

410190



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Case 150-3354. 3700/JK/Ce.

| | |
|-----------|------|
| Int. Cl.: | C09B |
| 410190 | |

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de pigmentos heterocíclicos.

=====

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

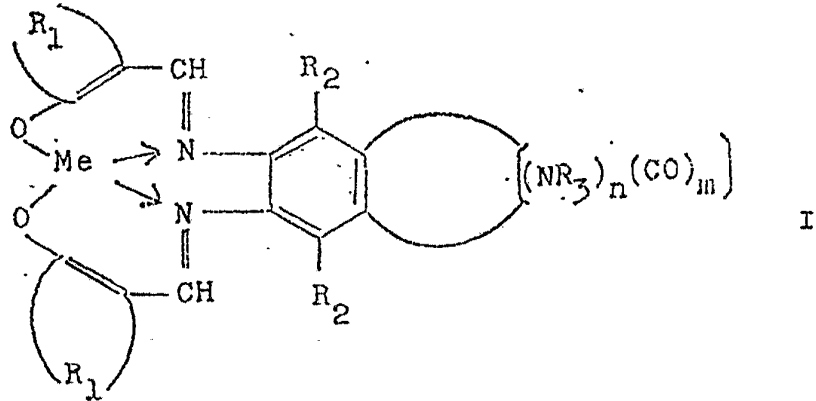
=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de compuestos heterocíclicos conteniendo metal y estando libres de grupos hidro-solubilizantes.



410190

La presente invención proporciona particularmente compuestos de la fórmula I,



5

en la que los radicales R_1 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, junto con los átomos de carbono con los cuales están enlazados, un ciclo carboxílico o heterocíclico de carácter aromático,

10

los radicales R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un sustituyente,

R_3 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o fenilo que puede estar sustituido,

Me significa un átomo de un metal bivalente,

m significa 1 o 2,

15

y n significa 1 o 2

a condición de que la suma de n y m sea por lo menos 3 y que los compuestos no contengan grupos de ácido carboxílico o sulfónico.

410190 - 3 -



150-3354

Cuando R_1 , junto con los átomos de carbono con los cuales está enlazado, significa un ciclo carboxílico aromático, éste significa preferiblemente el 1,2-fenileno, o el 1,2- o 1,3-naftaleno.

Cuando R_1 , junto con los átomos de carbono con los cuales está en-

5 lazado, significa un ciclo heterocíclico de carácter aromático, éste contiene, por ejemplo, uno o dos átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre. Tales ciclos aromáticos pueden llevar, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 sustituyentes. Entre los sustituyentes apropiados se incluyen el halógeno, particularmente el cloro o el bromo, alquilo

10 de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo, alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, ciano, nitro, hidroxilamino, alquilamino o dialquilamino en los que el grupo o los grupos alquilo contienen de 1 a 8, preferi-

15 blemente de 1 a 4 átomos de carbono, o acilo. Los grupos acilo preferidos corresponden a la fórmula $R-Y$ o $R'-Z$, en las cuales R significa un radical hidrocarburo que puede estar sustituido, por ejemplo, por uno cualquiera de los sustituyentes indicados más arriba y puede contener hétero-átomos, por ejemplo, átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, aunque se prefiere que sea un

20 radical alquilo de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono o el radical fenilo, Y significa $-O-CO-$, $-SO_2-$ o $-O-SO_2-$, R' significa hidrógeno o tiene el significado de R , Z significa $-CO-$, $-NR''-CO-$ o $-NR''SO_2-$, en donde R'' significa hidrógeno o tiene el significado de R . Los radicales acilo preferidos

25 incluyen los radicales alcoxicarbonilo y alcancilo de 2 a 5 áto-

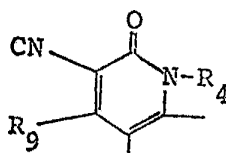


410190

mos de carbono, los radicales alquilsulfonilo o alcoxisulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilsulfonilo, benzoilo, fenoxicarbonilo, fenoxisulfonilo y alquilaminocarbonilo y dialquilaminocarbonilo, en los cuales el radical o los radicales alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

