CAS 2084/2127-Ma 1202/10

319324

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS DE BENZO-[g]-NAFT-[2,3-b]-INDOLIZIN-8,13-DION-14-CARBOXIARILAMIDA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

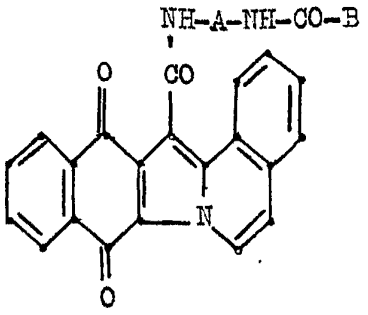
Este invento se refiere a pigmentos aromáticos heterocíclicos y en particular a pigmentos de benzo-/g/naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxiarilamida, a procedimientos para producirlos, a su uso para teñir y pigmentar material orgánico de peso molecular elevado, especialmente pinturas, barnices, tintas de imprenta, caucho, materiales poliméricos artificiales, papel y géneros textiles, y, como artículo industrial, al material teñido y pigmentado con ellos.

Se ha descubierto que se obtienen nuevos y valiosos compuestos de benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-

POOR QUALITY

319324

-14-carboxiarilamida, de la fórmula I



(I)

donde

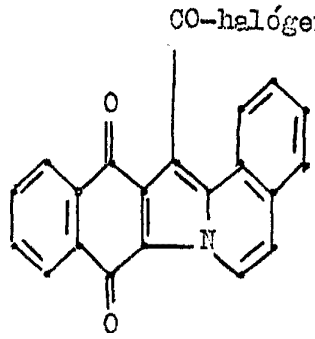
A es un radical arilénico, y más particularmente fenilénico, insubstituido o substituido con uno o más átomos de halógeno (en especial, cloro o bromo) o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, ariloxi (en especial, fenoxi) o ariloxi substituido por halógeno (en especial, cloro- o clorobromofenoxi); y

B es un grupo fenílico o un grupo alfa- o beta-naftílico insubstituido o substituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcanoilo inferior, aroilo, nitro, carbamilo substituido por alquilo inferior, sulfamilo substituido por alquilo inferior, alquilo inferior-sulfonilo, aril-sulfonilo, carbonilamino substituido por alquilo inferior, sulfonilamino substituido por alquilo inferior o carbonilamino substituido por

319324

alcoxi inferior,

si se hace reaccionar un haluro de ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula II



(II)

donde "halógeno" es cloro o bromo,

con una mono-N-benzoil-arilen-diamina o mono-N-(1- o 2-naftoil)-arilen-diamina, substituida o insubstituida, de la fórmula III

$$H_2N\text{-}A\text{-}NH\text{-}CO\text{-}B \qquad \text{(III)}$$

donde A y B tienen el significado expuesto antes.

En toda la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "inferior" significa un grupo substituyente que contiene a lo sumo 5 átomos de carbono.

El nombre de benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizina se prefiere, para el compuesto generador, a la alternativa de

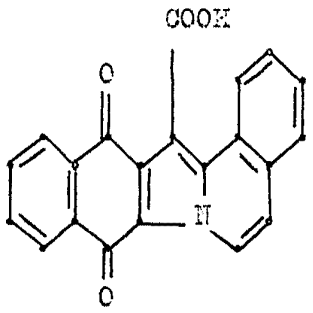
benzo-[5,6]-indolo-[2,1-a]-isoquinolina, expuesta en el primer suplemento del "Ring Index" de Patterson (página 222, Nº 9287), con el fin de mostrar claramente la relación con los derivados de naft-[2,3-b]-indolizina. La numeración es tal como la recomienda Patterson.

Cuando el grupo fenílico, alfa-naftílico o beta-naftílico B está substituido con uno o más de los substituyentes citados antes, el halógeno es preferentemente cloro o bromo; el grupo de alquilo inferior, que puede ser también n-propilo o n-butilo, es preferentemente metilo o etilo; el grupo alcoxi inferior, que puede ser también n-propoxi, isopropoxi o butoxi, es preferentemente metoxi o etoxi; el grupo alcanoilo inferior es preferentemente acetilo; el grupo aroilo es preferentemente benzoilo o naftoilo; el grupo de carbamilo substituido por alquilo inferior es preferentemente N,N-dietilcarbamilo; el grupo de sulfamilo substituido por alquilo inferior es preferentemente N,N-dietil-sulfamilo; el grupo de alquilo inferior-sulfonilo es preferentemente metil-sulfonilo; el grupo de aril-sulfonilo es preferentemente fenil-sulfonilo; el grupo de carbonilamino substituido por alquilo inferior es preferentemente metilcarbonilamino; el grupo sulfonilamino substituido por alquilo inferior es preferentemente metilsulfonilamino; y el grupo carbonilamino substituido por alcoxi inferior es preferentemente metoxicarbonilamino.

319324

El procedimiento de este invento puede efectuarse convenientemente calentando los reactivos juntos en un líquido orgánico prácticamente anhidro y fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenceno, monoclorobenceno u o-diclorobenceno, si se quiere en presencia de un agente aceptor de ácido. El agente aceptor de ácido puede ser, por ejemplo, piridina, acetato sódico anhidro o un exceso de la mono-N-benzoil-arilen-diamina o mono-N-(1- o 2-naftoil)-arilendiamina sobre el equivalente estequiométrico. El producto obtenido puede aislarse convenientemente por filtración y lavado y puede después secarse, si se desea.

Una modificación del procedimiento de acuerdo con este invento consiste en condensar un ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico de la fórmula IV



(IV)

con una mono-N-benzoil-arilen-diamina o mono-N-(1- o 2-naftoil)-arilen-diamina, substituida o insubstituida, de

la fórmula III. La condensación puede efectuarse por un método convencional, por ejemplo utilizando tricloruro de fósforo como agente condensador.

