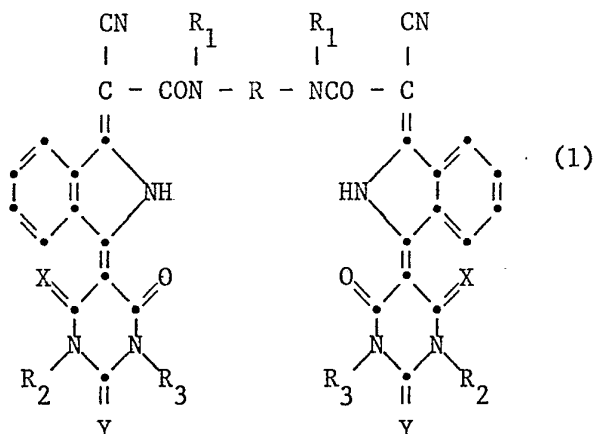
57 Isoindolinpigmente der Formel



oder einer dazu tautomeren Formel, worin R eine direkte Bindung oder einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest, R_1 ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen bedeuten oder, wenn R eine Äthylengruppe darstellt, beide R_1 zusammen ebenfalls für eine Äthylengruppe stehen, R_2 und R_3 H-Atome, Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Methylgruppen oder Halogenatome substituierte Phenylgruppen, X ein O-Atom oder eine NH-Gruppe, Y ein O- oder S-Atom oder eine NH-Gruppe bedeuten, färben Kunststoffe und Lacke in brillanten farbstarken gelben Tönen von hervorragenden Echtheiten.

PATENTANSPRÜCHE

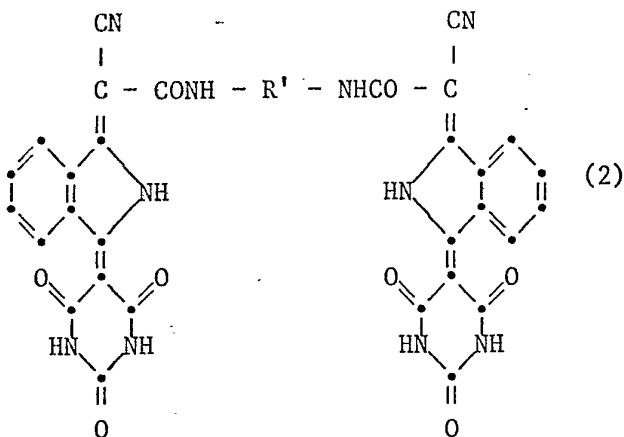
1. Isoindolinpigmente der Formel (1)



oder einer dazu tautomeren Formel, worin R eine direkte Bindung oder einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest, R₁ ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1–4 C-Atomen bedeuten oder, wenn R eine Äthylengruppe darstellt, beide R₁ zusammen ebenfalls für eine Äthylengruppe stehen, R₂ und R₃ H-Atome, Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Methylgruppen oder Halogenatome substituierte Phenylgruppen, X ein O-Atom oder eine NH-Gruppe, Y ein O- oder S-Atom oder eine NH-Gruppe bedeuten.

2. Isoindolinpigmente gemäss Anspruch 1, worin R ein Alkylrest mit 2–6 C-Atomen, einen Cyclohexylenrest oder einen Alkyl-Cycloalkylenrest mit 7–20 C-Atomen bedeuten.

3. Isoindolinpigmente gemäss Anspruch 1 der Formel



worin R' einen Alkylrest mit 2–6 C-Atomen bedeutet.

4. Isoindolinpigmente gemäss Anspruch 2, worin R eine Äthylengruppe und beide R₁ zusammen ebenfalls eine Äthylengruppe bedeuten.

5. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Isoindolins der Formel 1.

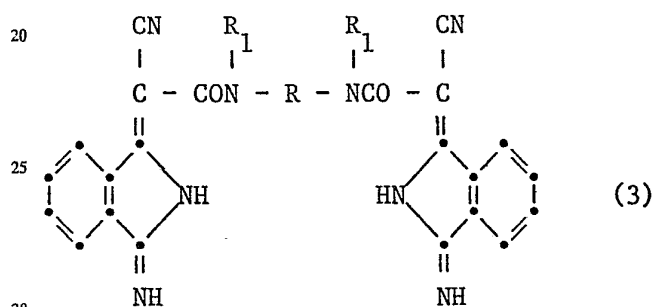
6. Nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 pigmentiertes Material.

Die Erfindung betrifft die im Patentanspruch 1 definierten neuen Isoindolinpigmente.

