



Case 1-2397/Ma 1265

340968

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DE QUI-
NOFTALONA SOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza J.R.
GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos pigmen-
tos de quinoftalona, procedimiento para su preparacion,
procedimientos para colorear y pigmentar materiales orga-
nicos utilizando los nuevos pigmentos y, como producto
5. industrial, el material coloreado y pigmentado con estos
pigmentos.

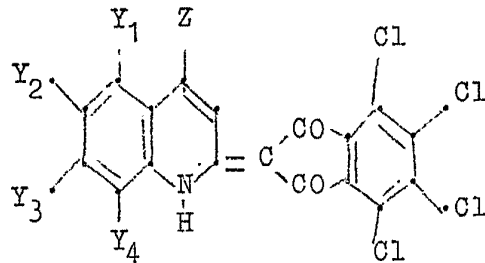
Se ha encontrado que se obtienen nuevos y valio-
sos pigmentos de quinoftalona, intensos e insolubles, de
la formula

BAD ORIGINAL



340968

5.



(I)

en la cual

10.

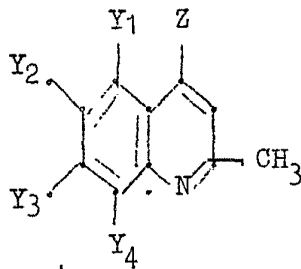
Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 significan, independientemente entre si, hidrógeno, cloro, bromo, el grupo nitro o metilo y

Z significa hidrógeno, los grupos fenilo, metilo o $-\text{CONH}_2-$,

15.

al condensar el anhídrido tetracloroftálico con un compuesto de quinaldina de la formula

20.



(II)

en la que

25.

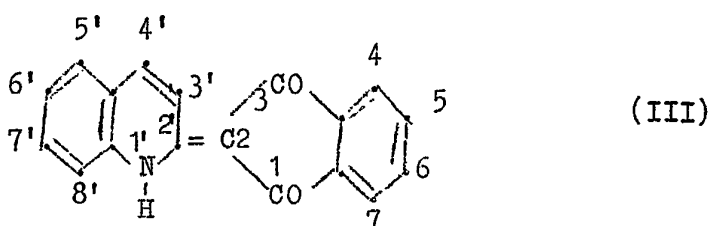
Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 y Z tienen el mismo significado que se indica en la formula I,



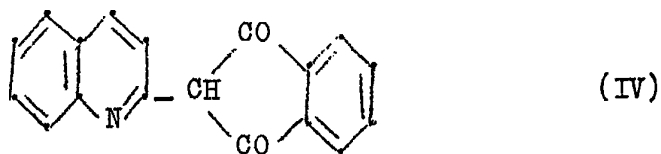
340968

El nombre del compuesto de origen, quinoftalona, corresponde a la denominación empleada en "Chemical Abstracts" y, para mayor facilidad, se presenta aquí por la fórmula III que comprende también las estructuras límites mesomeras de las fórmulas IV, V.

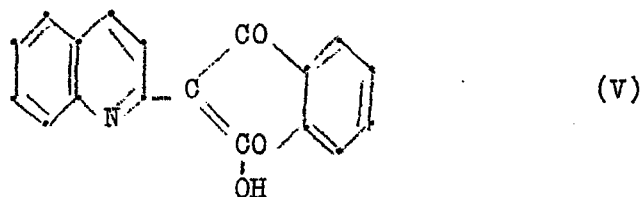
5.



10.



15.



20.

La condensación del anhídrido tetracloro-ftálico con un compuesto de quinaldina de la fórmula II a quinoftalona de la fórmula I, según la presente invención, se efectúa en general, calentando los participantes en la reacción, con preferencia en un disolvente orgánico anhidro, inerte respecto a ambos componentes de la reac-

25.



340968

- ción, como por ejemplo, nitrobenzeno, mono-clorobenzeno, o-diclorobenzeno, ácido acético glacial o dimetilformamida, con preferencia a temperaturas entre 50° y el punto de ebullición de la mezcla reaccionante, con ventaja,
5. en presencia de un agente de condensación. Como agente de condensación puede servir, por ejemplo, el cloruro de zinc anhidro. El producto de la reacción obtenido se aísla por procedimientos usuales, por ejemplo, por filtración o por eliminación del disolvente orgánico por
- 10. destilación o por arrastre con vapor de agua, pudiendo purificarse mas por lavado del residuo con disolventes orgánico y agua o por recristalización.

- Una modificación del procedimiento segun la invención para preparar pigmentos de quinaftalona de la
15. fórmula I, consiste en condensar en presencia de anhídrido acético en ácido acético, un compuesto de quinaldina de la fórmula II con el anhídrido tectoftálico comercial que está formado por una mezcla de ácido y anhídrido tereftálico, con lo cual, durante la condensación,
20. del ácido tereftálico se forma el correspondiente anhídrido. Para ello, se ha de emplear suficiente cantidad de anhídrido acético para garantizar la transformación del ácido tetracloroftálico en su anhídrido y la fijación del agua que se forma. En general, la condensación
25. puede ser realizada a menos temperatura que con el empleo como disolventes, del nitrobenzeno, o-diclorobence-



340968

no o dimetilformamida, por ejemplo, a temperaturas de 50 hasta 120°. El producto de la condensación puede aislarse por filtrado, utilizando dicho filtrado como disolventes para una condensación ulterior, por adición de una

5. cantidad correspondiente de anhídrido acético.

