



319325

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE PIGMENTOS AROMÁTICOS HETEROCÍCLICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.-G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

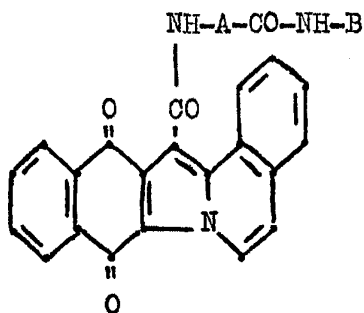
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a pigmentos aromáticos heterocíclicos, y, en particular, a pigmentos de benzo- \overline{g} -naft- $\overline{2,3-b}$ -indolizín-8,13-dion-14-carboxiarilamida, a procedimientos para su producción, a su uso para teñir y pigmentar material orgánico hidrófobo de peso molecular elevado, en especial tinturas, barnices, tintas de imprenta, caucho, materiales poliméricos artificiales, papel y materiales textiles, y como artículo industrial, al material teñido y pigmentado con ellos.
- 5.
10. Se ha descubierto que se obtienen nuevos y valiosos



compuestos de benzo- α -naft- β -indolizin-8,13-dion-
-14-carboxiarilamida de la fórmula I



(I)

5.

10.

donde

15.

A es un radical arilénico, y más particularmente un radical fenilénico, insustituído o sustituido 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 halogen-sustituído (en especial, cloro-fenoxi o bromo-fenoxi o clorobromo-fenoxi) y

20.

B es un grupo fenílico o alfa- o beta-naftílico, insustituído o sustituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcancilo inferior, arilo, nitro, carbamilo sustituido por alquilo inferior, sulfamilo sustituido por alquilo inferior, alquilo inferior-sulfonilo, aril-sulfonilo, carbonilamino sustituido por alquilo inferior, sulfonilamino sustituido

25.

= 3 =

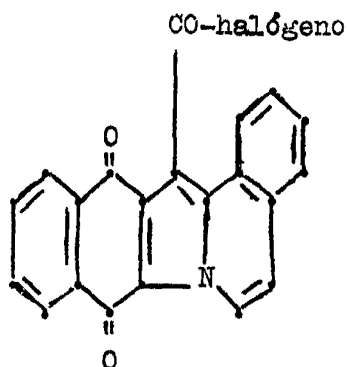
319325



por alquilo inferior o carbonilamino substituído por alcoxí inferior,

haciendo reaccionar un haluro de ácido benzo-7-naft-2,3-7-indolizín-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula II

5.



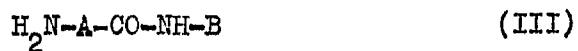
10.

donde

15. "halógeno" es cloro o bromo.

con una 2-, 3- o 4-aminobenzoanilida, substituída o insubstituída, o una 2-, 3- o 4-amino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, substituída o insubstituída, de la fórmula III

20.



donde

25. A y B tienen el significado expuesto antes.



En toda la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "inferior" designa un grupo substituyente que no contiene más de 5 átomos de carbono.

5. El nombre de benzo- \overline{g} -naft- $\overline{2,3-b}$ -indolizina se prefiere, para el compuesto generador, a la alternativa de benzo- $\overline{5,6}$ -indolo- $\overline{2,1-a}$ -isoquinolina, que se indicó en el primer suplemento del "Ring Index" de Patterson (pág. 222, Nº 9287), para mostrar claramente la relación con los derivados de la naft- $\overline{2,3-b}$ -indolizina; la numeración es la recomendada por Patterson.
- 10.

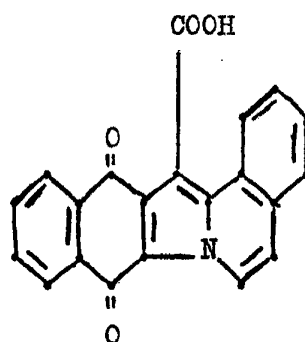
- Cuando el grupo B fenílico, alfa-naftílico o beta-naftílico está substituído por uno o más de los substituyentes que se han mencionado antes, el halógeno es, de preferencia, cloro o bromo; el grupo alquílico inferior, que puede ser también n-propilo o n-butilo, es de preferencia metilo o etilo; el grupo alcofílico inferior, que puede ser también n-propoxi, isopropoxi o butoxi, es de preferencia metoxi o etoxi; el grupo alcanoilico inferior es, de preferencia, acetilo; el grupo aroilico es, de preferencia, benzoilo o naftoilo; el grupo carbamílico substituído por alquilo inferior es, de preferencia, N,N-dietilcarbamilo; el grupo sulfamilo substituído por alquilo inferior es, de preferencia, N,N-dietilsulfamilo; el grupo alquilo inferior-sulfonílico es, de preferencia, metil-sulfonilo; el grupo aril-sulfonílico es, de preferencia, fenil-sulfonilo; el grupo carbonilamido substituído por alquilo inferior es, de preferencia, metilcarbonilamino; el grupo sulfonilamínico substituído por alquilo inferior es, de preferencia, metilsulfonilamino; y el grupo carbonilamínico substituído por alcoxi
- 15.
- 20.
- 25.



inferior es, de preferencia, metoxi-carbonilamino.

