



17

Case 3-8124/MA 1511/+

Int. Cl.: C07F/C09D

412767

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

por " UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS METALIZADOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

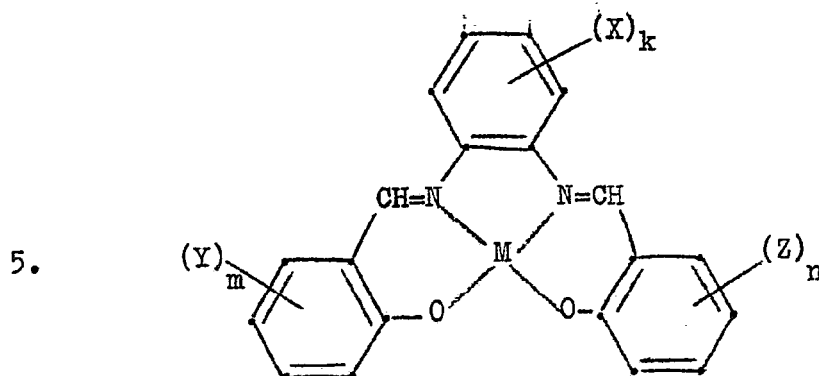
El presente invento se refiere a una nueva clase de compuestos de diazometina valiosos como pigmentos y a nuevas azometinas y disazometinas utilizables en la producción de estos compuestos

5. El invento proporciona nuevos compuestos asimétricos de la fórmula

= 2 =
412767

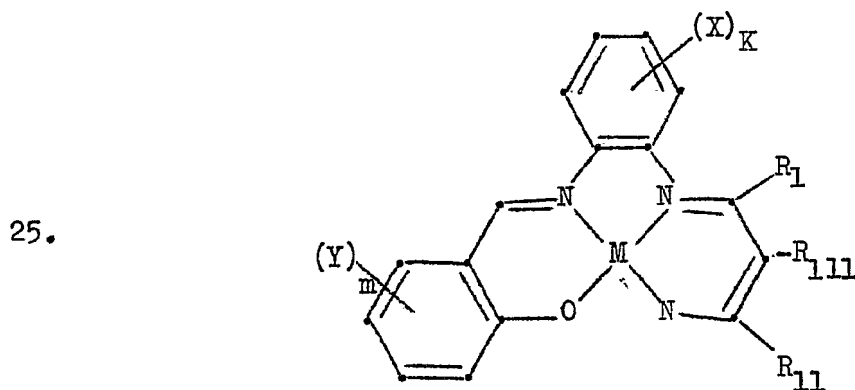


17 MC



en la que

10. M es un átomo de metal de transición,
X e Y son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno o un grupo insoluble en agua y
Z tiene el mismo significado que X e Y,
15. dos grupos X adyacentes o dos grupos Y adyacentes o dos grupos Z adyacentes pueden formar un anillo arilénico fusionado, que puede comportar por el mismo sustituyentes insolubles en agua adicionales, y
20. K, m y n son iguales o diferentes y cada uno es un número entero de 1 a 4; 0



412767



17 MAR

en la que

M, X, Y, m y K tienen el significado indicado anteriormente,

5. R_1 y R_{11} son iguales o diferentes y cada uno es un radical alquílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical arílico, y

R_{111} es hidrógeno o un radical arilazo.

10. Con relación a los compuestos asimétricos de la fórmula I debe apreciarse que cuando Y y Z son iguales y \underline{n} y \underline{m} son iguales, entonces las posiciones de Y y Z en sus respectivos núcleos bencénicos son diferentes con respecto a los átomos de oxígeno respectivos unidos a estos núcleos.

15. Ejemplos de átomos de metal de transición que pueden estar presentes en los compuestos I y II son los miembros del primer grupo de elementos del Sistema Periódico de Elementos como el zinc y especialmente el cobre y el níquel. Ejemplos de sustituyentes no acuosolubilizantes de X, Y y Z incluyen grupos de halógeno, alquilo y alcoxi-
20. lo con 1 a 4 átomos de carbono en la fracción alquímica, grupos nitro y carboxilo, grupos arilazo y radicales arilénicos fusionados.

25. Si bien los grupos carboxílicos se consideran normalmente grupos que imparten acuosolubilidad a una molécula de pigmento o colorante, en el caso de los compuestos de la fórmula I y II en donde el grupo carboxílico es orto al átomo de oxígeno en el radical naftilénico, el grupo carboxílico no imparte ninguna acuoso-

412767

17 MAR 1958



lubilidad o álcalisensibilidad apreciable al compuesto de la fórmula I o II.