Los pigmentos preparados según la invención presentan, según sean los sustituyentes de la molécula de quinoftalona y el proceso de condicionamiento empleado, tonos puros de color, desde amarillo o anaranjado, de una elevada e imprevista intensidad y brillo, junto a

10. unas propiedades óptimas de solidez.

Para reducirlos a una forma finamente dispersa se disuelven, por ejemplo, en un ácido concentrado y se precipitan diluyendo las soluciones con agua, bajo agitación intensa. Como disolventes entran en consideración, por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado o los ácidos polifosfóricos o los ácidos carboxílicos alifáticos como el ácido di- o tri-coroacético. Sin embargo, la pulverización fina puede conseguirse también, por

15. hidrólisis ácida de sus sales de metal alcalino en solución acuosa o también, moliéndolas en presencia de sales inorgánicas u orgánicas, eliminables después con disolventes y, eventualmente, disolventes orgánicos, ácidos o bases, como agentes auxiliares de la molienda.

Pueden emplearse disolventes orgánicos sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Los colorantes pigmen-

25.



340968

los como barnices, lacas, lacas secadas en estufa, colores para el estampado, caucho, plasticos a base de polimeros sintéticos en forma de fibras, películas o en masa, papel o textiles, utilizando los nuevos pigmentos de la formula

5. I finamente dispersados, obtenibles segun la invención.

Como ejemplos de plásticos de polimeros sintéticos, pigmentables con el procedimiento segun la invención, se citan: policloruro de vinilo, polietileno, polipropileno y otras poliolefinas, poliestirol y copolímeros del poliestirol, celulosa regenerada, así como el caucho natural y el sintético.

-10.

Los productos pigmentados obtenidos con estos pigmentos se distinguen de los obtenidos con los pigmentos comparables de quinoftalona, de analogá constitución, como por ejemplo, la 4'-metil-4,5,6,7-tetrabromoquinoftalona, 4-amino-4,5,6,7-tetrabromoquinoftalona. 6-etoxi-4,5,6,7-tetracloroquinoftalona, 4-metoxi-4,5,6,7-tetracloroquinoftalona y 4'-anilino-4,5,6,7-tetracloroquinoftalona, por sus excelentes propiedades de solidez, particularmente por su elevada intensidad de color, pureza de matiz y buena solidez a la luz, caracterizándose por sus intensos y brillantes tonos desde el amarillo hasta el anaranjado junto con buenas solidces a la luz, al rebarnizado, a la migración y a los disolventes, por ejemplo, tricloroetileno, toluol, 2-etoxietanol o metiltilcetona y ademas, por su resistencia al calor. La excelente resistencia a la luz y al calor,

15.

20.

25.



340968

junto con la intensidad y brillantez de los maticos se manifiestan especialmente, en los preferidos pigmentos de quinofalona de la fórmula I en la cual, Z significa el grupo metilo o el $-CONH_2$ e Y_1, Y_2, Y_3 e Y_4 , hidrógeno o bien de los 4 sustituyentes Y, uno o dos de ellos significan cloro, bromo o los grupos nitro o metilo.

5.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar el invento con más detalle, aunque sin limitarse. En ellos partes y porcentajes se refieren al peso. Las temperaturas se dan en grados Celsius.

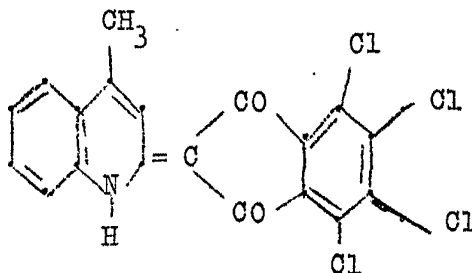
10.

Ejemplo 1

Se calienta durante 1 hora bajo reflujo, una suspensión de 100 g de anhídrido tetracloro-ftálico y 32 g de 2,4-dimetil-quinolina en 190 cc de dimetilformamida. Una vez enfriada la mezcla reaccionante, el producto de condensación precipitado se filtra, se lava con etanol y se seca. Así se obtienen 47,2 g de 4'-metil-4,5,6,7-tetracloroquinofalona que precipita por recristalización en nitrobenzono en forma de cristales pardos de punto de fusión 356-358°. El producto corresponde a la fórmula

15.

20.



25.



340968

Después de pulverizar los cristales con una cantidad nueve veces mayor que su peso, de una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico y del tratamiento operatorio usual para la molienda, se obtiene un colorante pigmentario amarillo brillante, finamente disperso. Los colores de imprenta obtenidos con él, dan sobre papel, una impresión amarillo-verdosa con buenas solidades generales.

5.