El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo convenientemente calentando los reactivos juntos con un líquido orgánico prácticamente anhidro y fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenceno, monoclorobenceno u o-diclorobenceno, en presencia si se quiere de un agente aceptor de ácido. El agente aceptor de ácido puede ser, por ejemplo, piridina, acetato sódico anhidro o un exceso de la aminobenzanilida o la aminonaftilbenzanilida sobre el equivalente estequiométrico. El producto obtenido puede convenientemente aislarse por filtración y lavarse y, si se desea, secarse a continuación.

Una modificación del procedimiento conforme a este invento consiste en condensar un ácido benzo- $\left[\begin{smallmatrix} g \\ \end{smallmatrix} \right]$ -naft- $\left[\begin{smallmatrix} 2,3 \\ \end{smallmatrix} \right]$ - $\left[\begin{smallmatrix} b \\ \end{smallmatrix} \right]$ -indolizín-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula IV



(IV)

con una 2-, 3- o 4-aminobenzanilida o 2-, 3- o 4-amino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, substituída o insubstituída, de la fórmula III. La condensación puede efectuarse por



un método convencional, por ejemplo empleando tricloruro de fósforo como agente condensador.

Ejemplos de aminobenzanilidas de la fórmula III que pueden usarse como materiales de partida en el procedimiento de este invento y en el procedimiento modificado de este

5. invento son: la 3'-cloro-2-aminobenzanilida, la 4'-metil-2-aminobenzanilida, la 3',4',5'-tricloro-2-aminobenzanilida, la 4'-cloro-3'-trifluorometil-2-aminobenzanilida, la 4,4'-dicloro-3-aminobenzanilida, la 2',4,4',5',6-pentacloro-3-aminobenzanilida, la 4-bromo-3',4'-dicloro-3-aminobenzanilida, la 4'-yodo-4-cloro-3-aminobenzanilida, la 3',4,4',5',6-pentacloro-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-4'-metil-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-4'-metoxi-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-2',5'-dimetoxi-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-2',4'-dimetil-3-aminobenzanilida, la 2'-metoxi-5'-(N,N-dietil)-sulfonamido-3-aminobenzanilida, la 4'-fluoro-4'-metoxi-3-aminobenzanilida, la 2',4-dimetil-4'-trifluorometil-3-aminobenzanilida, la 4-bromo-3',4',5'-tricloro-3-aminobenzanilida, la 2',5'-dicloro-4,6-difenoxi-3-aminobenzanilida, la 2',4',5'-tricloro-4-metoxi-3-aminobenzanilida, la 4,5'-dicloro-2'-metoxi-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-2'-metoxi-5'-metil-3-aminobenzanilida, la 2',4'-dibromo-4-metoxi-3-aminobenzanilida, la 2',4,5'-trietoxi-4'-cloro-3-aminobenzanilida, la 4,4'-dicloro-2'-metil-3-aminobenzanilida, la 4,4',6-tricloro-2'-metil-3-aminobenzanilida, la 2',4-dimetoxi-5'-etilsulfonil-3-aminobenzanilida, la 2',3,5'-tricloro-4-aminobenzanilida, la 2',5'-dimetoxi-4'-ciano-4-aminobenzanilida, la 3'-acetil-4-aminobenzanilida, la 3'-cloro-4-aminobenzanilida, la 4,6-dicloro-3'-metilsulfonilamino-3-aminobenzanilida, la 4,6-dicloro-3'-metoxicarbo-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



319325

- nilamino-3-aminobenzanilida, la 4,6-dibromo-3'-etilsulfo-
nilamino-3-aminobenzanilida, la 4-cloro-6-bromo-3'-metil-
sulfonilamino-3-aminobenzanilida, la 4,6-dicloro-3'-ace-
tilamino-3-aminobenzanilida, la 4-bromo-6-cloro-3'-pro-
5. pionilamino-3-aminobenzanilida, la 2',4,4',5'-tetracloro-
3-aminobenzanilida, la 4-bromo-2',4',5'-dicloro-3-amino-
benzanilida, la 4-bromo-3-aminobenzanilida, la 4-bromo-
4'-cloro-3-aminobenzanilida, la 2',4,6-tricloro-3-amino-
benzanilida, la 3',4,6-tricloro-3-aminobenzanilida, la
10. 4,4',6-tricloro-3-aminobenzanilida, la 4-metoxi-2',3'-
dicloro-3-aminobenzanilida, la 4,6-dicloro-3-aminoben-
zanilida, la 4'-cloro-4-aminobenzanilida, la 2',4,4',6-
tetracloro-3-aminobenzanilida, la 2',4',5'-tricloro-3-
aminobenzanilida, la 3'-trifluorometil-4,4',6'-tricloro
15. -3-aminobenzanilida, la 4,5',6-tricloro-2'-metil-3-ami-
nobenzanilida, la 4,6-dicloro-3'-metil-4'-acetilamino-
3-aminobenzanilida, la 2'-cloro-3-aminobenzanilida, la
3'-cloro-3-aminobenzanilida, la 2',4'-dicloro-3-amino-
benzanilida, la 2',5'-dicloro-3-aminobenzanilida, la
20. 3',4'-dicloro-3-aminobenzanilida, la 2',4',5'-tricloro-
3-aminobenzanilida y la 2'-metil-5'-cloro-3-aminobenza-
nilida.