Ejemplos de mono-N-benzoil-arilen-diaminas de la fórmula III que pueden usarse como material de partida en el procedimiento de este invento y en la modificación de dicho procedimiento son las mono-N-benzoil-fenilen-diaminas siguientes: la 2,3,4,5'-tetracloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5-dicloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dimetoxi-4'-aminobenzanilida; la 2'-aminobenzanilida; la 2',2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-4-acetilamino-4'-aminobenzanilida; la 4'-cloro-4-etoxicarbonilamino-3'-aminobenzanilida; la 2',5'-dibromo-4'-propionilamino-4-aminobenzanilida; la 2'-cloro-5'-bromo-4'-acetilamino-4'-aminobenzanilida; la 4'-bromo-4-etoxicarbonilamino-3'-aminobenzanilida; la 4'-cloro-4-metoxicarbonilamino-3'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-4-metilsulfonilamino-4'-aminobenzanilida; la 2'-bromo-5'-cloro-4-etilsulfonilamino-4'-aminobenzanilida; la 2,4-dicloro-3'-aminobenzanilida; la 2,4,4',5-tetracloro-3'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-2-metoxi-4'-aminobenzanilida; la 2'-cloro-3-metil-4'-aminobenzanilida; la 4-cloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida; la 3-metoxi-3'-aminobenzanilida; la 4,4'-dicloro-2'-aminobenzanilida; la 3,6'-dimetil-3'-aminobenzanilida; la 3,4-dicloro-3'-aminobenzanilida;

la 2,4-dicloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida; la 2-cloro-6'-metoxi-3'-aminobenzanilida; la 2'-cloro-4'-aminobenzanilida; la 4'-aminobenzanilida; la 3',4-dicloro-4'-aminobenzanilida; la 2,2'-dicloro-4'-aminobenzanilida; la 2',4-dicloro-4'-aminobenzanilida; la 2,2',4-tricloro-4'-aminobenzanilida; la 2',3,4-tricloro-4'-aminobenzanilida; la 2'-cloro-2'-metoxi-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-3-metil-4'-aminobenzanilida; la 2'-metil-4-cloro-4'-aminobenzanilida; la 2'-cloro-4-metil-4'-aminobenzanilida; la 2,2',4,5'-tetracloro-4'-aminobenzanilida; la 2',5'-dicloro-2-metil-4'-aminobenzanilida; la 4-cloro-4'-aminobenzanilida; la 4-cloro-2'-metoxi-4'-aminobenzanilida; y la 2-cloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida.

Ejemplos de mono-N-(1- o 2-naftoil)-arilen-diaminas de la fórmula III que pueden usarse en los procedimientos de este invento son las mono-N-(1- o 2-naftoil)-fenilen-diaminas siguientes: la 4'-amino-1-naftanilida; la 4'-amino-2-naftanilida; la 4'-amino-2',5'-dietoxi-1-naftanilida; y la 3'-amino-4'-cloro-2-(5,8-dibromo-2-naftanilida).

Mono-N-benzoil-arilen-diaminas y mono-N-(1- o 2-naftoil)-arilen-diaminas, que pueden ser o-, m- o p-arilen-diaminas, para usar en los procedimientos de este invento pueden obtenerse convenientemente condensando la nitroarilamina correspondiente, apropiadamente substituida, con el respectivo ácido benzoico o ácido alfa- o beta-naftoico. Los

reactivos pueden calentarse juntos en un medio líquido orgánico prácticamente anhidro y fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenceno, monoclorobenceno u o-diclorobenceno, y en presencia de un agente condensador convencional, seguido por reducción del producto de la condensación. El agente condensador puede ser, por ejemplo, el tricloruro de fósforo y la reducción consecutiva puede efectuarse en las condiciones de Béchamp.

El ácido benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico de la fórmula IV utilizado en el procedimiento modificado de este invento puede prepararse ventajosamente a partir de los respectivos ésteres alquílicos inferiores de ácido 14-carboxílico, por hidrólisis que los convierte en el ácido libre. El respectivo haluro de ácido 14-carboxílico de la fórmula II, utilizado en el procedimiento del invento como material de partida, puede prepararse tratando el ácido 14-carboxílico de la fórmula IV con un agente halogenador de ácidos, por ejemplo con el cloruro de tionilo. Los ésteres de ácido carboxílico son a su vez los productos de la condensación de una 2,3-dihalo--1,4-naftoquinona, un acetoacetato de alquilo e isoquinolina, reacción que han descrito, por ejemplo, Pratt, Rice y Luckenbaugh, en el Journal of the American Chemical Society, volumen 79, páginas 1212 a 1217 (1957). La 2,3-dihalo-

-1,4-naftoquinona es preferentemente la 2,3-dicloro-1,4--naftoquinona, y el acetoacetato de alquilo es acetoacetato de metilo o etilo.

La isoquinolina puede substituirse por una mezcla técnica de quinolina e isoquinolina, con tal de que esté presente una molécula, por lo menos, de isoquinolina por molécula de quinona.

Los ésteres de ácido carboxílico pueden prepararse también por reacción de una 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona con una sal de N-(carboalcoximetil)-isoquinolinio, tal como ha descrito Jenny en Oesterreichische Chem. Zeitung 1963, 64, página 295, o por reacción de un acetoacetato de alquilo con metosulfato de 2-metoxi-1,4-naftoquinon-3-isoquinolinio, según el método descrito por Van Allan y Reynolds en el Journal of Organic Chemistry, 1963, 28, páginas 3502 a 3509.

Otro método para realizar el procedimiento de acuerdo con este invento para la producción de los compuestos de la fórmula I consiste en hacer reaccionar una acetoacetilaminobenzanilida o acetoacetilamino-N-(1- o 2-naftanilida) de la fórmula V

$$CH_3-CO-CH_2-CO-NH-A-NH-CO-B \qquad (V)$$

donde A y B tienen el significado expuesto antes,

con un compuesto de 1,4-naftoquinona y con isoquinolina.