Ejemplos de sustituyentes arílicos de R_1 y R_{11} son los radicales fenílicos y alfa- o beta-naftílicos sustituidos o insustituidos.

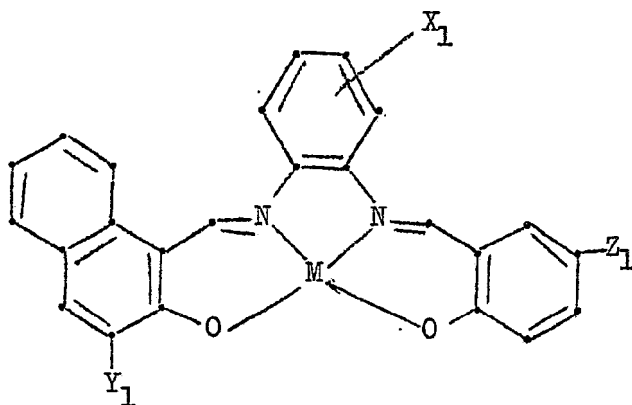
5.

Ejemplos de radicales arilazo de R_{111} son radicales de fenilazo y alfa- y beta-naftilazo eventualmente sustituidos por uno o más grupos no acuosolubilizantes, cuyos ejemplos se han descrito anteriormente.

10.

Un subgrupo preferido de los compuestos de la fórmula I son los que tienen la fórmula:

15.



IA

20.

en donde

X_1 , Y_1 y Z_1 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo no acuosolubilizante.

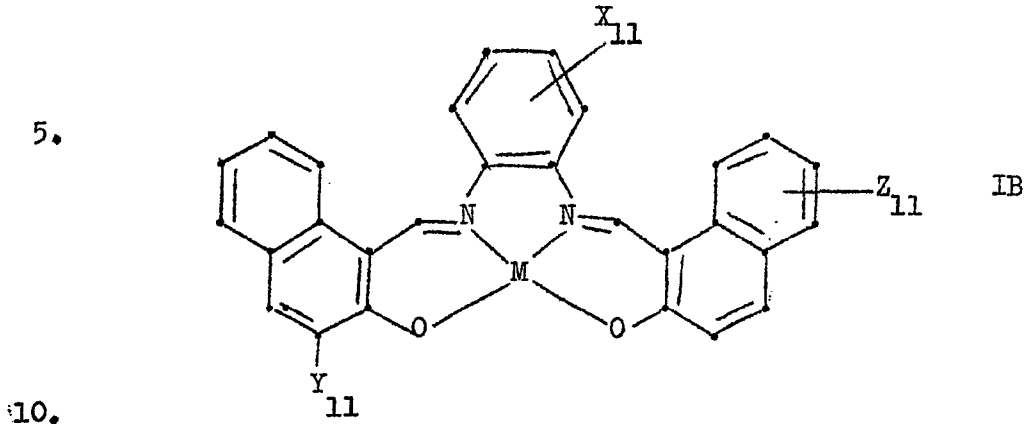
25.

Un ejemplo preferido del grupo X_1 es un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un grupo metílico; de preferencia Y_1 es hidrógeno o un grupo carboxílico; y de preferencia Z_1 es un átomo de halógeno, especialmente un átomo de bromo.



412767 17 MAR 1968

Otro subgrupo preferido del compuesto de la fórmula I son aquellos que tienen la fórmula:



en la que X_{11} , Y_{11} y Z_{11} son iguales o diferentes y cada uno es un grupo no acuosolubilizante.

15.

Ejemplos preferidos del grupo X_{11} son un grupo alquílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo nitro, un átomo de halógeno o un grupo fenoxílico; de preferencia Y_{11} es hidrógeno o un grupo carboxílico; y de preferencia Z_{11} es hidrógeno.

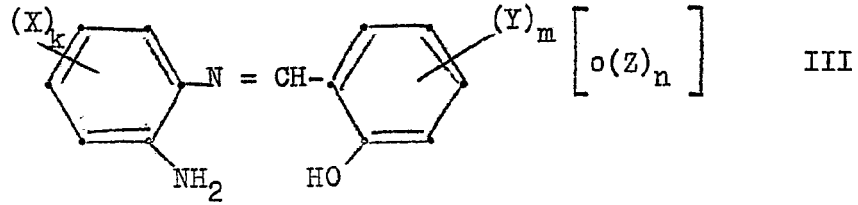
20.

Los complejos de metal de transición de la fórmula I o II son pigmentos valiosos con elevadas propiedades de estabilidad y muchos de ellos, especialmente los complejos de cobre y níquel, tienen adecuada durabilidad lo que los hace aptos para ser utilizados de forma efectiva en pinturas de esmalte para automoviles.