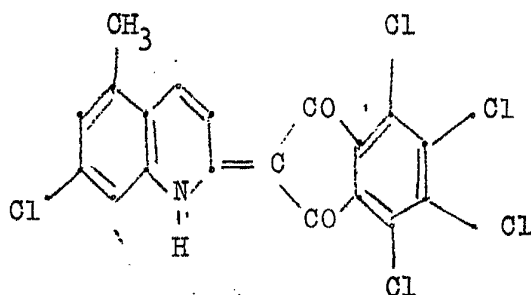
Ejemplo 2

30,8 g de anhídrido tetracloro-ftálico se introducen en una solución de 21 g de 7-cloro-2,4-dimetilquinolina en 120 cc de nitrobenceno. La mezcla se calienta luego, agitando, bajo refrigerante de reflujo, durante 1 hora. Después de enfriar la mezcla en reacción, el producto de condensación separado se filtra, se lava con nitrobenceno y etanol y se seca. Se obtienen 34,6 g de 4'-metil-7'-cloro-4,5,6,7-tetracloroquinofalona en cristales aciculares amarillos. El producto corresponde a la siguiente fórmula

10.

15.

20.



25.

y puede ser recristalizado en nitrobenceno. Punto de fusión 355°. Después de pulverizar los cristales con nueve veces su peso de una mezcla de sulfato sódico anhidro y de



340968

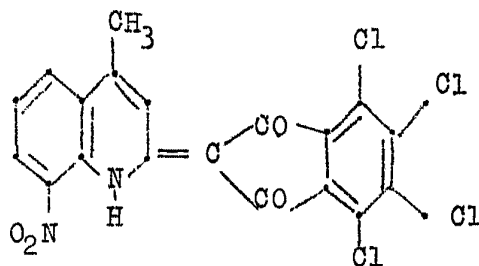
acetato sódico, en presencia de una pequeña cantidad de xilol y de efectuar las operaciones usuales de la molienda, se obtiene un pigmento amarillo-vivo, finamente disperso.

5. Con él se obtienen tintas de imprenta que dan sobre papel, impresiones de color amarillo-verdoso de buena resistencia a la luz. Con el mismo pueden teñirse las hojas de polícloruro de vinilo en tonos brillantes de color amarillo verdoso, de muy buenas resistencias al calor y a la luz.

10. Se obtiene un pigmento de propiedades análogas, si en lugar de la 7-cloro-2,4-dimetilquinolina, se emplean cantidades equivalentes de 7-bromo-2,4-dimetilquinolina y se procede, por lo demás, como se indica en el párrafo 1 del ejemplo.

Ejemplo 3

15. A 121 g de anhídrido tetracloroftálico se agrega una suspensión de 40,4 g de 8-nitro-2,4-dimetilquinolina en 180 cc de nitrobeneno y la mezcla obtenida se calienta a reflujo durante 15 minutos. Después de enfriar la mezcla reaccionante, el producto de condensación precipitado se filtra y se lava con nitrobeneno y etanol y se seca. Se obtiene de este modo 85 g de 4'-metil-8'-nitro-4,5,6,7-tetracloroquinooftalona de la fórmula
- 20.
- 25.



340968



como polvo pardo. Rendimiento: 90% del teórico. Después de recristalización en nitrobenzono, se obtiene el pigmento en forma de cristales anaranjados aciculares con un punto de fusión por encima de 360°.

5. Después de elaborar el producto como se indica en el ejemplo 1, se obtiene un colorante pigmentario anaranjado, finamente dispersado. Las tintas de imprenta con él preparadas, producen sobre papel intensas y brillantes impresiones anaranjado-amarillentas de excelente solidez

10. a la luz. Las hojas de policloruro de vinilo se tiñen con él, de color naranja amarillento brillante, con excelente solidez al calor y a la luz.

Ejemplo 4

15. Una suspensión de 316 g de anhídrido tetraclorof-tálico y 157 g de 2,4-dimetilquinolina se calientan a re-flujo en 1050 cc de ácido acético glacial y 102 cc de an-hídrido acético, durante 6 horas. El producto de la reac-ción se filtra en caliente, se lava con ácido acético ca-liente, luego con alcohol y se seca a 60°.

20. Se obtienen así 345 g de 4'-metil-4,5,6,7-tetra-cloroquinolnftalona en forma de cristales pardo-amarillen-tos, con un punto de fusión de 354-358°. El pigmento es idéntico al del ejemplo 1.-

Ejemplo 5

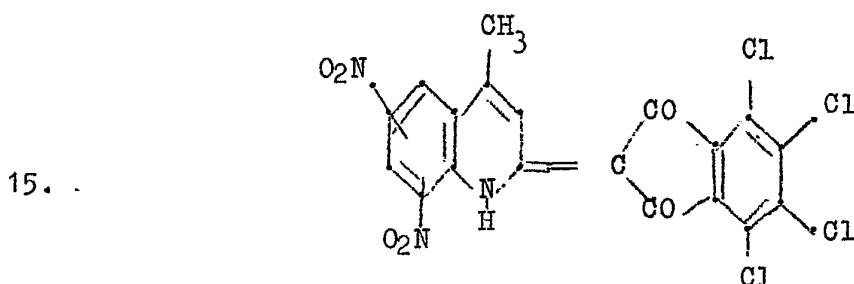
25. Una suspensión de 1280 g de anhídrido tetraclorof-tálico y 777 g de mononitro-2,4-dimetilquinolina en bruto



340968

(una mezcla aproximadamente 2:1 de los derivados 6- y 8-mononitro) se calienta a reflujo durante 23 horas en 5250 cc de ácido acético glacial y 500 cc de anhídrido acético. El producto de la reacción que precipita, se filtra luego en caliente en filtro de Buchner y se pone en suspensión en 4200 cc de ácido acético glacial caliente durante 15 minutos, se filtra en caliente, se lava bien con agua y se seca.