El compuesto de 1,4-naftoquinona es preferentemente una 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona. La isoquinolina puede hallarse, si se desea, en forma de una mezcla que contenga quinolina, como la quinolina "técnica" de que se dispone en el comercio, que contiene alrededor del 25% en peso de isoquinolina.

La condensación puede efectuarse en un disolvente que sea esencialmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenceno, cellosolve o 2-metoxi--etanol; en alternativa, puede usarse como disolvente de la reacción un exceso de isoquinolina. Los compuestos de la fórmula V pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar la respectiva aminobenzanilida o aminonaftanilida con un acetoacetato de alquilo o con diceteno.

Los pigmentos producidos de acuerdo con este invento tienen matices puros, que van del amarillo al rojo según la naturaleza de los substituyentes en la molécula de benzonaftindolizin-dion-carboxiarilamida y la técnica de acondicionamiento que se emplee.

La coloración puede efectuarse, por ejemplo, preparando la carboxiarilamida en estado de división fina e incorporándola al material orgánico de manera convencional. El pigmento puede prepararse en estado finamente dividido, por ejemplo por las técnicas de acondicionamiento cono-

cidas, tales como molturación con cloruro cálcico, cloruro sódico, acetato sódico u otras sales orgánicas o inorgánicas, con o sin adición de dimetilanilina, xileno u otro disolvente orgánico; o por calentamiento con un disolvente orgánico de punto de ebullición elevado, por ejemplo nitrobenceno o alfa-cloronaftaleno. Los compuestos de la fórmula I pueden también dispersarse en agua, si se desea, por ejemplo mediante molturación por pedrea en presencia de un agente dispersante, que puede ser de tipo aniónico, catiónico o no iónico.

Los pigmentos de este invento son aptos, por ejemplo, para usar en la pigmentación de material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado, como pinturas, barnices, tintas de imprenta, caucho, materiales poliméricos sintéticos, papel y géneros textiles, por los métodos conocidos. En general, los pigmentos de este invento manifiestan buenas propiedades de solidez, sobre todo a la luz, al sobrelaqueado o al calor, y resisten a los disolventes orgánicos, tales como el tricloroetileno, el tolueno, el cellosolve, la metiletilcetona y análogos.

De los pigmentos de benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxiarilamida de la fórmula I, se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula I en que A es un fenileno optativamente substituido con cloro o metilo y B es fenilo substituido con cloro, metilo o metoxi,

a causa de sus matices particularmente puros, que abarcan del amarillo al rojo, junto con óptimas propiedades de solidez, en especial solidez al sobrelaqueado, buena solidez a la luz y solidez a los disolventes.

El material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado que ha de teñirse por el procedimiento de este invento puede ser cualquier material polimérico, u otro material orgánico, apto para ser pigmentado o teñido de otro modo. El material puede ser, por ejemplo, un polímero o copolímero natural o sintético, una composición de revestimiento para aplicación a la superficie de un artículo o un medio líquido de impresión. Sin embargo, el procedimiento de este invento es aplicable, con particular ventaja, a la pigmentación de los polímeros o copolímeros, naturales o sintéticos, en forma de fibras, películas o material a granel; a las pinturas, los barnices y otras composiciones para revestimiento de superficiesm o a composiciones entintadoras para usar en la preparación de tales composiciones de revestimiento; y a las tintas de imprenta. Ejemplos de polímeros o copolímeros que pueden pigmentarse por este procedimiento son los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo; el polietileno, el polipropileno y otras poliolefinas; el poliestireno y los copolímeros de poliestireno; y los cauchos naturales y sintéticos.

El invento se ilustra a continuación con los Ejemplos que siguen. Em estes Ejemplos, las partes y los porcen-

tajes están expresados en peso.

E J E M P L O 1

A. Preparación de ácido benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico

A 178 partes de 14-carbometoxi-benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-iona (de punto de fusión, 243 a 245º C) y 1600 partes de alcohol metilado industrial se añade una solución de 90 partes de hidróxido sódico en 600 partes de agua y la mezcla se agita y calienta en condiciones de reflujo durante 36 horas. Se separa luego por filtración el producto, en forma de su sal sódica, se le lava con 600 partes de alcohol metilado industrial y se le convierte en el ácido libre por agitación durante 2 horas, a 15ºC, con una mezcla de 4000 partes de agua y 236 partes de ácido clorhídrico concentrado.

Después de eliminar el ácido clorhídrico por lavado con agua fría y de secar, se obtienen 160 partes de ácido benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico, en forma de un polvo rojo, fundente a 269-270ºC.

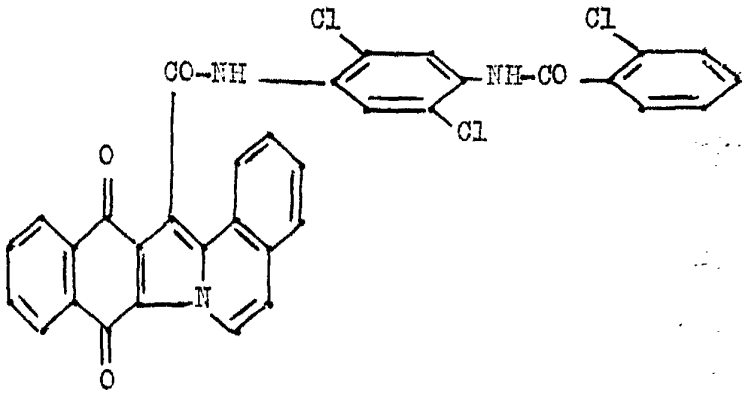
B. Preparación del cloruro de ácido benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico

En una solución de 1200 partes de cloruro de tionilo en 3820 partes de clorobenceno se suspenden 170 partes

de ácido benzo-/g_7-naft-/2,3-b_7-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico y la suspensión se agita y se calienta en condiciones de reflujo durante 4 horas. Después de enfriar, se separa por filtración el producto sólido, se le exime del cloruro de tionilo mediante lavado con éter de petróleo ligero (punto de ebullición, 60 a 80ºC) y se le seca.