25.

El presente invento proporciona, asimismo, un primer procedimiento con el que se produce un compuesto de la fórmula I que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

412767

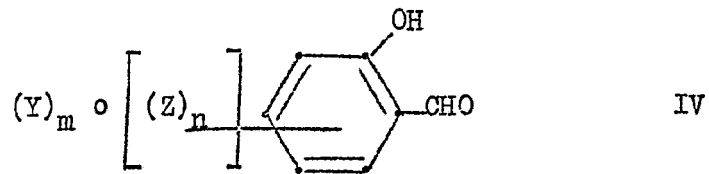


5. en la que

X, Y, Z, K, m y n tienen el significado indicado antes,

con un o-hidroxialdehído que tiene la fórmula:

10.



en la que

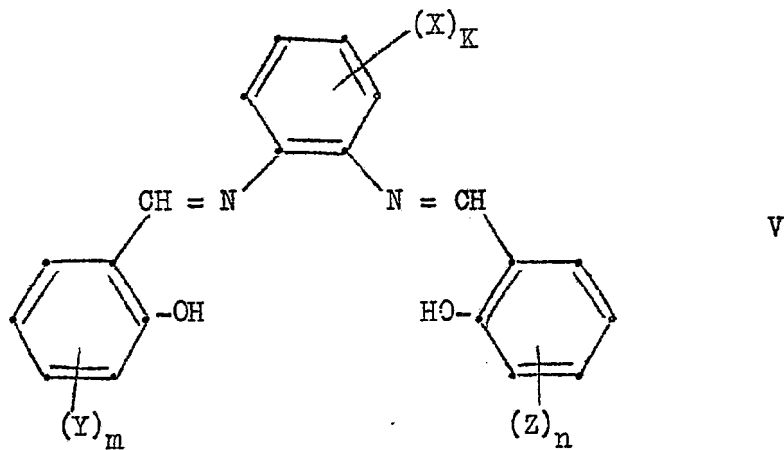
Y, Z, m y n tienen el significado indicado

15.

antes,

para producir un compuesto de la fórmula:

20.



25.

en la que

412767 17



X, Y, Z, K, m y n tienen el significado indicado antes,

y luego metalizar el producto reaccional V.

5. La etapa de condensación de la reacción de los compuestos III y IV puede efectuarse en solución o en una suspensión finamente dispersada con agitación efectiva utilizando agua o un disolvente orgánico como el medio reaccional. La reacción se lleva a cabo convenientemente a una temperatura elevada, por lo general entre 50°C y la temperatura de reflujo dependiendo de los reactivos y del disolvente utilizado. Se controla, de preferencia, el desarrollo de la reacción para asegurar que ésta se desenvuelve a una velocidad satisfactoria y que el producto final no resulta impuro debido a reacciones secundarias como la desproporción.
- 10.
15. La metalización del producto reaccional V puede llevarse a cabo in situ o el producto reaccional puede separarse por filtración, lavarse y volverse a suspender en el mismo disolvente u otro distinto antes de la metalización. La metalización puede efectuarse utilizando una solución de cualquier sal de metal de transición soluble. Para el encobrado puede utilizarse una solución acuosa de acetato de cobre, sulfato de cuproamonio o cuprotartrato sódico. En el caso de metalización con zinc puede utilizarse una solución alcohólica de acetato de zinc. Cuando la metalización se lleva a cabo utilizando níquel es conveniente el empleo de una solución de tetrahidrato de acetato de níquel en dimetil formamida.
- 20.
- 25.

Los compuestos de la fórmula II son nuevos y forman parte de este invento. Estos compuestos pueden producir-

412767



- se haciendo reaccionar conjuntamente el o-hidroxi-aldehído y la o-arilendiamina correspondientes en solución o en forma de suspensión finamente dispersada, con agitación efectiva, en agua o en un disolvente orgánico a una temperatura reaccional inferior a 60°C, de preferencia a la temperatura ambiente, durante el tiempo suficiente que permita la completa reacción. El tiempo para la completa reacción varía entre 30 minutos y 4 horas según sea la naturaleza de los reactivos y las condiciones empleadas. Resulta particularmente conveniente llevar a cabo la reacción en una suspensión o solución acuosa en presencia de un agente reductor suave como el bisulfito sódico, por ejemplo en la proporción de 2 moles de bisulfito por 1 mol de aldehído. De este modo se facilita la reacción y se evita la contaminación del producto con productos de oxidación, que tendría un efecto perjudicial sobre el brillo y otras propiedades físicas del producto. Cuando se efectúa la elaboración en un medio acuoso pueden adicionarse, de preferencia, pequeñas cantidades, o sea inferiores al 1% en peso del peso calculado del producto, de un surfactante.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Si bien pueden utilizarse, en lugar de agua como el medio reaccional, diversos disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes, cetonas, ésteres o hidrocarburos, esto es menos preferido debido a que puede producirse desproporción para una mezcla de bisazometina y o-arilendiamina libre en disolventes orgánicos.