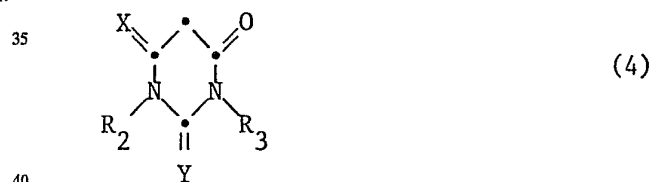
Bedeutet R einen aliphatischen Rest, dann vorzugsweise einen Alkylrest mit 2–6 C-Atomen. Der Alkylrest kann auch durch Heteroatome, beispielsweise O- oder S-Atome oder

Iminogruppen, unterbrochen sein. Steht R für einen cycloaliphatischen Rest, dann insbesondere für einen Cyclohexylrest. Handelt es sich bei R um einen aliphatisch-cycloaliphatischen Rest, dann vorzugsweise um einen Alkyl-Cycloalkylenrest mit 7–20 C-Atomen, beispielsweise um einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring, der über eine oder zwei Alkylgruppen, insbesondere Methylengruppen mit den beiden Carbonsäureamidgruppen verbunden ist oder worin zwei oder mehrere Cyclohexanreste durch Alkylgruppen miteinander verbunden sind. Bedeutet R einen araliphatischen Rest, dann vorzugsweise einen Bis-methylenphenylenrest. Steht R schliesslich für einen aromatischen Rest, dann beispielsweise für einen Naphthylen-, Diphenylen-, Diphenylmethan-, Diphenylsulfon- oder vorzugsweise einen Phenylenrest und insbesondere einen p-Phenylenrest, der durch Chloratome, Methyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen substituiert sein kann.

Zu den erfindungsgemässen Isoindolinen gelangt man, wenn man ein Isoindolin der Formel

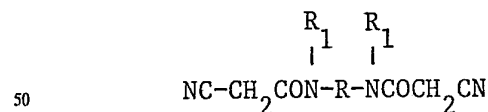


oder einer dazu tautomeren Formel im Molverhältnis 1:2 mit einem Pyrimidon der Formel



kondensiert.

Die als Ausgangsstoffe dienenden Isoindoline der Formel (3) erhält man durch Kondensation von 2 Mol 1-Amino-3-imino-isoindolenin oder 1-Amino-3,3'-dialkoxy-isoindolenin mit 1 Mol des Bis-cyanacetyl-diamins der Formel



in an sich bekannter Weise zweckmässig in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkohol, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Äthylenglykolmonoäthyläther, Eisessig, o-Dichlorbenzol, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Nitrobenzol oder Dimethylformamid bei erhöhter Temperatur.

Das Bis-cyanacetyldiamin erhält man durch Kondensation von 2 Mol eines Cyanessigsäurealkylesters mit einem entsprechenden Diamin.

Als Beispiele von Diamin seien genannt:

Hydrazin
N,N'-Dimethylhydrazin
Äthylendiamin
N,N-Dimethyl-äthylendiamin
N,N-Diäthyl-äthylendiamin
1,3-Propylendiamin
N,N-Dimethyl-1,3-propylendiamin

N,N-Diäthyl-1,3-propylendiamin
 1,2-Propylendiamin
 2,2-Dimethyl-1,3-propylendiamin
 1,4-Butylendiamin
 1,6-Hexylendiamin
 2,2'-Diamino-diäthyläther.

Die Isoindoline der Formel (3) werden mit den Pyrimidonen der Formel (4) umgesetzt.

Als Pyrimidone sei in erster Linie die Barbitursäure genannt.

Ferner die N-substituierten Barbitursäuren wie

N,N-Dimethylbarbitursäure

N,N-Diäthylbarbitursäure

N,N-Dibutylbarbitursäure

N-Methyl-N-phenylbarbitursäure

N-Methyl-N-m- oder p-chlorphenyl-barbitursäure

N,N-Diphenylbarbitursäure

Die Umsetzung der Imino-isoindoline mit den Pyrimidonen erfolgt zweckmässig in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 80–180°C.

Nötigenfalls wird unter Druck gearbeitet. Als organische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Isobutanol, Amylalkohol oder Äthylenglykolmonoäthyläther, o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Nitrobenzol oder Sulfolan.

Um eine möglichst vollständige Dikondensation zu erreichen, führt man die Reaktion zweckmässig in Gegenwart von Säuren durch.

Da die erhaltenen Kondensationsprodukte schwer löslich sind, lassen sie sich leicht durch Filtration isolieren. Allfällige Verunreinigungen können durch Auswaschen entfernt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Pigmente der Formel I eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verwendet werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viscose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien, oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Licht- und Migrations-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittlechtheit und Hitzebeständigkeit aus; ferner durch gute Dispergierbarkeit, hohe Farbstärke, Brillanz und Glanz.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Cel-siusgraden angegeben.

Beispiel 1

3,87 g 1-Amino-3-imino-isoindolenin und 1,95 g Bis-cyanacetyl-äthylendiamin werden in 50 ml Wasser 2 h auf Rückflusstemperatur erwärmt. Anschliessend gibt man 2,56 g Barbitursäure und 20 ml Essigsäure zu und erhitzt weitere 5 h am Rückfluss. Das gebildete Pigment wird heiss abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 5,1 g eines gelben Farbpulvers, das ohne weitere Behandlung in Lacke eingearbeitet brillante, farbstarke Färbungen mit hervorragender Überlackierbarkeit ergibt. Für die Einarbeitung in Druckfarben oder in Kunststoffe wird das Pigment vorteilhaft in eine Präparateform übergeführt. Dies geschieht nach bekannten Methoden durch Belegung des feindispersierten Pigmentes mit substratverträglichen Harzen. Wird das Pigment im Druck eingesetzt, so erhält man brillante gelbe Färbungen mit hoher Lichtechtheit. Das Bis-cyanacetyl-äthylendiamin (Smp. 191°C) wird nach üblichen Methoden durch Umsetzung von Äthylendiamin mit Cyanessigsäureäthylester hergestellt.