De esta manera se obtienen 140 partes de cloruro de ácido benzo-/g_7-naft-/2,3-b_7-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico, en forma de un polvo cristalino de color anaranjado y con punto de fusión del orden de 305º a 310ºC.

C. 36 partes del cloruro de ácido benzo-/g_7-naft-/2,3-b_7--indolizin-8,13-dion-14-carboxílico así preparado y 35 partes de 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida se calientan conjuntamente, en condiciones de reflujo, en 200 partes de o-diclorobenceno, durante 6 horas. Después del enfriamiento, se separa por filtración el producto sólido, se le lava con o-diclorobenceno y luego con etanol y se le seca, para obtener el compuesto de la fórmula



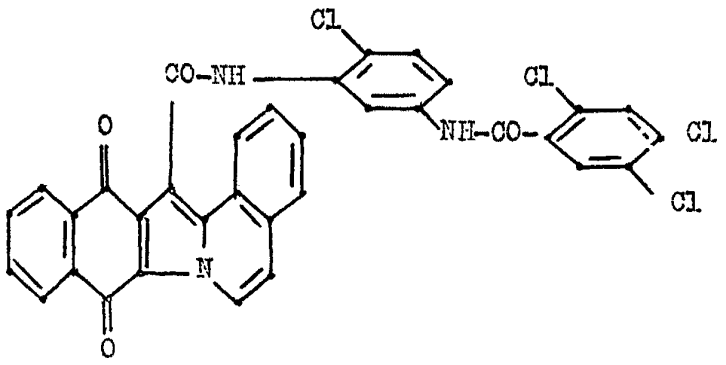
Después de recristalización en 600 partes de nitrobenceno, se obtienen 50 partes del producto, que se moltura en molino de bolas con 9 veces su peso de una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico, lo que hace que se forme un pigmento amarillo rojizo brillamte. Este pigmento tiñe el barniz al fuego, la tinta de imprenta y el cloruro de polivinilo con tonos de amarillo rojizo brillante, de muy buena solidez a la luz y al sobrelaqueado y resistentes a la migración.

E J E M P L O 2

Utilizando el procedimiento que se ha descrito en C del Ejemplo 1, se substituye la 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida allí empleada por 39 partes de 2,4,4',5'-tetracloro-3'-aminobenzanilida, mientras se mantienen iguales, en esencia, las condiciones de reacción y el proce-

dimiento.

De esta manera se obtienen 45 partes de un pigmento amarillo, que tiene buena solidez al sobrelaqueado, buena solidez a la luz y muy buena resistencia a los disolventes. Este pigmento presenta la estructura

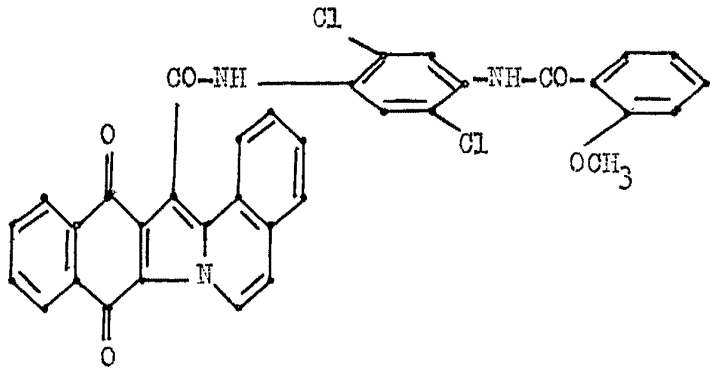


E J E M P L O 3

Utilizando el procedimiento que se ha descrito en C del Ejemplo 1, se substituye la 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida allí empleada por 34 partes de 2',5'-dicloro-2-metoxi-4'-aminobenzanilida, mientras se mantienen iguales, en esencia, las condiciones de reacción y el procedimiento.

De esta manera se obtienen 45 partes de un pigmento amarillo anaranjado, de la estructura

319324



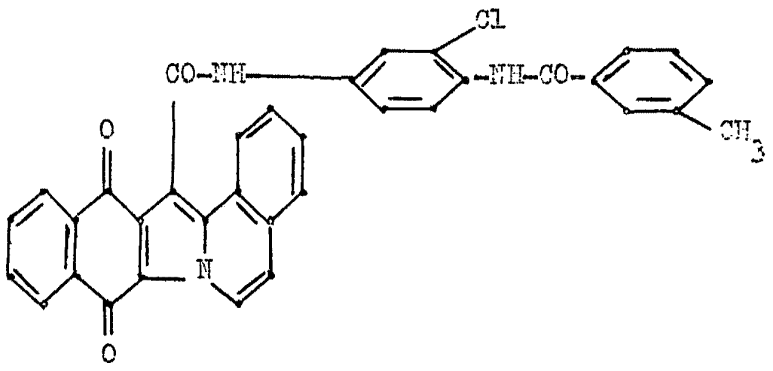
Este pigmento es sólido a la luz, al sobrelaqueado y a la migración y manifiesta muy buena estabilidad frente al calor cuando se le incorpora a barniz al fuego.

E J E M P L O 4

Utilizando el procedimiento descrito en C del Ejemplo 1, se substituye la 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida allí empleada por 29 partes de 2'-cloro-3-metil-4'-aminobenzanilida, mientras se mantienen iguales, en esencia, las condiciones de la reacción y el procedimiento.