25.

La desproporción puede también producirse al calentar una solución o suspensión de un compuesto de la fórmula III o al proceder a su secado o almacenado. Por este

412767

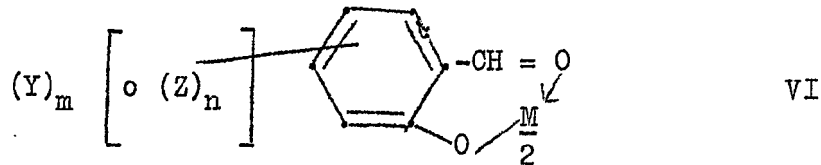
17 MAR



motivo es particularmente ventajoso el que reaccionen con los compuestos de la fórmula IV sin ningún tratamiento ulterior que no sea filtración y lavado.

5. Los compuestos de la fórmula V son también nuevos y estos compuestos forman, asimismo, parte del invento.

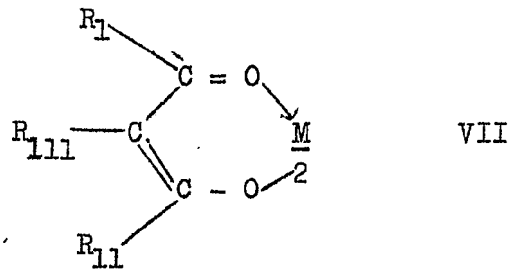
10. Según un aspecto ulterior del presente invento se proporciona un procedimiento en el que se hace reaccionar un compuesto de la fórmula III, como se ha expuesto anteriormente, con una sal metálica de un o-hidroxialdehído de la fórmula IV, de la fórmula:



15. en la que

Y, Z, M, m y N tienen el significado indicado antes, para producir un compuesto de la fórmula I; o una sal metálica de una beta-dicetona correspondiente, cuya sal tiene la fórmula

20.



25. en la que

R₁, R₁₁, R₁₁₁ y M tienen el significado indicado antes, para producir un compuesto de la fórmula II, respectivamente.

Los compuestos de la fórmula I y II pueden emplearse como pigmentos directamente después de su producción de

412767



- conformidad con el procedimiento del invento, o sea, después que se han separado por filtración de sus mezclas reacionales y que se han secado. Alternativamente éstos pueden primero someterse a elaboración adicional utilizando técnicas conocidas de acondicionamiento en húmedo o en seco tales como molturación ya sean solos o en presencia de una sal acuosoluble u otro medio ^{que} pueda separarse subsiguientemente, por ejemplo por lavado.
- 5.
- Los compuestos de la fórmula I y II son valiosos como pigmentos en una amplia variedad de medios orgánicos, por ejemplo revestimiento de superficies, tintas y polímeros, debido a su producción económica y fácil asociada con sus excelentes propiedades colorantes.
- 10.
- Los compuestos de la fórmula I y II son pigmentos valiosos que, en forma finamente dividida, pueden utilizarse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular elevado, por ejemplo éteres de celulosa y ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, acetato de celulosa butirato de celulosa, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, resinas naturales o sintéticas, tales como resinas de polimerización, por ejemplo aminoplásticos, especialmente resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, plásticos fenólicos, policarbonatos, poliolefinas, tales como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido poliacrílico, caucho, caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o formando mezclas.
- 15.
- 20.
- 25.
- Al propio tiempo es indiferente que los compuestos de elevado peso molecular sean en forma de masas



41276717

plásticas, masas fundidas o soluciones para hilar, lacas, pinturas o tintas para impresión.