De este modo se obtienen 1650 g de una mezcla de 4'-metil-6'-nitro-4,5,6,7-tetracloroquinóftalona y 4'-metil-8'-nitro-4,5,6,7-tetracloroquinóftalona de la fórmula



en agujas amarillo oro, con un punto de fusión de 300°.

Después de la pulverización con una mezcla de acetato sódico y sulfato sódico, se obtiene un colorante pigmentario que incorporado a tintas de imprenta, da unas impresiones intensas y brillantes de color amarillo rojizo que posee excelentes propiedades generales de solidez.

Ejemplo 6

La mezcla en bruto de pigmentos de quinóftalona según el ejemplo 5, es purificada hirviéndola con cinco

340968



veces su peso de nitrobencono y se filtra la solución enfriada. Con este tratamiento las proporciones reciprocas en peso de ambos componentes de la mezcla, no se alteran esencialmente.

5. Las agujas amarillo-anaranjadas obtenidas se dispersan finamente por disolución y precipitación en ácido sulfúrico concentrado. Se obtiene un pigmento con propiedades análogas a las descritas en el ejemplo 5, el cual, incorporado a tintas de imprenta, produce impresiones brillantes de color naranja, con muy buenas propiedades generales de solidez.
- 10.

Ejemplo 7

- 207,6 g de anhídrido tetracloroftálico comercial (conteniendo un 80% de anhídrido tetracloroftálico) se introducen en 228 cc de nitrobencono. A la mezcla resultante se agregan 89,9 g de 2,4-dimetil-7-cloroquinolina, mezcla que se calienta luego a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla a 125°, el producto de condensación que se separa se filtra, se lava con nitrobencono y etanol y se seca.
- 15.
- 20.

Se obtienen así 189 g de 4'-metil-4,5,6,7,7'-pentacloroquinofalona. El pigmento es idéntico al descrito en el ejemplo 2.

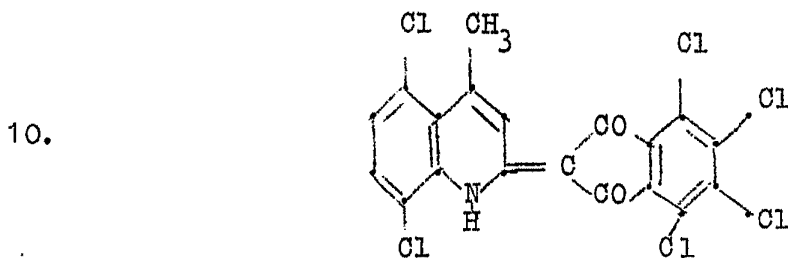
Ejemplo 8

25. Una solución de 30 g de 2,4-dimetil-5,8-dicloroquinolina en 60 cc de nitrobencono se introducen en una



340968

5. suspensión de 45 g de anhídrido tetracloroftálico en nitrobencono. A la mezcla en reacción se agregan otros 120 cc de nitrobencono y la mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos. Una vez fría, el producto de la condensación separado se filtra, se lava con nitrobencono y etanol y se seca. De este modo se obtienen 21 g de 4'-metil-4,5,5',6,7,8'-exacloroquinoftalona de la fórmula



como polvo amarillo brillante con un punto de fusión superior a los 360°.

15. Después de pulverizar con cloruro cálcico se obtiene un colorante pigmentario amarillo vivo, finamente disperso que, incorporado a una tintada imprenta, proporciona sobre papel impresiones amarillo-verdosas de solidez total característica.

20. Ejemplo 9

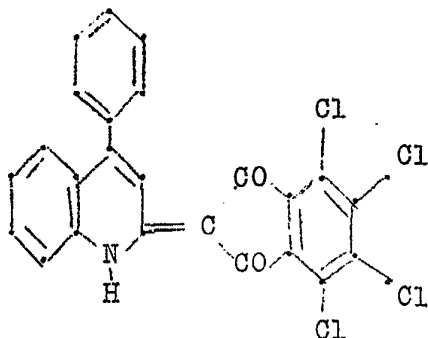
25. 20 g de 2-metil-4-fenilquinolina disueltos en 6 cc de nitrobencono se añaden a 52,5 g de anhídrido tetracloroftálico y la mezcla reaccionante se calienta a reflujo durante 1 1/2 horas. Después de enfriar la mezcla, el producto de la reacción que se separa, se filtra, se lava con nitrobencono y etanol y se seca.



340968

Se obtienen así, 41 g de 4'-fenil-4,5,6,7-tetracloroquinooftalona de la fórmula

5.



10.

que cristaliza en nitrobenencno en agujas amarillas con un punto de fusión por encima de 360°.

Después de pulverizar con cloruro sódico se obtiene un pigmento amarillo brillante que al utilizarlo en una tinta de imprenta da sobre papel impresiones amarillo verdosas de solidez total característica.

15.