De esta manera se obtienen 46 partes de un pigmento rojo anaranjado, que tiene buena solidez a la luz, al calor y al sobrelaqueado y presenta la estructura

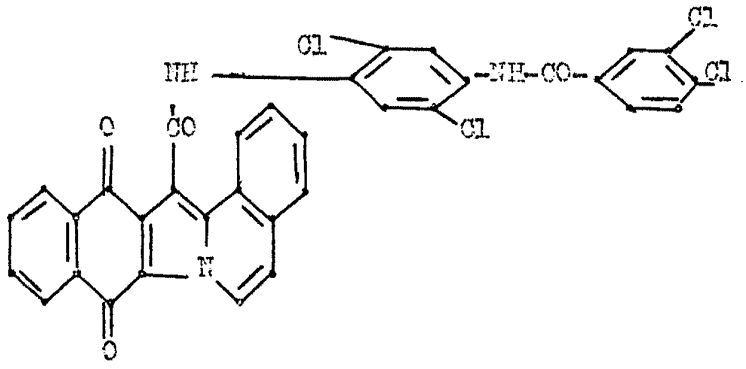
319324



E J E M P L O 5

Utilizando el procedimiento que se ha descrito en C del Ejemplo 1, se substituye la 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida allí empleada por 38,5 partes de 2',3,4,5'-tetracloro-4'-aminobenzanilida, mientras se mantienen, en esencia, las mismas condiciones de reacción y el mismo procedimiento.

De esta manera se obtienen 55 partes de un pigmento amarillo, de la estructura



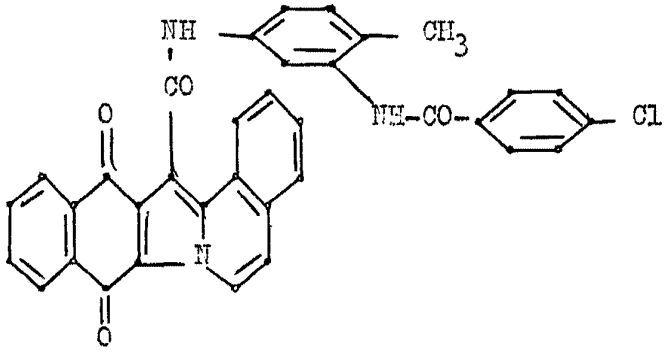
319324

Este producto tiñe de amarillo el cloruro de polivinilo, con muy buena solidez a la luz y resistente a la migración. Incorporado a un barniz al fuego, el producto manifiesta también muy buena solidez al sobrelaqueado.

E J E M P L O 6

Utilizando el procedimiento que se ha descrito en C del Ejemplo 1, se substituye la 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida allí empleada por 28,6 partes de 4-cloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida, mientras se mantienen en esencia las mismas condiciones de reacción y el mismo procedimiento.

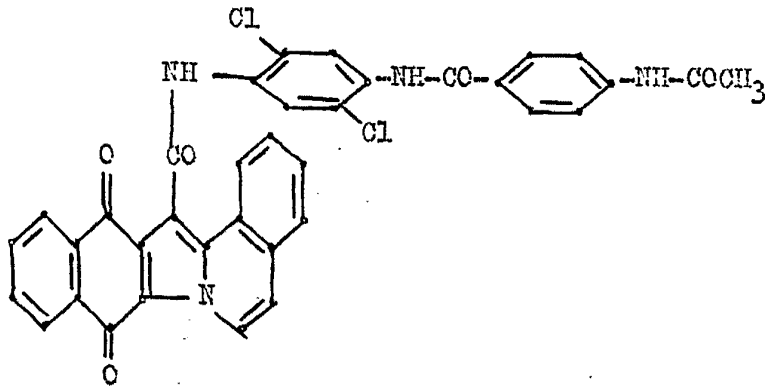
De esta manera se obtienen 39 partes de un pigmento amarillo, dotado de buena solidez al calor, a la luz, a la migración, al sobrelaqueado y a los disolventes. Este pigmento tiene la estructura



E J E M P L O 7

Se sigue el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, C, utilizando 37,9 partes de 2',5'-dicloro-4--acetilamino-4'-aminobenzanilida en lugar de la 2,2',5'--tricloro-4'-aminobenzanilida empleada en aquél caso, mientras las condiciones de reacción y el procedimiento son iguales en lo demás.

De esta manera se obtienen 50 partes de un pigmento anaranjado, dotado de buena resistencia a los disolventes. Este pigmento tiene la estructura

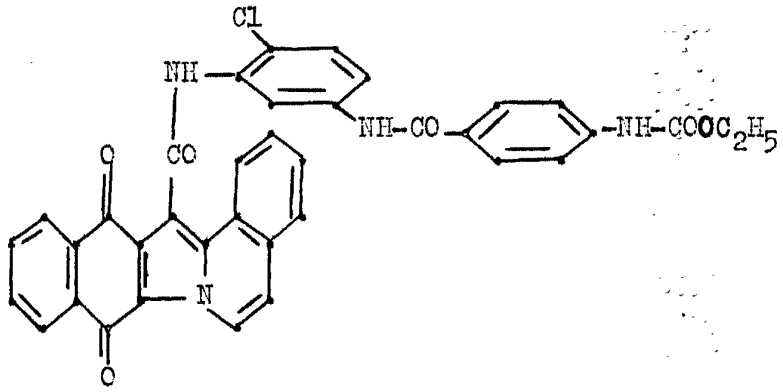


E J E M P L O 8

Se sigue el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, C, empleando 33,4 partes de 4'-cloro-4-etoxicarbonilamino-3'-aminobenzanilida en lugar de la 2,2',5'--tricloro-4'-aminobenzanilida empleada en aquél caso, mientras las condiciones de reacción y el procedimiento son

iguales en lo demás.