- .. Ejemplos de amino-N-(1 o 2-naftil)-benzamidias
de la fórmula III que pueden usarse en los procedimientos
25. de este invento son; la 3-amino-4-cloro-N-(1-naftil)-
benzamida, la 3-amino-4-cloro-N-(2-naftil)-benzamida,

319325



la 3-amino-4-cloro-N-[1-(5,8-dicloro)-naftil]-benzamida, la 2-amino-N-(1-naftil)-benzamida, la 4-amino-N-(1-naftil)-benzamida y la 3-amino-4-metoxi-N-[1-(5,8-dicloro)-naftil]-benzamida.

5. Aminobenzanilidas de amino-N-(1- o 2-naftil)-benzamidas de la fórmula III para usar en el procedimiento de este invento pueden obtenerse convenientemente condensando un ácido nitrobenzoico, apropiadamente substituido, con una fenilamina o naftilamina adecuada. Los reactivos pueden calentarse juntos en un medio de líquido orgánico prácticamente anhidro, que sea fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenzeno, 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, tricloruro de fósforo y la reducción consecutiva puede efectuarse en las condiciones de Béchamp.
- 10.
- 15.
20. 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 correspondientes ésteres alquílicos inferiores de ácido 14-carboxílico, por hidrólisis que los convierta en el ácido libre. El correspondiente haluro de
25. ácido 14-carboxílico de la fórmula II utilizado en el procedimiento de este invento como material de partida puede

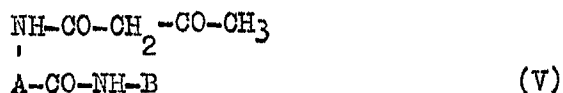


319325

- prepararse tratando el ácido 14-carboxílico de la fórmula IV con un agente halogenador de ácidos, por ejemplo 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 de preferencia la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; y el acetoacetato de alquilo, acetoacetato de metilo o etilo. La isoquinolina puede substituirse por una mezcla técnica de quinolina e isoquinolina, con tal de que exista por lo menos una molécula de isoquinolina por molécula de la quinona.
5. Los ésteres de ácido carboxílico pueden prepararse también por reacción de una 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona con una sal de N-(carbalcoximetil)-isoquinolinio, como ha descrito Jenny en Oesterreichische Chem. Zeitung, 1963, 64, pág. 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.
10. Otro método para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el invento para la producción de compuestos de la fórmula I consiste en hacer reaccionar una acetoacetilamino-
- 15.
- 20.
- 25.



banzanilida, o acetoacetilamino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, de la fórmula V



5. donde A y B tienen el significado expuesto antes,

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

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

15. La condensación puede efectuarse en un disolvente que sea fundamentalmente inerte en las condiciones de la reacción, por ejemplo nitrobenceno, cellosolve o metil-cellosolve; alternativamente, 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 correspondiente aminobenzanilida o amino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida con un acetoacetato de alkilo o con diceteno.

20.

319325



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

10. Se los puede elaborar por las técnicas de acondicionamiento conocidas, 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 nitrobencono 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
15. un agente dispersante, que puede ser de tipo aniónico, catiónico o no iónico.

20. 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, a la migración y al calor, y resisten a los disolventes
25. orgánicos, tales como el tricloroetileno, el tolueno, el cellosolve, la metiletilcetona y análogos.

De los pigmentos de benzo- α -nart- β ,3- γ -indolizín-8,13-diona-14-carboxiarilamida de la fórmula I, se prefieren

319325



especialmente los compuestos de la fórmula I en que A es un radical fenilénico, optativamente substituído con cloro o bromo, y B es fenilo substituído con cloro y/o metilo, 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 superficies, 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. En estos ejemplos, las partes y los porcentajes están expresados en peso.



319325

EJEMPLO 1.

A. Preparación de ácido benzo- \sqrt{g} -naft- $\sqrt{2,3-b}$ -indolizin-
-8,13-dion-14-carboxílico

5. A 178 partes de 14-carbometoxibenzo- \sqrt{g} -naft- $\sqrt{2,3-b}$ -
-indolizin-8,13-diona (de punto de fusión 243^a a 245^a) y
1600 partes de alcohol metilado industrial, se añaden 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 pro-
10. ducto, 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 la temperatura
ambiente, con una mezcla de 4000 partes de agua y 236 partes
de ácido clorhídrico concentrado.
15. Después de eliminar el ácido clorhídrico por lavado con
agua fría y de secar, se obtienen 160 partes de ácido
benzo- \sqrt{g} -naft- $\sqrt{2,3-b}$ -indolizin-8,13-diona-14-carboxílico,
en forma de un polvo rojo, fundente a 169-270^aC.