Beispiel 2–17

In der nachfolgenden Tabelle I sind weitere Pigmente der eingangs erwähnten Formel (2) angegeben, die man erhält, wenn man die Biscyanacetylverbindung des in Kolonne 2 genannten Diamins nach den Angaben des Beispiels 2 im Molverhältnis 1:2 zuerst mit 1-Amino-3-Isoindolenin und dann mit Barbitursäure kondensiert.

Die erhaltenen Pigmente zeichnen sich alle durch einen reinen gelben Farbton und eine hohe Farbstärke aus.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Diamin
3	1,4-Bis-aminomethyltetrachlorbenzol
4	1,3-Bis-aminomethylbenzol
5	1,4-Butylen-diamin
6	1,6-Hexylen-diamin
7	1,3-Propylen-diamin
8	1-Methyl-1,2-äthylen-diamin
9	2,3-Diphenyl-1,4-butylen-diamin
10	1,3-Diphenyl-1,3-propylen-diamin
11	1-Amino-3,6,6-trimethyl-3-aminomethyl-cyclohexan
12	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan
13	2,2-Dimethyl-1,3-propylendiamin
14	Piperazin
15	N,N-Dimethyl-äthylendiamin
16	N,N-Diäthyl-äthylendiamin
17	N,N-Diäthyl-1,3-propylendiamin

Beispiel 18

11,6 g 1-Amino-3-imino-isoindolenin und 5,12 g Biscyanacetyl-2-methyl-1,3-phenylendiamin werden in 100 ml Dimethylformamid 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend in 1 h auf 120°C erhitzt. Der Niederschlag wird bei 100°C filtriert und wie in Beispiel 2 aufgearbeitet. Man erhält 9,2 g des gelb gefärbten Dikondensationsproduktes. 5,12 g dieser Verbindung werden mit 2,56 g Barbitursäure in 100 ml Essigsäure am Rückfluss erwärmt. Man verdünnt mit 50 ml Dimethylformamid und erhitzt weitere 4 h zum Rückfluss. Der Pigmentfarbstoff wird heiss abgenutscht, mit Dimethylformamid und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 5,4 g Pigment, das ohne weitere Behandlung in Lacke eingearbeitet farbstarke orange Färbungen mit hervorragender Überlackier- und Lichtechtheit ergibt.

Beispiele 19–23

In der nachfolgenden Tabelle II sind weitere Pigmente der eingangs erwähnten Formel (2) beschrieben, die man erhält, wenn man nach den Angaben des Beispiels 18 die Biscyanacetylverbindung des in Kolonne 2 erwähnten Diamins im Molverhältnis 1:2 zuerst mit 1-Amino-3-imino-isoindolenin, dann mit Barbitursäure kondensiert. Kolonne 3 gibt den in Lacken erhaltenen Farbton an. Die Pigmente zeichnen sich durch hohe Farbstärke und gute Echtheit aus.

Tabelle II

Beispiel Nr.	Diamin	Farbton in Lacken
19	1,4-Phenylendiamin	braun
20	1,3-Phenylendiamin	gelb-braun
21	2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin	braun
22	4,4'-Diaminodiphenylsulfon	gelb
23	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl	braun

Beispiel 24

Wird in Beispiel 2 die Barbitursäure durch 5,63 g 1-Methyl-3-m-chlorphenyl-barbitursäure ersetzt, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise 7,9 g eines gelben Farbpulvers, das ohne Nachbehandlung in Lacke eingearbeitet brillante, farbstarke Färbungen und hervorragende Überlackierbarkeit ergibt.

Beispiele 25–27

In der nachfolgenden Tabelle III sind weitere Pigmente der eingangs erwähnten Formel (I) aufgeführt, die man erhält, wenn man die Bis-cyanacetylverbindung des in Kolonne 2 genannten Diamins nach den Angaben des Beispiels 2 im Molverhältnis 1:2 zuerst mit 1-Amino-3-imino-isindolenin, dann mit der in

Kolonne 3 angegebenen Barbitursäure kondensiert. In Kolonne 4 ist der Farbton des erhaltenen Pigmentes in Lacken beschrieben.

Tabelle III

Beispiel Nr.	Diamin	Barbitursäure	Farbton
25	Äthylendiamin	1,3-Dimethylbarbitursäure	gelb
26	Äthylendiamin	3-Iminobarbitursäure	gelb
27	Piperazin	1-Methyl-3-m-chlorphenyl-barbitursäure	gelb