5

Entre los radicales heterocíclicos particularmente preferidos para R_1 , junto con el átomo de carbono al que están ligados, se incluyen aquellos de la fórmula IV,



IV

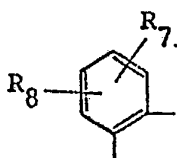
en la que R_4 significa hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un radical fenilo que puede estar sustituido,

10

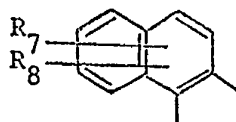
y R_9 significa un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono.

15

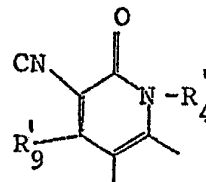
R_1 , junto con los átomos de carbono con los cuales está enlazado, significa de más preferencia un radical de la fórmula II, III o IVa,



II



III



IVa



410190

en las cuales R_7 y R_8 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un radical alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono,

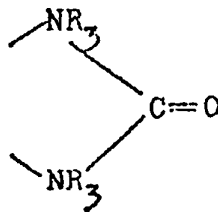
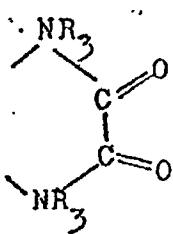
5 R'_4 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o el radical fenilo,

y R'_9 significa un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Entre los significados apropiados para R_2 se incluye el hidrógeno, así como los sustituyentes mencionados más arriba para el ciclo formado por R_1 . Conviene que cada una de R_2 signifique hidrógeno o halógeno, particularmente cloro o bromo o un radical alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefiere aun
15 más que cada una de R_2 signifique un átomo de hidrógeno.

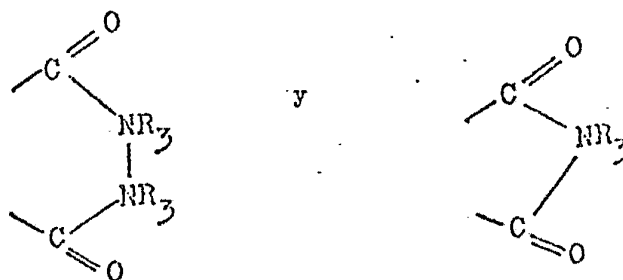
Me significa convenientemente un átomo de un metal bivalente, tal como el cromo, el manganeso, el hierro, el cobre, el cinc, el níquel o el cobalto, preferiblemente el cobre, el cinc, el níquel o el cobalto.

20 La fórmula $\left[(NR_3)_n (CO)_m \right]$ significa apropiadamente los radicales siguientes





410190

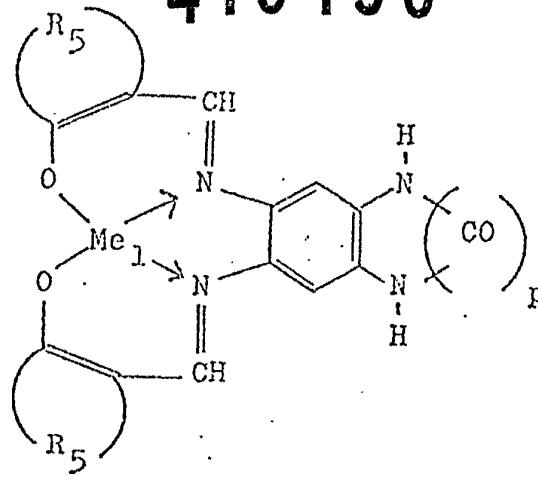


5 Cuando R_3 significa un radical alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 8, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono. Entre los sustituyentes apropiados en tales radicales alquilo, así como en cualquier otros radicales alquilo que estén presentes en la molécula, se incluye el halógeno, particularmente el cloro o el bromo, el ciano, el alcoxi de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, el fenilo, el fenoxi, el acilo, el aciloxi y el acilamino. Tales radicales acilo son convenientemente aquéllos mencionados más arriba. Cuando R_3 significa fenilo, conviene que 10 éste lleve como sustituyentes uno cualquiera de los sustituyentes mencionados más arriba en convención con R_1 . Sin embargo, se prefiere que R_3 signifique hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y sin sustituir o fenilo, de preferencia hidrógeno.