20. B. Preparación del cloruro de ácido benz- \sqrt{g} -naft- $\sqrt{2,3-b}$ -
-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico

25. En una solución de 1200 partes de cloruro de tionilo
en 3820 partes de clorobenceno se suspenden 170 partes de
ácido benzo- \sqrt{g} -naft- $\sqrt{2,3-b}$ -indolizin-8,13-dion-14-carboxí-
lico 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

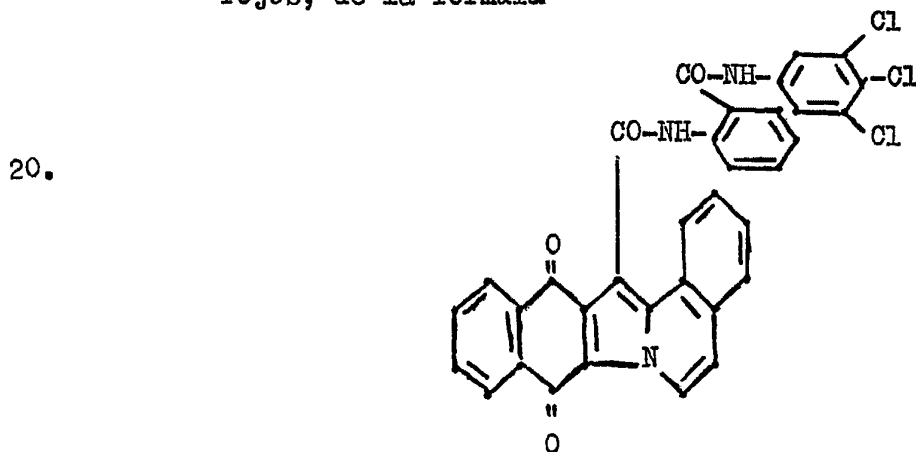


de tionilo mediante lavado con éter de petróleo ligero (punto de ebullición, 60 a 80°C) y se le seca.

5. De esta manera se obtienen 140 partes de cloruro de ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizín-8,13-dion-14-carboxílico, en forma de un polvo cristalino de color anaranjado y con punto de fusión del orden de 305-310°C.

10. C. 36 partes del cloruro de ácido benz-[g]-naft-[2,3-b]-indolizín-8,13-dion-14-carboxílico preparado tal como se ha descrito en B de este ejemplo 1, y 35 partes de 3',4',5'-tricloro-2-aminobenzoanilida se hacen reaccionar conjuntamente en 200 partes de o-diclorobenceno como disolvente, en condiciones de reflujo y durante 6 horas. Después del enfriamiento, se separa por filtración el producto sólido, se le lava con un poco de o-diclorobenceno y luego con etanol y se seca.

15. De esta manera se obtienen 50 partes de cristales rojos, de la fórmula



25. Después de recristalización en 600 partes de nitroben- ceno, el producto se moltura en molino de bolas con 3 veces

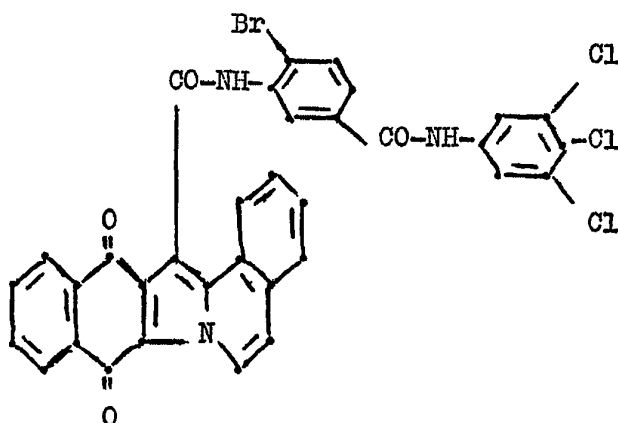


319325

su peso de una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico. De esta manera el producto se convierte en un pigmento de color anaranjado brillante, que tinte el cloruro de polivinilo de un anaranjado brillante de muy buena solidez a la luz y resistencia a la migración. Incorporado a un barniz al fuego, el producto manifiesta también muy buena solidez al sobrelaqueado.

EJEMPLO 2.

Procediendo tal como se ha descrito en C del ejemplo 1, se substituye la 3',4',5'-tricloro-2-aminobenzanilida por 44 partes de 4-bromo-3',4',5'-tricloro-3-aminobenzanilida. El producto es un pigmento de color amarillo anaranjado, que tienen buena solidez al sobrelaqueado, buena solidez a la luz y muy buena resistencia a los disolventes; su fórmula es



EJEMPLO 3.

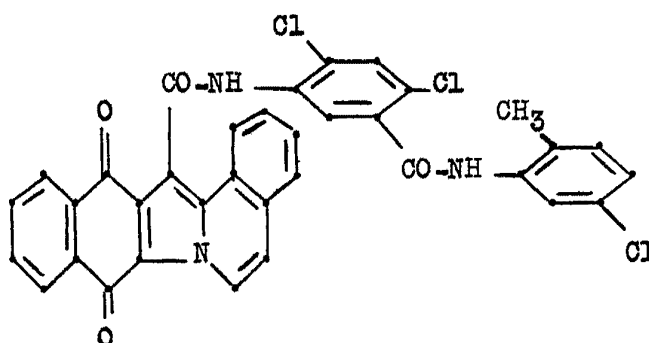
Se procede tal como se ha descrito en C del ejemplo 1, substituyendo la 3',4',5'-tricloro-2-aminobenzanilida por



36 partes de 4,5',6-tricloro-2'-metil-3-aminobenzanilida.
Este pigmento amarillo es sólido a la luz, al sobrelaqueado
y a la migración y manifiesta muy buena estabilidad térmica
cuando se le incorpora al caucho natural. Su fórmula es

5.

10.



EJEMPLO 4

15.