Ejemplo 10

Se calienta a reflujo, agitando, durante 18 horas, una mezcla de 46,5 g de amido-quinaldina, 143 g de anhídrido tetracloroftálico, 28, cc de anhídrido acético y 1000 cc de ácido acético glacial, con lo que se forma una parte cristalina de color naranja. Se enfría hasta 100°, se filtra y la torta filtrada se lava con 100 cc de ácido acético glacial. El filtrado se trata luego, con 46,5 g de amidoquinaldina, 71,5 g de anhídrido tetracloroftálico, 28 cc de anhídrido acético y suficiente ácido acético glacial para que el volumen reaccionante alcance 1000 cc; acto seguido,

20.

25.



340968

como se ha descrito antes, se calienta a reflujo, con lo que el producto de la reacción nuevamente formado es aislado y lavado con ácido acético glacial. Este proceso se repite de nuevo con las mismas cantidades, se aísla por filtración una vez más, el producto formado y se lava con ácido acético glacial.

5. Se juntan las tres tortas así obtenidas, se lavan con agua exenta de ácido acético, se agitan 1/2 hora en una solución caliente de carbonato sódico, se filtra, se lava hasta neutralidad con agua y se seca a 60°. Se obtiene 308 g de 4'-amido-4,5,6,7-tetracloroquinofalona en cristales aciculares amarillo-anaranjados, con un punto de fusión de más de 360°.

10. El pigmento finamente disperso, obtenido por pulverización con cloruro sódico, aplicado en una tinta de imprenta, da sobre papel impresiones amarillo anaranjados de muy buena solidez a la luz.

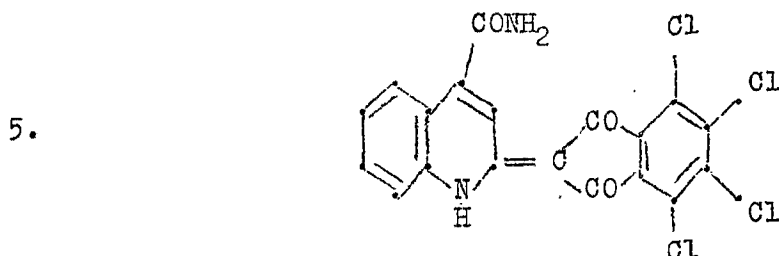
Ejemplo 11

15,7 g de anhídrido tetracloroftálico se disuelven en 75 cc de nitrobenzono calentando a 180°, se trata en el término de 5 minutos con una solución añadida gota a gota, de 9,3g de 4-amidoquinaldina en 50 cc de nitrobenzono y, acto seguido, la mezcla reaccionante se mantiene en agitación bajo reflujo, durante 2 horas. La pasta cristaliza amarilla resultante se filtra a 100°, se lava la torta con etanol y se seca a 60°.



340968

Se obtienen 12,3 g de 4'-amido-4,5,6,7-tetracloroquinofalona de la fórmula:



10. en forma de cristales aciculares, de color amarillo verdoso, se con un punto de fusión por encima de los 360°. El producto representa otra forma de compuesto de quinofalona según el ejemplo 10 y presenta análogas propiedades.

Ejemplo 12

15. 10 g del producto amarillo-naranja obtenido en la reacción del ejemplo 10 se ponen en suspensión en 1000 cc de una solución acuosa al 5% de hidróxido sodico, se calienta a 80° bajo agitación energética y luego se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. La dispersión roja formada, de la sal sódica de la 4'-amido-4,5,6,7-tetracloroquinofalona se deja caer, gota a gota, en ácido acético agitando fuertemente, la suspensión amarilla obtenido se filtra, se lava con agua neutra y se seca. De este modo se obtiene un pigmento de intenso color amarillo, finamente dispersable, que posee análogas propiedades colorantes que el producto descrito en el ejemplo 11.

20.

25.

Se llega al mismo producto final, si en lugar del



340968

producto amarillo-naranja del ejemplo 10, se utilizan los cristales amarillo-verdosos del ejemplo 11, en el procedimiento citado más arriba, operando por lo demás, del modo indicado en el ejemplo.

5.

Ejemplo 13

10 g del producto de la reacción amarillo-naranja obtenido según el ejemplo 10 se disuelven añadiéndolos bajo agitación, a una mezcla de 50 cc de nitrobenceno y 150 cc de ácido sulfúrico al 96%, a temperatura ambiente. La

10.

solución de color rojo intenso obtenida se introduce gota a gota, bajo fuerte agitación, en un intervalo de 30 minutos, en 2000 cc de metanol, se filtra la masa cristalina amarillo-verdosa separada, se lava con metanol y con agua

15.

hasta neutralidad y se seca a 60°. El pigmento así obtenido, de color amarillo vivo intenso, finamente disperso, posee las mismas propiedades colorantes que el pigmento obtenido según el ejemplo 11.

20.

Se obtiene un producto con análogas propiedades cuando se emplean las mismas cantidades de cristales amarillo-verdosos obtenidos según el ejemplo 11, en lugar del pigmento del ejemplo 10, procedimiento, por lo demás, como se describe en el ejemplo.

Ejemplo 14

25.