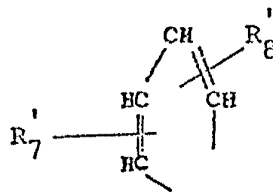
15 Los compuestos de la fórmula I preferidos corresponden a la fórmula Ia,



410190

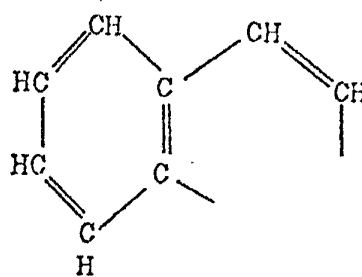


en la que R_5 significa un radical de la fórmula V,



V

en la que R_7 y R_8 , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, hidrógeno, cloro o metoxi, de la fórmula VI,

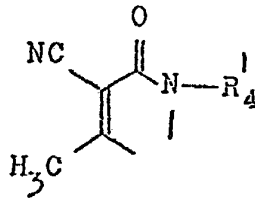


VI

5 o de la fórmula VII,



410190



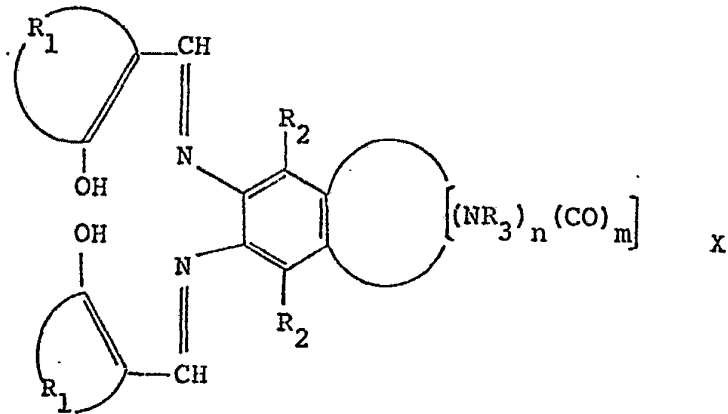
VII

en la que R'_4 es tal como arriba definida,

Me significa níquel, cobalto, cobre o cinc,

y p significa 1 o 2.

5 La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de los compuestos de la fórmula I, y que se caracteriza por el hecho de que se metaliza un compuesto de la fórmula X,



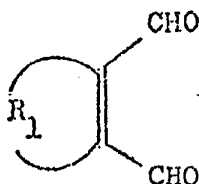
en la que R, R_2 , R_3 , n y m son tales como definidas más arriba,

con una sal del metal bivalente Me.

10 Los compuestos de la fórmula X son nuevos y pueden producirse mediante reacción de un compuesto o de compuestos de la fórmula VIII,

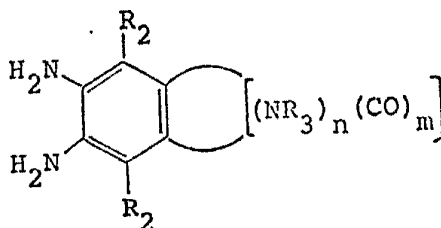


410190



VIII

en la que R_1 es tal como definida más arriba,
 con un compuesto de la fórmula IX,



IX

en la que R_2 , R_3 , n y m son tales como definidas más arriba,
 o con una sal de adición de ácido del mismo.

5 Como puede apreciarse, en los casos en los que los radi-
 cales R_1 difieren en el producto final deseado o en el compuesto
 X, se empleaba una mezcla de compuestos de la fórmula VIII.

10 Como puede observarse asimismo, la metalización de los
 compuestos de la fórmula X se pueden efectuar simultáneamente con
 o sucesivamente a la reacción del compuesto (s) VIII y el compues-
 to IX.