Se procede como se ha descrito en C del Ejemplo 1,
substituyendo la 3',4',5'-tricloro-2-aminobenzanilida por
35 partes de 2',3,5'-tricloro-4-aminobenzanilida. El pro-
ducto es un pigmento amarillo rojizo, que tinte el cloruro
de polivinilo de un rojo brillante, de muy buena solidez a
la luz y resistencia a la migración. Incorporado a un
barniz al fuego, el producto manifiesta también muy buena
solidez al sobrelaqueado.

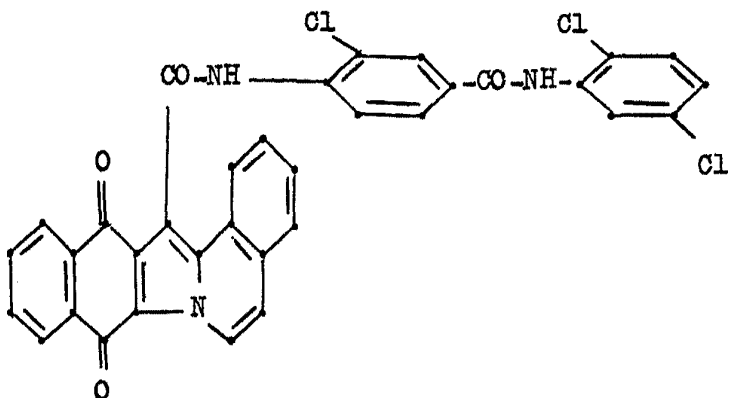
20.

El pigmento corresponde a la fórmula



319325

5.



10.

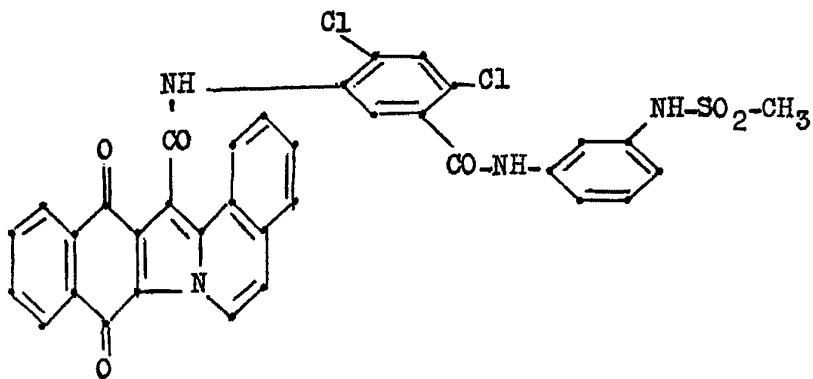
EJEMPLO 5

15.

Se procede tal como se ha descrito en C del Ejemplo 1, utilizando 27,4 partes de 4,6-dicloro-3'-metil-sulfonilamino-3-aminobenzanilida en vez de la 3',4',5'-tricloro-2-amino-benzanilida empleada entonces, mientras las condiciones de reacción y el procedimiento de purificación son los mismos.

El producto es un pigmento rojo, con muy buenas propiedades de solidez, que tiene la fórmula

20.



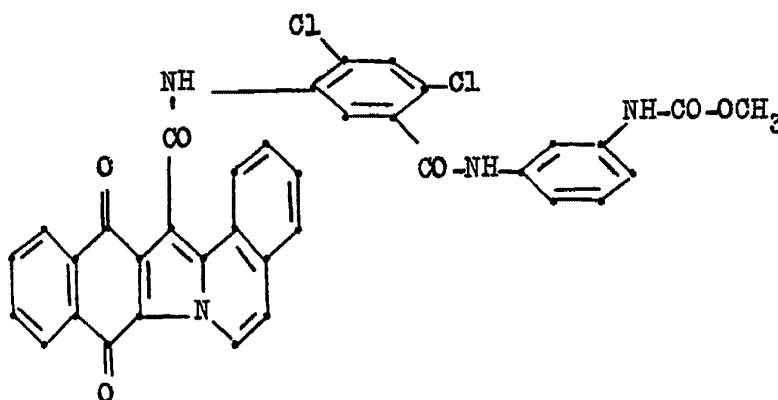
25.



319325

EJEMPLO 6

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, empleando 39 partes de 4,6-dicloro-3'-metoxicarbonilamino-3-aminobenzanilida en lugar de la 4,6-dicloro-3'-metilsulfonilamino-3-aminobenzanilida empleada entonces, mientras las condiciones de reacción y el procedimiento de recuperación son los mismos. El producto es un pigmento amarillo anaranjado, de muy buenas propiedades de solidez, que tiene la fórmula



EJEMPLO 7

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, utilizando 38,75 partes de 4,6-dicloro-3'-metil-4'-acetilamino-3-aminobenzanilida en lugar de la 4,6-dicloro-3'-metilsulfonilamino-3-aminobenzanilida que se empleó en dicho Ejemplo, mientras las condiciones de reacción y el procedi-

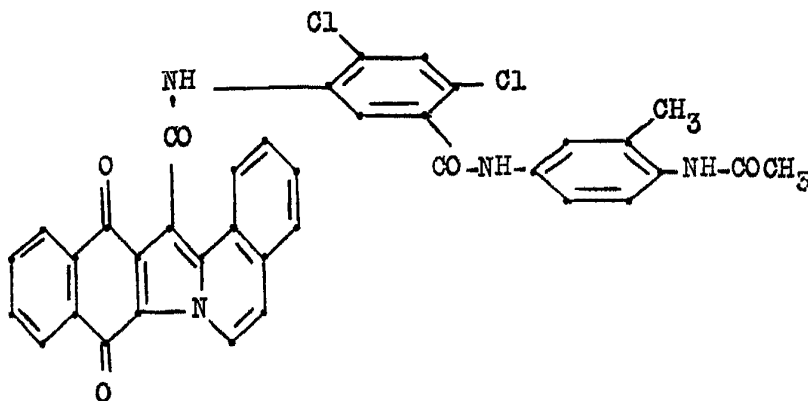


319325

miento de recuperación son los mismos.