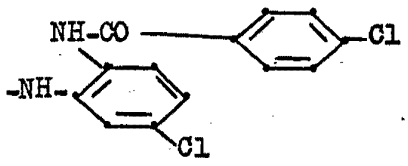
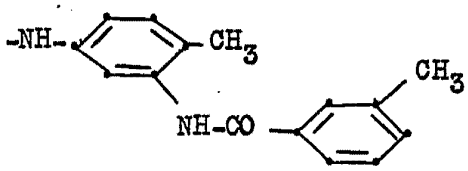
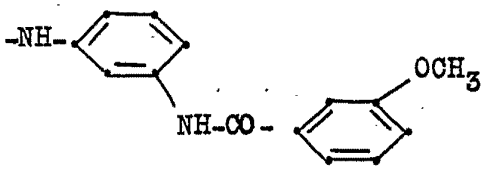
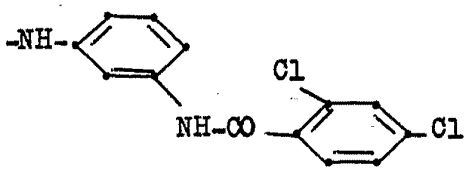
El producto es un pigmento amarillo anaranjado, con buena resistencia a los disolventes y que tiene la fórmula



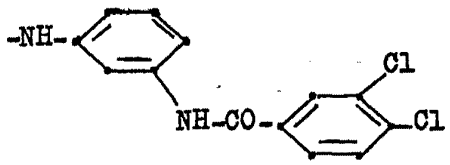
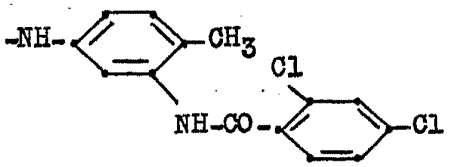
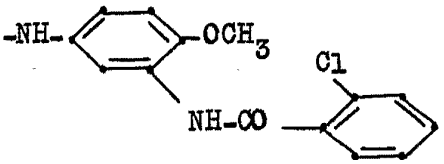
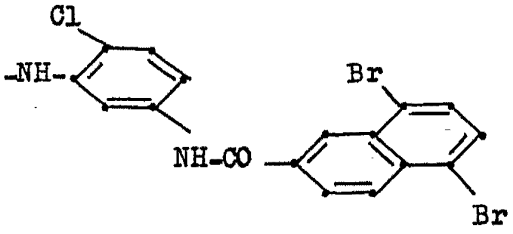
De manera semejante a la del Ejemplo 1 se obtienen, utilizando cantidades equivalentes de la mono-N-benzoilarilen-diamina respectiva en lugar de las 35 partes de 2,2',5'-tricloro-4'-aminobenzanilida, los pigmentos que a continuación se describen, cuyo radical -NH-A-NH-CO-B es el que figura en la columna 2 y que tienen los matices indicados en la columna 3 y las propiedades relevantes de solidez en el cloruro de polivinilo y/o en los barnices al fuego que se exponen en la columna 4 de la Tabla I que sigue.

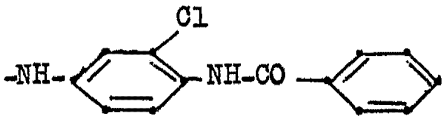
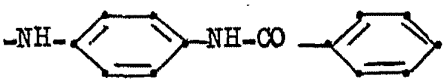
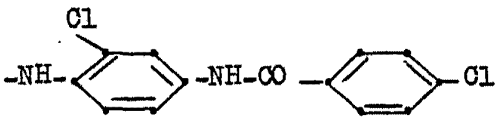
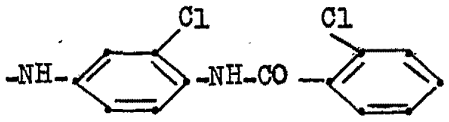
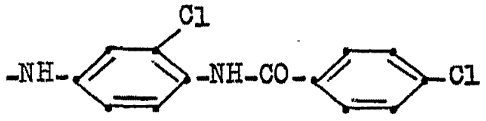
319324

T A B L A I

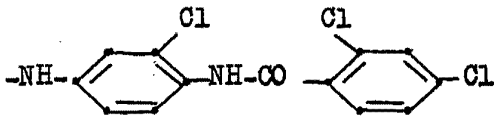
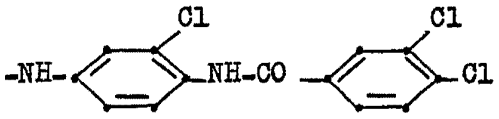
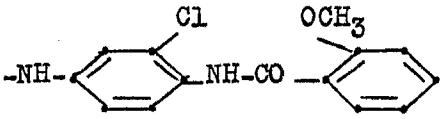
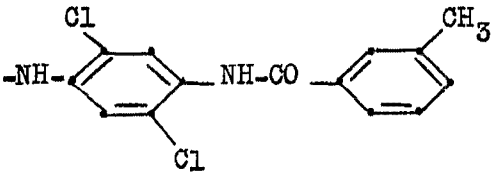
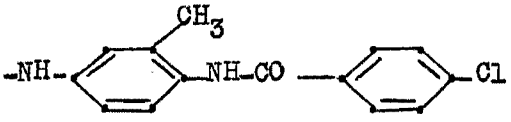
Ejemplo	-NH-A-NH-CO-B	Matiz	Propiedades de solidez
9		amarillo	a la luz al calor al sobrelaqueado a los disolventes
10		amarillo	al calor al sobrelaqueado a los disolventes
11		rojo	al calor a la luz
12		rojo	al calor al sobrelaqueado