 Conviene efectuar la condensación del compuesto(s) VIII
 y el compuesto IX en un medio acuoso o en un disolvente orgánico
 que sea mezclable con agua, por ejemplo, en un alcohol de 1 a 4



410190

átomos de carbono, dimetilformamida, dimetilacetamida, un glicol
o éter glicólico, dioxano o N-metilpirrolidona. La condensación se
efectúa convenientemente a temperaturas comprendidas entre la tem-
peratura ambiente y 250°C aproximadamente, de preferencia entre
5 30° y 150°C. Entre las sales apropiadas del compuesto de la fór-
mula IX se incluye el clorhidrato o sulfato. Como indicado ya, la
reacción con la sal del metal bivalente se puede efectuar simultá-
neamente con la condensación. Alternativamente se la puede efectuar
a continuación de manera convencional. Como sales apropiadas del
10 metal bivalente entran en consideración el cloruro, el formato y
el acetato.

Los compuestos de la fórmula I resultantes se pueden
aislar y purificar de acuerdo con técnicas convencionales.

Los compuestos producidos de acuerdo con la invención,
15 en especial después del acondicionamiento usual para los colorantes
de pigmento, son adecuados como pigmentos para la pigmentación de
masas de material polimérico sintético, entre las cuales se entien-
den polímeros sintéticos y resinas sintéticas libres de disolven-
tes o conteniendo disolventes, incluyendo las pinturas para aplica-
20 ción a brocha de base oleosa o acuosa, en lacas y esmaltes de las
más distintas composiciones así como para soluciones de hilado.
Los pigmentos son particularmente adecuados para la rayón viscosa
y el acetato de celulosa, el polietileno, el poliestireno, el clo-
ruro polivinílico, la goma y los poroméricos (cuero sintético).
25 También se pueden emplear los pigmentos como colorantes de estampa-



410190

ción, para el teñido de masas de papel, y para la estampación de pigmentos o para el recubrimiento de textiles.

Se pueden aplicar los pigmentos de acuerdo con métodos de aplicación normalmente usados.

5 Los compuestos de la fórmula X tienen también las propiedades pigmentarias descritas más arriba, pero, por lo general, resultan algo menos satisfactorias que las propiedades logradas en los compuestos I metalizados.

10 Los pigmentos de la fórmula I tienen una excelente transparencia, y presentan una resistencia al calor, estabilidad a la migración y solidez a la luz, a las intemperies, al sobreteñido y a los disolventes.

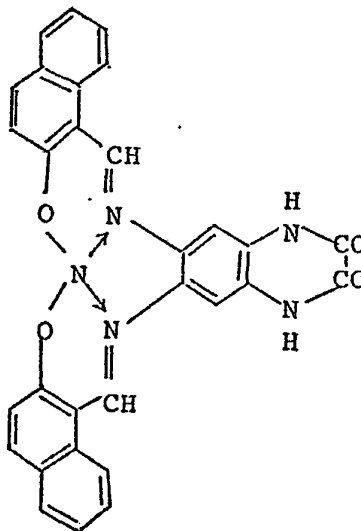
En los Ejemplos siguientes, las partes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



410190

EJEMPLO 1

Se hace reaccionar a 140°, agitando, en el transcurso de 2 horas, una solución de 34,4 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 30 partes de diclorhidrato-dihidrato de 6,7-diamino-2,3-dihidroxi-
5 quinoxalina en 3000 partes de dimetilformamida. A continuación se agrega una solución de 12 partes de cloruro de níquel en 1000 partes de dimetilformamida, después de lo cual se mantiene la temperatura en 140° durante 2 horas y con agitación. Al refrigerar, precipitan cristales rojos tirando a amarillo. Los cristales se aíslan
10 con filtración, se lavan, primero con dimetilformamida y luego con agua, liberando de esta manera el producto de las impurezas y del disolvente. El pigmento de la fórmula