El producto es un pigmento amarillo anaranjado, de muy buenas propiedades de solidez, que tiene la fórmula

5.



10.

15.

De manera semejante a la del Ejemplo 1 se obtienen, empleando cantidades equivalentes de la aminobenzanilida correspondientemente substituida en lugar de las 35 partes de 3',4',5'-tricloro-2-amino-benzanilida, los pigmentos siguientes, en los que el radical -NH-A-CO-NH-B es el que se expone en la columna 2 de la Tabla I que sigue, mientras en la columna 3 se indican sus matices y en la columna 4 las propiedades de solidez más destacadas en el cloruro de polivinilo y/o en los barnices al fuego.

20.



319325

T A B L A I

Ejem- plo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
8		anaranjado	a los di- solventes
9		anaranjado	a la luz al calor al sobre- laqueado
10		anaranjado	a la luz al sobre- laqueado
11		rojo- anaranjado	a la luz al calor al sobre- laqueado



319325

Ejem- plo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
12		rojo	a la luz al calor a la migra- ción al sobre- laqueado
13		rojo	a la luz al calor
14		rojo	a la luz al calor a la migra- ción al sobre- laqueado
15		anaranjado	al calor a la migra- ción

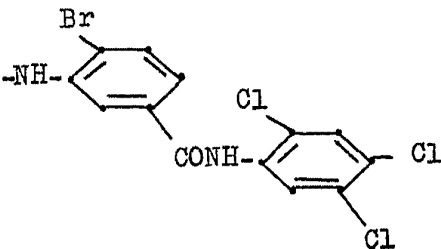
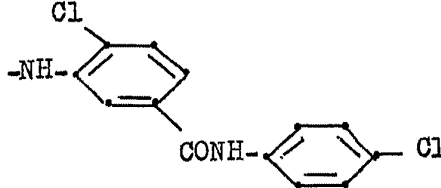
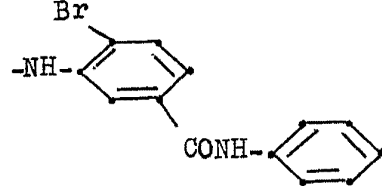
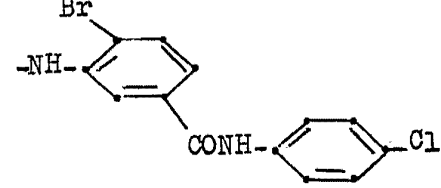


319325

Ejem- plo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
16		rojo	a la luz al calor a la migración al sobrela- queado
17		rojo	a la luz
18		anaranjado	a la luz al calor
19		anaranjado	a la luz al calor a la migración al sobrela- queado



319325

Ejem- plo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
20		rojo anaranjado	a la luz al calor
21		amarillo anaranjado	al calor a la migra- ción al sobrela- queado
22		anaranjado	al calor a la migra- ción al sobrela- queado
23		amarillo anaranjado	a la migra- ción al sobrela- queado

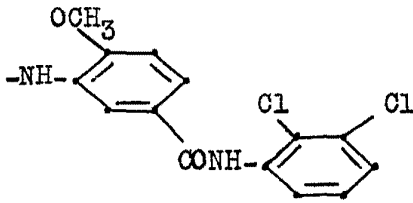
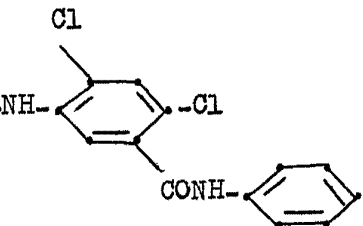
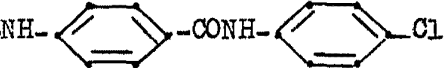


319325

Ejemplo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
24		anaranjado	a la luz al sobrelaqueado
25		amarillo	a la luz al calor a la migración al sobrelaqueado
26		amarillo	a la luz al calor a la migración al sobrelaqueado
27		amarillo anaranjado	a la luz al calor al sobrelaqueado



319325

Ejem- plo	-NH-A-CO-NH-B	Matiz	Propiedades de solidez
28		anaranjado	a los disol- ventes
29		amarillo	a los disol- ventes
30		anaranjado	al calor a la migra- ción al sobrela- queado a los disol- ventes