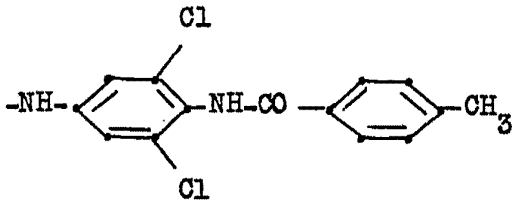
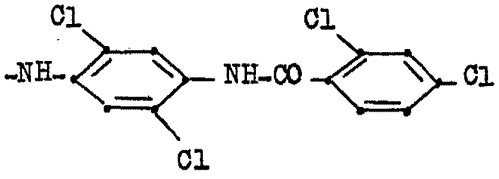
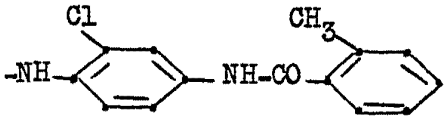
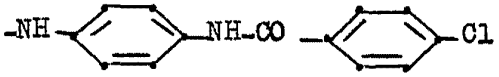
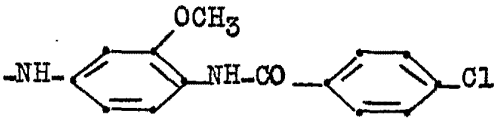
319324

Ejemplo	-NH-A-NH-CO-B	Matiz	Propiedades de solidez
13		amarillo	al calor a la luz a los disolventes a la migración al sobrelaqueado
14		amarillo	al calor al sobrelaqueado a los disolventes
15		anaranjado	a la luz al calor a los disolventes
16		amarillo	al calor a los disolventes

Ejemplo	-NH-A-NH-CO-B	Matiz	Propiedades de solidez
17		anaranjado	al calor a la luz al sobrelaqueado
18		anaranjado	a la luz al calor a la migración
19		anaranjado	al calor a la luz a la migración al sobrelaqueado
20		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado
21		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado

319324

Ejemplo	-NH-A-NH-CO-B	Matiz	Propiedades de solidez
22		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado
23		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado
24		anaranjado	a la luz al calor a la migración al sobrelaqueado a los disolventes
25		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado
26		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado a la migración a los disolventes

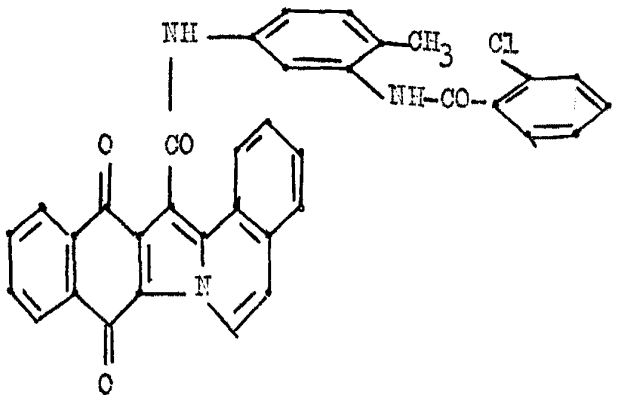
Ejemplo	-NH-A-NH-CO-B	Matiz	Propiedades de solidez
27		anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado
28		anaranjado	a la luz al sobrelaqueado
29		amarillo	a la luz al calor a la migración al sobrelaqueado a los disolventes
30		anaranjado	a la luz al calor a la migración al sobrelaqueado a los disolventes
31		amarillo	a los disolventes

319324

E J E M P L O 32

En 600 partes de nitrobenceno, se hacen reaccionar conjuntamente a 160ºC, durante 40 minutos, 34,5 partes de 2-cloro-6'-metil-3'-acetoacetilamino-benzanilida, 40,6 partes de 2,3-dicloronaftoquinona y 96 partes de una mezcla de quinolina e isoquinolina que contiene 25% de isoquinolina. Una vez frio el producto, se le separa por filtración, se le lava con nitrobenceno y luego con etanol, se le seca y se le recristaliza en 180C partes de nitrobenceno.

El producto es idéntico al pigmento amarillo rojizo de la fórmula



que se obtiene haciendo reaccionar 2-cloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida con cloruro de ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico por el método que se ha descrito en el Ejemplo 1, C.

319324

E J E M P L O 33

En 3900 partes de tolueno seco, se calientan conjuntamente en condiciones de reflujo, durante 17 horas, 44,2 partes de 2,4-dicloro-6'-metil-3'-aminobenzanilida, 51,1 partes de ácido benzo-/g/-naft-/2,3-b/-indolizin-8,13-dion-14--carboxílico y 24 partes de tricloruro de fósforo. Una vez frio el producto, se le separa por filtración, se le lava con tolueno, con etanol y luego con agua y se le seca. De esta manera se obtienen 100 partes de un polvo amarillo anaranjado, que se purifica todavía más por cristalización en 1200 partes de nitrobenceno.

El producto es idéntico al obtenido en el Ejemplo 14.

Después de la cristalización en nitrobenceno, se moltura el producto en molino de bolas con nueve veces su peso de una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico. De esta manera se convierte el producto en un pigmento amarillo anaranjado, que luego se incorpora a un barniz al fuego del modo siguiente:

Se forma una pasta constituida por 1 parte del pigmento y 3 partes de "Uresine B". Se prepara el medio mezclando 50 partes de una solución al 60% de "Beckosol 3246" en xileno, 30 partes de "Super Beckamine 1517", 10 partes de xileno y 10 partes de 2-metoxi-etanol. Luego se prepara el barniz de la manera convencional y se aplica una película

sobre cartón. El tiempo de cocción es de 30 minutos a 120ºC.

La pigmentación se realiza utilizando una mezcla al 3% que comprende 0,3 partes del pigmento en 10 partes de la mezcla total. La solidez a la luz se mide exponiendo las muestras a la luz, por ejemplo en un fadeómetro o bajo una lámpara de xenon, y se contrasta con la Blue Wool Scale (1 a 8) según la norma británica 1006 (1961). Las muestras asi tratadas manifiestan excelente solidez a la luz.

La solidez al sobrelaqueado se mide sobrelaqueando la película sobre cartón con 20% de dióxido de titanio, volviendo a cocer a 120ºC durante 30 minutos y evaluando luego la maculación resultante en la película blanca. Se obtiene muy buena solidez al sobrelaqueado.