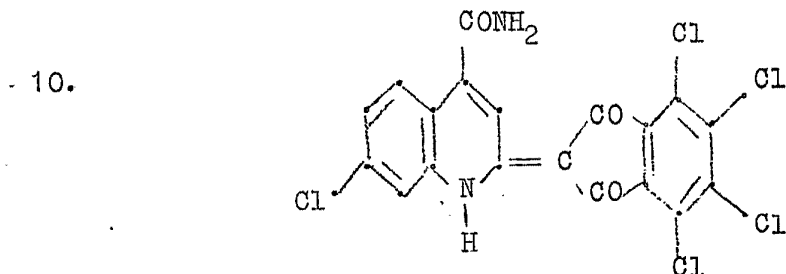
16,7 g de 6-cloro-4-amidoquinaldina se introducen en una solución a 140° de 42,9 g de anhídrido tetracloroftálico en 300 cc de nitrobenceno. La mezcla en reacción se calien-



340968

ta a reflujo, agitando durante 2 horas, con lo cual, el producto de la condensación se separa paulatinamente, en forma de agujas amaranzadas.

- 5. Después del enfriamiento de la mezcla en reacción, hasta 100° se filtra y el producto se lava, sucesivamente, con 50 cc de nitrobenzono, 200 cc de etanol y 200 cc de agua; a continuación se seca a 60°. Se obtienen 80 g de 4'-amido-4,5,6,7-pentacloroquinofalona de la fórmula



- 15. en forma de polvo cristalino pardo-amaranzado con un punto de fusión por encima de 360°.

El pigmento finamente disperso, preparado por solución y precipitación del compuesto según el ejemplo 13, aplicado a tintas de imprenta, proporciona sobre papel impresiones amarillo-amaranzadas de buena solidez a la luz.

- 20.

Ejemplo 15

Se calienta a reflujo, agitando durante 4 horas, una suspensión de 17,12 g de 4-amido-6,8-dimetilquinaldina, 25,2 g de anhídrido tetracloro-ftálico y 7 cc de anhídrido acético en 250 cc de ácido acético glacial. La mezcla reaccionante amarilla se enfría a 100°, se filtra el producto de la con-

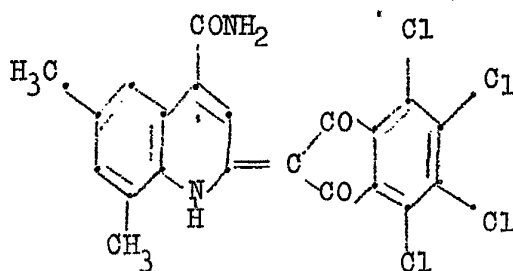
- 25.



340968

densación separado y la masa filtrada se lava con ácido acético glacial y con agua. Después de secar a 60°, se obtienen 25, g de 4'-amido-6',8'-dimetil-1,4,5,6,7-tetracloroquinolfталона cristalina, amarilla, de la fórmula:

5.



10.

con un punto de fusión superior a los 360°.

10 g de este producto son elaborados como se indica en el ejemplo 13. Se obtiene un pigmento amarillo intenso que, incorporado a tintas de imprenta o bien a hojas de polícloruro de vinilo, proporciona impresiones o bien coloraciones de color amarillo intenso con excelentes propiedades de solidez.

15.

Ejemplo 16

2 g de 4'-metil-4,5,6,7-tetracloroquinofталона finamente dispersada, obtenida según el ejemplo 1, se empastan en molino Engelmann con 5 g de barniz de imprenta de la siguiente composición:

20.

29,4% de aceite de linaza consistente (300 Poise)

67,2% " " " " " (20 poise)

2,1% de octoato de cobalto (8% de cobalto) y

25.

1,3% de octoato de plomo (24% de plomo)

340968



y luego, con ayuda de un cliché para procedimiento tipográfico, se imprime con 1 g/m² sobre papel couché. Se obtiene un impreso amarillo intenso con buena solidez general. Se obtienen impresiones igualmente buenas con los pigmentos preparados, según la invención, indicados en la siguiente

Tabla I:

TABLA I

Ejemplo nº	Pigmento	Color de la impresión
10. 17	4'-metil-7'-cloro-4,5,6,7-tetracloroquinofalona	amarillo verdoso
18	4'-metil-6'-nitro-4,5,6,7-tetracloroquinofalona	amarillo
19	4'-metil-8'-nitro-4,5,6,7-tetracloroquinofalona	amarillo anaranjado
15. 20	4'-metil-4,5,6,7,8'-hexacloroquinofalona	amarillo
21	4'-amido-4,5,6,7-tetracloroquinofalona (según ejemplo 10)	amarillo anaranjado
22	4'-amido-4,5,6,7-tetracloroquinofalona (según ejemplo 12)	amarillo
20. 23	4'-amido-4,5,6,7-pentacloroquinofalona (según el ejemplo 14)	amarillo anaranjado
24	4'-metil-4,5,6,7,7'-pentacloroquinofalona (según el ejemplo 2)	amarillo verdoso
25	4'-amido-6',8'-dimetil-4,5,6,7'-tetracloroquinofalona	amarillo
25. 26	4'-amido-7',8'-dimetil-4,5,6,7-tetracloroquinofalona	amarillo
27	4'-fenil-4,5,6,7-tetracloroquinofalona	amarillo



340968

Ejemplo 28

La 4'-octil-4,5,6,7-tetracloroquinofalona finamente dispersa, obtenida según el ejemplo 1, se incorpora a una mezcla de la siguiente composición:

5. 100 partes de "Geon 121" . cloruro de polivinilo.
60 partes de dialfanilftalato
3 partes de estabilizador "Ferroclere 900"
("Geon y Ferroclere" son marcas de fabrica registradas).