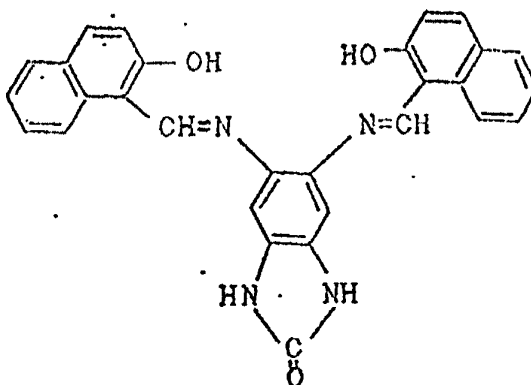
así obtenido (via el intermedio X correspondiente), es adecuado para la pigmentación de cloruro polivinílico en tonalidades rojas tirando a amarillo, que presentan propiedades de sólidez satisfactorias.
15



410190

EJEMPLO 2

Una solución de 47,4 partes de diclorhidrato de 5,6-diamino-2-(3H)-benzimidazolona en 400 partes de agua se combina gradualmente, a temperatura ambiente, agitando, en el transcurso de
5 30 minutos, con una solución de 68,8 partes de 2-hidroxil-1-naftaldehído en 1000 partes de 2-metoxietanol. Se continúa agitando durante 1 hora a temperatura ambiente, y luego se sigue reaccionando la solución durante 1 hora más a 60°-70° con agitación continua. El producto cristalino, de color naranja, que corresponde a la fórmula
10 mola



se filtra a temperatura ambiente, se lava con metanol y se seca.

Se suspenden 47,2 partes de dicho compuesto en 1500 partes de dimetilformamida. A la suspensión se le agrega una solución de 12 partes de cloruro de níquel en 1500 partes de dimetilformamida y se efectúa la reacción de metalización a 125°, agitando, durante 2 horas. Después de refrigerar hasta la temperatura ambiente, se filtra el precipitado cristalino de color rojo-naranja, se lo
15

410190



lava, primero con dimetilformamida y luego con agua, y se lo seca. El pigmento formado de esta forma representando el derivado de níquel del compuesto arriba indicado, es adecuado para la pigmentación de cloruro de polivinilo en matices naranja intensos que presentan propiedades de solidez satisfactoria.

5

El mismo pigmento se puede producir de la manera siguiente:

10

Se hace reaccionar, a 23°, en el transcurso de 1 hora, una mezcla de 24,6 partes de 5,6-diamino-2-(3H)-benzimidazolona y 51,6 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído en 750 partes de dimetilformamida; luego se sigue reaccionando durante 1 hora a 60° con agitación constante. Se viene formando una solución clara de color naranja; ésta se refrigera hasta 25° y se le agregan, con agitación constante, 35,5 partes de cloruro de níquel hexahidratado. Se calienta la mezcla de reacción hasta 125° y se la mantiene en esta temperatura durante 2 horas con agitación. El pigmento rojo-naranja se filtra del medio caliente, se lo lava, primero con dimetilformamida, luego con agua y, finalmente, con etanol, y se lo seca.

15

20

Los pigmentos indicados en la Tabla más adelante pueden producirse en analogía con los procedimientos indicados en los Ejemplos 1 o 2; dichos pigmentos se identifican en la Tabla mediante el significado de los símbolos en la fórmula I, así como por sus matices en cloruro polivinílico.

410190

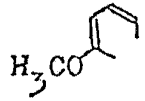
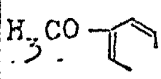
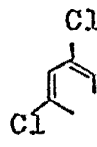
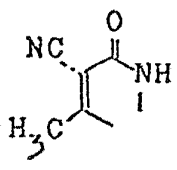
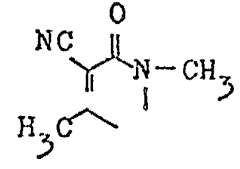
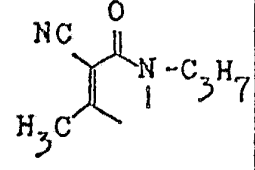
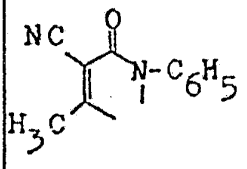
TABLA