El pigmentp obtenido tal como se ha descrito antes se ensayó además respecto a la resistencia a los disolventes, tricloroetileno, tolueno, 2-etoxi-etanol y metiletilcetona, incluyendo una pequeña muestra (de conveniencia, 0,2 gramos) del pigmento en un disco de papel de filtro Whatman Nº 5 y sumergiendo éste en un tubo de ensayo con disolvente por 24 horas a lo menos, para permitir que se alcance el equilibrio. La muestra asi tratada manifiesta excelente solidez a los disolventes.

El pigmento de la fórmula indicada en el Ejemplo 13 y producido con el procedimiento que se ha descrito

en el Ejemplo 1, C, se incorporó, después de preparado en estado de división fina por molturación con acetato sódico anhidro en presencia de xileno, a películas de cloruro de polivinilo de la formulación siguiente:

100 partes de cloruro de polivinilo "Geon 121"
60 partes de ftalato de dialfanilo
3 partes de "Ferroclere 1820"
1 parte de "Ferroclere 900"

("Geon" es una marca comercial registrada. El "ftalato de dialfanilo" es el diéster preparado a base de ácido ftálico y la mezcla de alcoholes que se expende en el comercio con el nombre de "Alphanol").

La pigmentación se realizó como pigmentación a todo color utilizando 1% del pigmento de naftindolizindion--carboxifenilamida respecto al contenido de cloruro de polivinilo de la formulación; la otra fué una pigmentación por reducción de tono, utilizando 0,1% del pigmento junto con 1% de dióxido de titanio, refiriéndose ambos porcentajes al contenido de polivinilo de la formulación. Las películas se prepararon y curaron de la manera convencional; el espesor nominal de la película fué en cada caso de 1/50 de pulgada, y el curado se realizó a 170ºC durante 15 minutos.

Luego se evaluaron las películas respecto a la

solidez a la luz y la resistencia a la migración. La solidez a la luz se midió tal como se ha descrito antes; se obtuvieron excelentes resultados tanto para la pigmentación a todo color como para la pigmentación a tono reducido. La resistencia a la migración se midió sometiendo cada película a 1 libra de presión contra una película de cloruro de polivinilo pigmentada de blanco, a 75ºC y durante 24 horas, y evaluando luego la maculación resultante en la película blanca.

Las películas así tratadas manifestaron muy buena solidez a la migración.

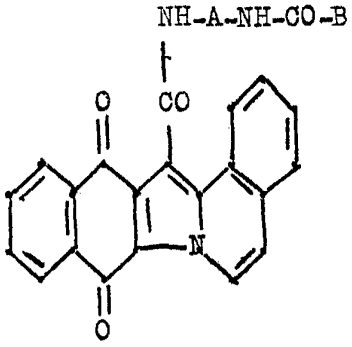
- - - - - - - - - - -

319324

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes británicas núms. 45476/64 del 7 de Noviembre de 1964 y 5509/65 del 9 de Febrero de 1965, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Un procedimiento para la producción de pigmentos de benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxiarilamida, de la fórmula I



(I)

donde

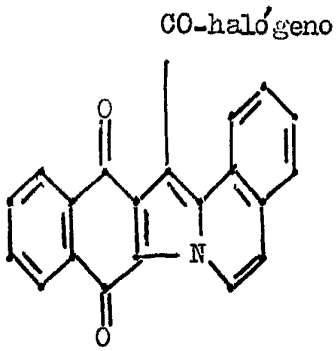
A es un radical arilénico, insubstituido o substituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, ariloxi o ariloxi substituido por halógeno; y

B es un grupo fenílico o un grupo alfa- o beta-naftílico

319324

insubstituido o substituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcanoilo inferior, arpilo, nitro, carbamilo substituido por alquilo inferior, sulfamilo substituido por alquilo inferior, alquilc inferior-sulfonilo, aril-sulfonilo, carbonilamino-substituido por alquilo inferior, sulfonilamino substituido por alquilo inferior o carbonilamino substituido por alcoxi inferior,

caracterizado porque consiste en tratar un haluro de ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula II



(II)

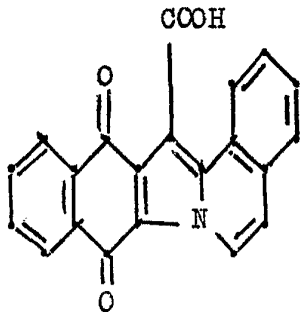
donde "halógeno" es cloro o bromo,

con una mono-N-benzoil-arilen-diamina o mono-N-(1- o 2--naftoil)-arilen-diamina, substituida o insubstituida, de la fórmula III

$$H_2N - A - NH - CO - B \qquad (III)$$

donde A y B tienen el significado expuesto antes.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un acido benzo-[g]--naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula IV



(IV)

con una mono-N-benzoil-arilen-diamina o mono-N-(1- o 2--naftoil)-arilen-diamina, substituida o insubstituida, de la fórmula III

$$H_2N - A - NH - CO - B \qquad (III)$$

donde A y B tienen el significado expuesto antes.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por el uso de tricloruro de fósforo como agente condensador.

4. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el uso de una mono-N-benzoil-fenilen-diamina de la fórmula III en la que A es un fenileno o un fenileno sustituido por cloro o metilo y B es fenilo substituido con cloro, metilo o metoxi.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar una acetoacetilaminobenzanilida o acetoacetilaminonaftanilida de la fórmula V

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}A\text{-}NH\text{-}CO\text{-}B \qquad (V)$$

en la que A y B tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

con un compuesto de 1,4-naftoquinona y con isoquinolina.

6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por el uso de un exceso de isoquinolina.

7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por el uso de la 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona en concepto de compuesto de naftoquinona.

8. Un procedimiento para la producción de pigmentos de benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxiarilamida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria

319324

descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 6 de Noviembre de 1965

p.a. JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