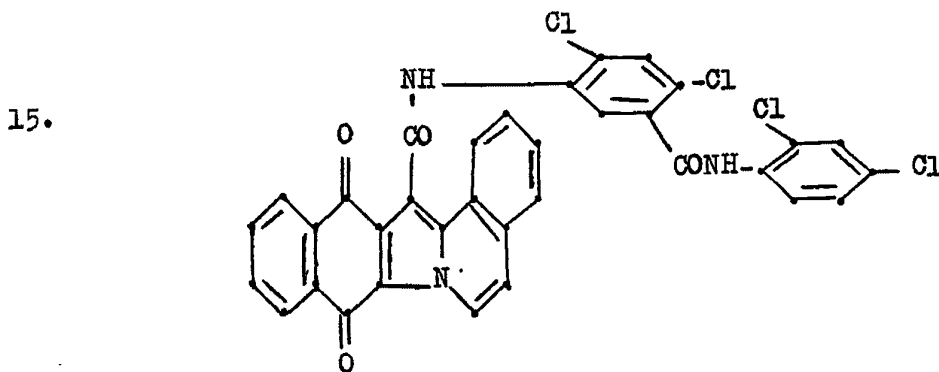


31932

EJEMPLO 31

5. En 4350 partes de tolueno seco, se hacen reaccionar en condiciones de reflujo, durante 17 horas, 51,6 partes de ácido benzo-[g]-naft-[2,3-b]-indolizin-8,13-dion-14-carboxílico (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1,A) junto con 57 partes de 2',4,4',6-tetracloro-3-aminobenzanilida y 24 partes de tricloruro de fósforo. Después del enfriamiento, se separa por filtración el producto sólido, se le lava con tolueno, luego con etanol y por último con agua y se le seca.

10. De esta manera se obtienen 73,3 partes de cristales anaranjados, de la fórmula



20.

25. Después de acondicionar tal como se ha descrito en el Ejemplo 1,C, se obtiene un pigmento de color anaranjado brillante, que tiñe el barniz al fuego con tonos anaranjados brillantes, de excelente solidez a la luz, al calor y al sobrelaqueado. El pigmento es idéntico al pro-



31932

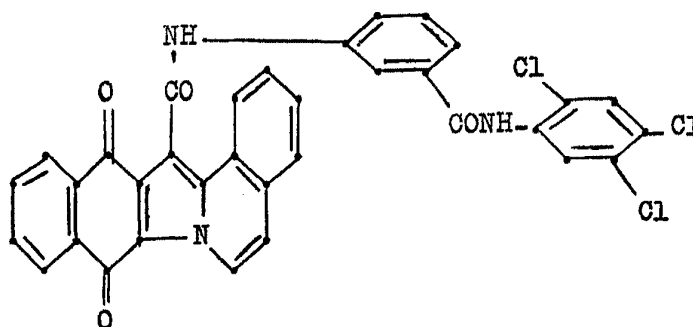
ducto del Ejemplo 9, Tabla I.

E J E M P L O 32

5. En 600 partes de nitrobenceno se hacen reaccionar conjuntamente 40 partes de 2',4',5'-tricloro-3-acetoacetil-aminobenzanilida, 40,6 partes de 2,3-dicloronaftoquinona y 96 partes de una mezcla de quinolina e isoquinolina que contiene 25% de isoquinolina. Se calienta la mezcla despacio hasta 160°C y se mantiene esta temperatura por 15 minutos.
10. Una vez frio el producto, se le separa por filtración, se le lava con nitrobenceno y luego con alcohol y se le seca.

De esta manera se obtienen 34 partes de cristales rojos, de la fórmula

15.



20.

- Después de recristalizado en nitrobenceno, el
25. producto se moltura en un molino de bolas con nueve veces



319325

su peso de una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico. De esta manera se convierte el producto en un pigmento rojo brillante, que se incorporó a películas de cloruro de polivinilo de la formulación siguiente:

5. 100 partes de cloruro de polivinilo "Geon 121"
60 partes de ftalato de dialfanilo
3 partes de "Ferroclere 1820"
1 parte de "Ferroclere 900"

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

15. La pigmentación se realizó como pigmentación a todo color, utilizando 1% del pigmento de benzonaftindolizindio-carboxifenilamida, respecto al contenido de cloruro de polivinilo de la formulación, mientras la otra era una pigmentación de reducción de tono, empleando 0,1% del pigmento junto con 1% de dióxido de titanio (ambos porcentajes referidos al contenido de polivinilo de la formulación).
20. 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 efectuó a 170° C durante 15 minutos.

25. Las películas, que resultaron teñidas de un rojo brillante, se sometieron a ensayo para determinar la soli-



319325

dez a la luz y la resistencia a la migración. La solidez a la luz se midió por exposición de cada película a la luz, por ejemplo en un fadeómetro o bajo una lámpara de Xenon y se evaluó por contraste con la Blue Wool Scale (1 a 8) según la norma británica 1006 (1961). Tanto la pigmentación a todo color como la de reducción de tono mostraron muy buena solidez a la luz.

5.

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 75°C y durante 24 horas, y evaluando luego la maculación resultante en la película blanca. Se obtuvo en cada caso muy buena resistencia a la migración.

10.

Este pigmento es idéntico al producto del Ejemplo

15.

16.

Se incorporó además este pigmento a un barniz al fuego, de la manera siguiente:

Se compuso una pasta constituida por 1 parte del pigmento y 3 partes de "Uresine B". Se preparó 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 preparó el barniz de la manera convencional y se aplicó una película a cartón. El tiempo de cocción fué de 30 minutos a 120°C, y se obtuvo un tono rojo brillante.

20.

25.