10. En cuanto al "dialfanilftalato", se trata de un diéster obtenido con ácido ftálico y una mezcla de alcoholes conocida comercialmente bajo el nombre de "alfanol".

15. Se preparan dos coloraciones del pigmento, a saber, una de ellas, de tono lleno, empleando un 1% de pigmento de quinofalona con respecto al contenido de cloruro de polivinilo de la mezcla, y la otra rebajada, utilizando un 0,1% de pigmento de quinofalona y 1% de bióxido de titanio, siendo ambos porcentajes referidos al contenido de cloruro de polivinilo de la mezcla. Las hojas se preparan de la manera usual, mezclando previamente los componentes, elaborándolos luego en el laminador mezclador, durante 18 minutos a 170°, hasta obtener una coloracion homogénea y, acto seguido, se estira en hojas en la calandria, con un espesor de capa de 0,4 mm.

20. Despues se comprueba la solidez a la luz, a la migración y la resistencia al calor de las hojas. La solidez a la luz se mide exponiendo las hojas en un fadcometro y



340968

comparándolas eventualmente, con la escala de azules para lana (168), según el British Standard 1006 (1961). La resistencia al calor se determina por calentamiento de las hojas a 120° durante 30 minutos y a 180° durante 15 minutos. La resistencia a la migración se mide prensando cada hoja a 45°, durante 24 horas, a una presión de unos 450 g, sobre una hoja de cloruro de polivinilo pigmentada de blanco.

5.

Los resultados de los ensayos realizados se dan en la adjunta tabla 2 bajo el ejemplo 28. Se citan, además, los resultados correspondientes a ensayos con otros pigmentos de quinoftalona, según la invención.

10.

TABLA 2

Ejemplo	Pigmento de quinoftalona según el ejemplo	Tono de color	Solidez a la luz	Resistencia al calor	Solidez a la migración
28	1	amarillo	buena	buena	buena
29	2	amarillo-verdoso	muy buena	buena	muy buena
30	5	amarillo-anaranjado	buena	muy buena	buena
31	8	amarillo-verdoso	buena	muy buena	muy buena
32	10	amarillo	buena	excelente	muy buena
33	14	amarillo-anaranjado	excelente	excelente	excelente
34	15	amarillo	excelente	excelente	excelente



340968

Los pigmentos de quinoftalona, según la invención, finamente dispersados, según el ejemplo 1, indicados en la adjunta tabla 3, se incorporan a un barniz de estufa del modo siguiente:

5. Para cada ejemplo se prepara una pasta que consta de: 1 parte de pigmento y 3 partes de "Uresin B". El cortado se obtiene, en cada caso, por mezcla de 50 partes de una solución al 60% de "Beckosol 3246" en xilol, 30 partes de "Super Beckamin 1517", 10 partes de xilol y 10 partes de metilcellosolve. El barniz se prepara luego, de la manera usual, aplicándose un recubrimiento de cada prueba, sobre cartón o sobre hoja de aluminio. El tiempo de horneado es de 30 minutos a una temperatura de 120°.

10. Se preparan dos coloraciones del pigmento, a saber, una mezcla al 3% que contiene 0,3 partes de pigmento en 10 partes de mezcla total y otra conteniendo 0,03 partes de pigmento y 1 parte de bióxido de titanio en 10 partes de la mezcla total.

15. La solidez a la luz se ensaya del modo descrito en el ejemplo 28. El grado de resistencia al calor se mide también como se indica en el ejemplo 28. La solidez al rebarnizado se determina rebarnizando las hojas sobre cartón con 20% de bioxido de titanio y tratando de nuevo, en estufa, a 120° durante 30 minutos.

20. 25.

340968



TABLA 3

Ejemplo	pigmento de quinofthalona según el ejemplo	Tono de color	Solidez a la luz	Resistencia al calor	Solidez al rebarnizado
35	1	amarillo	buena	muy buena	buena
36	2	amarillo-verdoso	buena	muy buena	buena
37	5	amarillo-rojizo	buena	buena	buena
38	8	amarillo-verdoso	muy buena	buena	muy buena
39	10	amarillo	buena	excelente	muy buena
40	14	amarillo-rojizo	buena	muy buena	excelente
41	15	amarillo	muy buena	excelente	excelente

Ejemplo 42

3 g de 4'-amido-4,5,6',7-pentacloroquinofthalona (forma rojiza) se incorporan a 1000 g de una masa de caucho, previamente preparada mediante 20-25 pasos, sin calentar, por un laminador mezclador de dos cilindros, de la mezcla siguiente:

1000 g de caucho natural, celular, claro

750 g de creta levigada

100 g de óxido de zinc

30 g de bioxido de titanio (Restiox CR)

7,5 g de mercáptobenzotiazol

1 g de disulfuro de tetrametiluram

10 g de ácido estearico

20 g de azufre.



340968

El caucho pigmentado se vulcaniza luego, durante 10 minutos a 110-120°, en una prensa calentada por vapor, a una presión de 14 kg por cm². Se obtiene un caucho coloreado de amarillo intenso.

5. Se obtienen resultados análogos al emplear las mismas cantidades de los pigmentos de quinofalona indicados en la siguiente tabla 4, procediendo, por lo demás, como en el ejemplo.

TABLA 4

10.