| Ejemplo Nr. | R ₁ | R ₂ | $[(NR_3)_n(CO)_m]$ | Me | Matíz en cloruro polivinílico |
|-------------|----------------|----------------|--------------------|----|-------------------------------|
| 3 | | H | | Ni | naranja-amarillo |
| 4 | do. | H | do. | Co | marrón |
| 5 | | H | do. | Ni | marrón |
| 6 | do. | H | do. | Cu | amarillo |
| 7 | | H | do. | Cu | naranja |
| 8 | do. | H | | Zn | naranja-amarillo |
| 9 | do. | H | do. | Cu | naranja-marrón |
| 10 | | H | do. | Cu | amarillo-marrón |
| 11 | do. | H | do. | Cu | naranja-amarillo |
| 12 | | H | | Zn | amarillo |



410190

| Ejem- plo Nr. | R ₁ | R ₂ | (NR ₃) _n (CO) _m | Me | Matiz en cloruro polivinil- lico |
|---------------------|---|----------------|---|----|---|
| 13 |  | H | do. | Cu | amarillo |
| 14 |  | H | do. | Ni | naranja |
| 15 | do. | H | do. | Zn | amarillo |
| 16 |  | H | do. | Cu | naranja- amarillo |
| 17 | do. | H | do. | Ni | naranja |
| 18 | do. | H | do. | Zn | amarillo |
| 19 |  | H | do. | Zn | amarillo |
| 20 |  | H | do. | Ni | naranja- rojo |
| 21 |  | H | do. | Zn | naranja- rojo |
| 22 |  | H | do. | Cu | naranja- marrón |



Ejemplo de aplicación

410190

Se agregan

- 0,2 parte del pigmento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 y
5 partes de dióxido de titanio a una mezcla de partida cons-
5 tituída de
63 partes de una emulsión de cloruro polivinílico,
32 partes de dioctil-ftalato,
3 partes de un ablandador comercial de epoxi,
1,5 parte de un estabilizador comercial (un complejo de bario-
10 cadmio) y
0,5 parte de un quelato comercial,

y todo se mezcla intimamente con agitación. En un molino de bolas,
entre 2 bolas calentadas hasta 160°, se elabora la mezcla y se la
hace girar a 20-25 revoluciones por minuto a fin de obtener una
15 fuerza de fricción que mejora la distribución del pigmento. Se ex-
trusiona la mezcla en forma de película de 0,3 mm de espesor, pig-
mentada en un matíz rojo tirando a amarillo y presentando solide-
ces satisfactorias a la luz y a la migración, así como estabilidad
al calor.

20 Resultados similares se pueden obtener con cualquiera de
los pigmentos indicados en los demás Ejemplos precedentes.

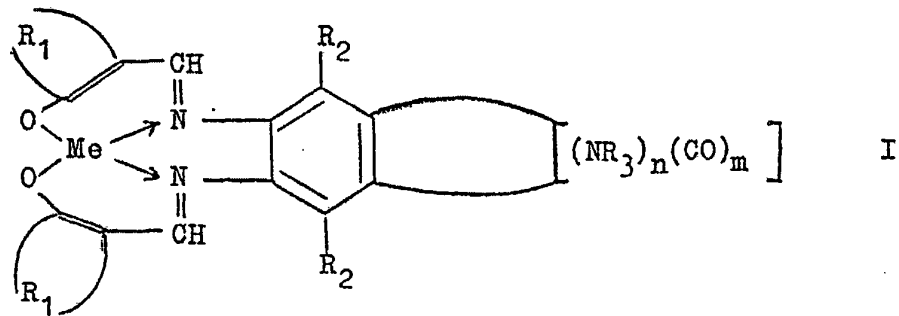


- 18 - 410190

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Pa
tente, presentadas en Suiza, con fechas y bajo los números
siguientes: 31 de diciembre de 1971, nº 19258/71, y 28 de
10 enero de 1972, nº 1317/72, acogiéndose por lo tanto a los
beneficios que conceden los Convenios Internacionales en
vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in
vento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
15 PIGMENTOS HETEROCICLICOS; caracterizándose por lo siguien
te:

1ª.- Procedimiento para la obtención de pigmentos heterocíclicos, de fórmula I,



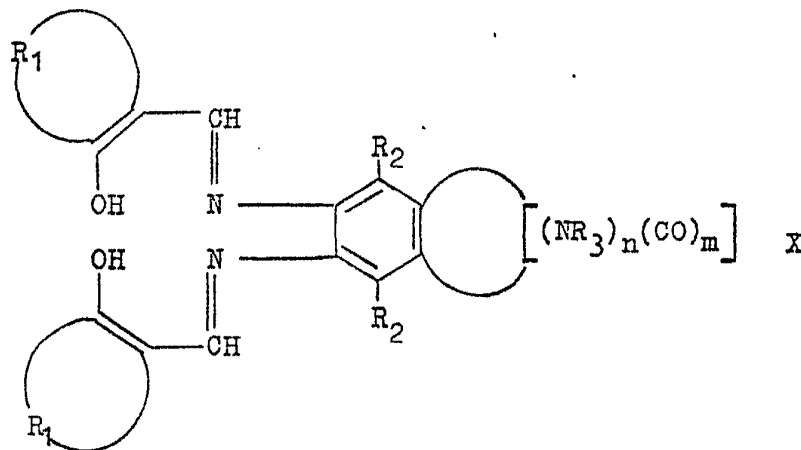
en la que los radicales R₁, que pueden ser iguales o dife-





410190

rentes, significan, junto con los átomos de carbono con los
cuales están enlazados, un ciclo carboxílico o heterocíclico
de carácter aromático, los radicales R_2 , que pueden ser
iguales o diferentes, significan, cada uno, un átomo de hidrógeno
o un sustituyente, R_3 significa un átomo de hidrógeno
5 o un radical alquilo o un radical fenilo que puede estar
sustituido, Me significa un átomo de un metal bivalente,
m significa 1 ó 2, y n significa 1 ó 2, a condición de que
la suma de n y m sea por lo menos 3 y que los compuestos
no contengan grupos de ácido carboxílico o sulfónico, proce
10 dimiento que se caracteriza por el hecho de que se metaliza
un compuesto de la fórmula X,



en la que R_1 , R_2 , R_3 , n y m son tales como definidas más
arriba, con una sal del metal bivalente Me.

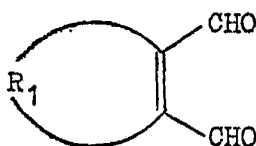
15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el compuesto de la fórmula X se produce
mediante reacción de un compuesto o de compuestos de la fór

C



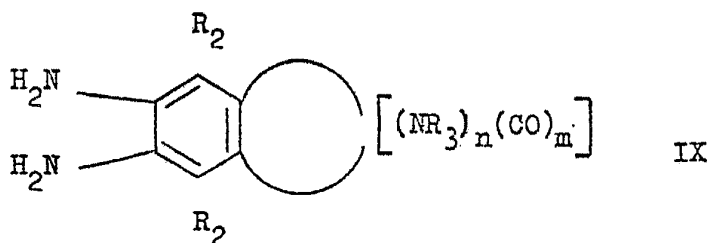
410190

mula VIII,



VIII

en la que R_1 es tal como definida en la reivindicación 1, con un compuesto de la fórmula IX,



5

en la que R_2 , R_3 , n y m son tales como definidas en la reivindicación 1, o con una sal de adición de ácido del mismo.

3ª.- Procedimiento para la obtención de pigmentos heterocíclicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 25 ABR. 1975

SANDOZ, GARCÍA AGUIRRE Y DEBET
Firmados: L. García Forcadell