319325

- La pigmentación se realizó como sigue: Se preparó una mezcla al 3% que comprendía 0,3 partes del pigmento en 10 partes de la mezcla total. Se evaluó la solidez a la luz como en el Ejemplo 32 y se obtuvo muy buena solidez a la luz. La solidez al sobrelaqueado se midió sobrelaqueando la película sobre cartón con 20% de dióxido de titanio y volviendo a cocer a 120°C durante 30 minutos; luego se evaluó la maculación resultante en la película blanca. La muestra así ensayada manifestó muy buena solidez al sobrelaqueado.
- 5.
- 10.

- - - - -



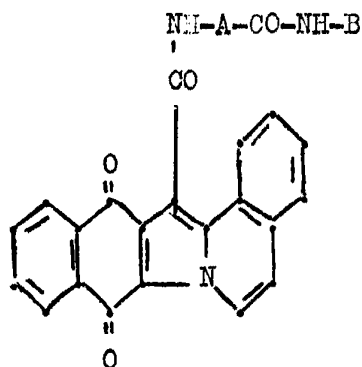
319325

NOTA

5. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades británicas nº 45 475/64 del 7 de Noviembre de 1964, y nº 4 212/65 del 1 de febrero de 1965, existiendo en ambas unidad de invención:

1. Procedimiento para la producción de pigmentos aromáticos heterocíclicos, en especial de benzo-[g]-nait-[2,3-b]-indolizín-8,13-dion-14-carboxiarilamida, de la fórmula I

10.



(I)

donde

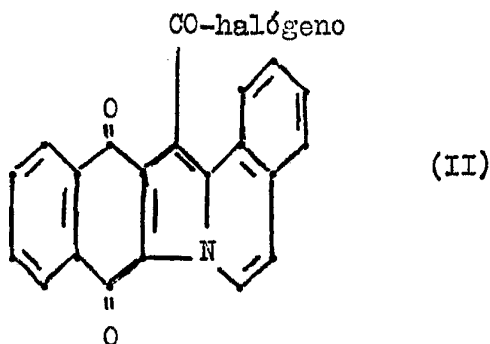
15. A es un radical arilénico insustituído o sustituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, ariloxi o ariloxi halogeno-sustituído, y

319325



- B es un grupo fenílico o un grupo alfa- o beta-naftílico insustituído o sustituido con uno o más átomos de halógeno o con grupos de alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, ciano, alcanilo inferior, arilo, nitro, carbamilo sustituido con alquilo inferior, sulfamilo sustituido con alquilo inferior, alquilo inferior-sulfonilo, aril-sulfonilo, carbonilamino sustituido con alquilo inferior, sulfonilamino sustituido con alquilo inferior o carbonilamino sustituido con alcoxi inferior,
- 5.
- 10.

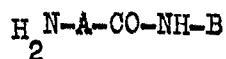
caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un haluro de ácido benzo- α -naft- α ,3- β -indolizina-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula II



15. donde
- "halógeno" es cloro o bromo,
- con una 2-, 3- o 4-aminobenzanilida, sustituida o insustituida, o una 2-, 3- o 4-aminò-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, sustituido o insustituido, de la fórmula III



319325

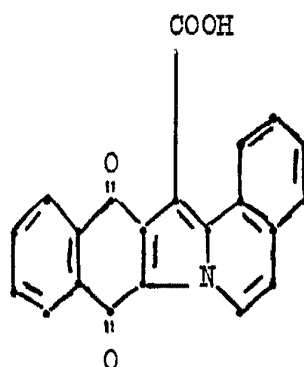


(III)

donde A y B tienen el significado expuesto antes.

2. Procedimiento definido en la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar un ácido benzo- $\langle a \rangle$ -naft- $\langle 2,3-b \rangle$ -indolizina-8,13-dion-14-carboxílico, de la fórmula IV
- 5.

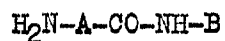
10.



(IV)

15.

- con una 2-, 3- o 4-aminobenzanilida o 2-, 3- o 4-amino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, substituídas o insubstituídas, de la fórmula III
- 20.



(III)

25. donde A y B tienen el significado expuesto en la fórmula I.

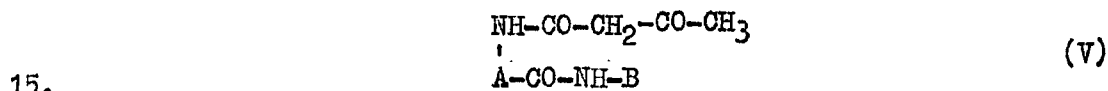


319325

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

5. 4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el uso de una 3-amino-benzanilida de la fórmula III, en que A es fenileno o un fenileno substituído con cloro o bromo, mientras B es fenilo^o fenilo substituído con cloro y/o metilo.

10. 5. Procedimiento definido en la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar una acetoacetilaminobenzanilida o acetoacetilamino-N-(1- o 2-naftil)-benzamida, de la fórmula V



donde

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

con una 1,4-naftoquinona y con isoquinolina.

20. 6. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por el uso de 2,3-dihalo-1,4-naftoquinona en concepto de compuesto naftoquinónico.



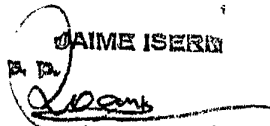
7. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, caracterizado por el uso de un exceso de quinolina.

8. Procedimiento para la producción de pigmentos aromáticos heterocíclicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de noviembre de 1965

p.a.


Firmado: JOSE RODRIGUEZ