Ejemplo	Pigmento de quinofalona según el ejemplo	Color del caucho
43	1	amarillo
44	5	amarillo rojizo
15. 45	10	amarillo verdoso
46	15	amarillo

Ejemplo 47

20.

16 g de 4'-metil-4,5,6,7-tetracloroquinofalona, en forma de torta prensada húmeda, conteniendo 20% de colorante y 2 g de dinaftilactano-disulfonato sodico, se pulverizan durante 48 horas en un molino de bolas.

25.

La dispersión que resulta, se incorpora, agitando, a 10.000 g de masa de viscosa, conteniendo 7,5% de celulosa, se purga el aire durante 5 horas a la presión de 500 mm de mercurio y luego se hila en una máquina de hilar de laboratorio, de 4 toberas.



340968

Después de lavar y secar, se obtiene una fibra amarilla brillante con buenas propiedades de solidez.

Se obtienen resultados similares empleando las mismas cantidades de los pigmentos citados en la tabla 5 siguiente y procediendo, por lo demás, como queda descrito en el ejemplo.

TABLA 5

Ejemplo	Pigmento de quinoftalona, según el ejemplo	Color del material hilado	
10.	48	2	amarillo verdoso
	49	10	amarillo verdoso muy brillante
	50	14	amarillo rojizo muy brillante
15.	51	15	amarillo muy brillante

Ejemplo 52

Una dispersión, preparada según el ejemplo 1, de 4'-metil-4,5,6,7-tetracloroquinoftalona, se trata con suficiente cantidad de un agente tensioactivo no ionogeno, de modo que sea estable en un color de emulsión de acetato de polivinilo, 3 g de pigmento, como dispersión estabilizada, se mezclan con 300 g de pintura blanca, con lo que resulta una pigmentación de color amarillo claro. Por aplicación sobre cartón blanco se produce un recubrimiento amarillo claro, intenso, con buenas propiedades de solidez.

Se obtienen resultados analogos procediendo como se

340968



describe en el ejemplo, pero empleando las mismas cantidades de los pigmentos citados en la siguiente tabla

TABLA 6

	Ejemplo	Pigmento de quinofalona, segun el ejemplo	Color del recu- brimiento
5.	53	2	amarillo verdoso intenso
	54	5	amarillo rojizo intenso
10.	55	10	amarillo verdoso intenso
	56	14	amarillo rojizo intenso
	57	15	amarillo intenso

15.

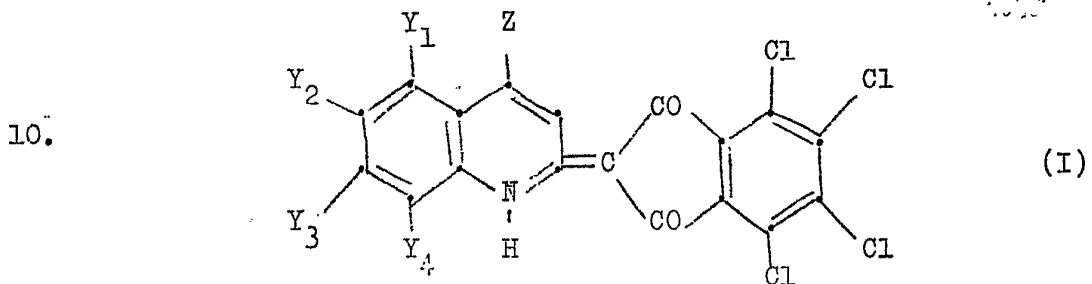


340968

NOTA

Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 23307/66 del 25 de Mayo de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de quinoftalona solubles en agua de la fórmula I



15. en la que

Y_1, Y_2, Y_3 o Y_4 significa independientemente entre sí, hidrógeno, cloro, bromo, el grupo nitro o el grupo metílico,

20. Z significa hidrógeno, el grupo pentílico, metílico o $-\text{CONH}_2-$,

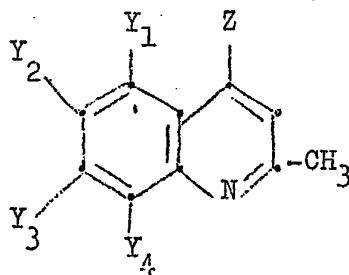
caracterizado porque se condensa anhídrido del ácido



340968

tetracloroftálico con un compuesto de quinaldina de la fórmula II

5.



(II)

en la que

10.

Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 y Z tienen la significación indicada anteriormente.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un derivado de quinaldina de la fórmula II, en la que Z significa el grupo metílico o $-CONH_2-$ o Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 significan hidrógeno o uno o dos Y significan cloro, bromo, el grupo nitro o el grupo metílico.

20.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de cloruro de cinc exento de agua como agente de condensación.

4. Procedimiento según la reivindicación 1,



340968

5. que en una alternativa de realización se caracteriza por-
que se condensa anhídrido del ácido tetracloftálico usual
en el mercado en presencia de anhídrido de ácido acético
on ácido acético glacial con un compuesto de quinaldina
de la fórmula II.

4. Procedimiento para la preparación de pigmentos
de quinoftalona solubles en agua

10. Según se describe y reivindica en la presen-
te memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Mayo de 1967

p.a.

JAIME ISERA
[Handwritten signature]
Firmado: JOSE RODRIGUEZ