- Según sea el uso final resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como polvo de pigmento puro
5. o en forma de una dispersión de un pigmento en una resina, Las resinas apropiadas para ser utilizadas en dispersiones colorantes incluyen resinas naturales, por ejemplo ácido abiético o sus ésteres, etilcelulosa, acetobutirato de celulosa, sales alcalinotérreas de ácidos grasos superiores, aminas grasas, por ejemplo estearilamina o resinamina, copolímeros de acetato de cloruro de vinilo, resinas de poliacrilonitrilo o politerpeno o colorantes acuosolubles, por ejemplo ácidos sulfónicos colorantes o sus sales metálicas alcalinotérreas.
- 10.
15. A continuación se ofrecen algunos ejemplos en los que las partes y los porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo. Los ejemplos 1 a 11 ilustran la producción de los compuestos de la fórmula III; los ejemplos 12 a 20 ilustran la
20. producción de los compuestos de la fórmula V o VII; y los ejemplos 21 a 74 ilustran la producción de los compuestos de las fórmulas I y II.

EJEMPLO 1

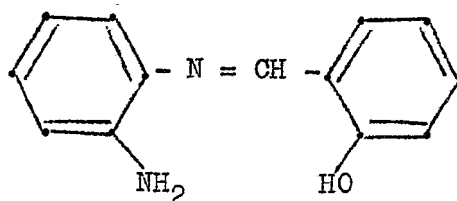
25. Se agitan 10,8 partes de o-fenilendiamina en 500 partes de agua que contiene 0,1 parte de un surfactante no iónico comercial, utilizando agitación de cizalladura de elevada velocidad a 20°C. Se adicionan, durante tres horas 12,2 partes de salicilaldehído y se eleva la temperatura a 45°C. Se prosigue la agita-

412767



5. ción durante 2 horas más y se filtra la suspensión resultante amarillo brillante y la torta de filtración se lava con 1.000 partes de agua secándose a continuación. De este modo se obtienen 16,5 partes (78%) de un polvo amarillo, punto de fusión 65-66°C, que tiene la fórmula:

10.



EJEMPLO 2

15. Se adicionan 15,2 partes de o-vanilina a 400 partes de agua que contiene 0,2 partes de un surfactante no iónico comercial y se agita la mezcla hasta que se obtiene una solución límpida. Se adiciona una solución de 10,0 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua seguido de 10,8 partes de o-fenilendiamina y se agita la mezcla a continuación durante 15 minutos.

20. Se adiciona, durante 10 minutos, una solución de 30,4 partes de bisulfato sódico en 50 partes de agua y se agita, durante una hora, la suspensión anaranjado parduzca resultante, luego se filtra y se lava la torta de filtración con 1.500 partes de agua y se seca.

25. De este modo se obtienen 16,0 partes de un sólido anaranjado parduzco de punto de fusión 119-120°C que al ser examinado mediante cromatografía de capa delgada prueba estar exento de subproductos.

Ejemplo 3

412767



- Se suspenden en una mezcla de 7,5 partes de agua, 30 partes de acetona y 0,1 parte de un surfactante no iónico comercial, 4,3 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 3,83 partes de 3,4-diamino-nitrobenceno y la mezcla se agita durante 15 minutos. Se adiciona una solución de 1,0 parte de hidróxido sódico en 12,5 partes de agua y se agita la suspensión durante unos 15 minutos mas. Se añaden 7,6 partes de bisulfito sódico y se prosigue la agitación durante 2 horas mas.
- 5.
10. Se filtra la suspensión rojo parduzca resultante, se lava la torta de filtración con 1.000 partes de agua y se seca, lo cual da 7,0 partes de un polvo rojo parduzco.

EJEMPLO 4

15. Se dispersan 86,0 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 54,0 partes de 0-fenilendiamina en 750 partes de agua que contiene 2 partes de un surfactante comercial no iónico por medio de agitación durante 15 minutos a la temperatura ambiente. Se adicionan a la suspensión, durante un minuto, 20 partes de hidróxido sódico en 250 partes de agua para obtener una suspensión espesa de color amarillo brillante que se agita a la temperatura ambiente durante 15 minutos. Luego se adicionan 76,0 partes de bisulfito sódico y se prosigue la agitación durante 2 horas, a continuación se filtra y se lava la torta de filtración con 10.000 partes de agua hasta que las lavazas quedan exentas de sulfato, lo que da una pasta que contiene 115 partes (88%) de un sólido amarillo brillante. Se seca una muestra de esta pasta encontrándo-
- 20.
- 25.

412767



se que tiene un punto de fusión de 160-161°C.

EJEMPLO 5

- Se agitan conjuntamente, a la temperatura ambiente, en 500 partes de etanol y durante 3 minutos,
5. 17,2 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehido y 10,8 partes de o-fenilendiamina. Se separa por filtración el precipitado anaranjado resultante y se lava la torta de filtración con 500 partes de etanol y se seca, lo que
10. da 2,40 partes (92,0%) de un sólido anaranjado amarillento de punto de fusión 162-164°C que resulta idéntico al producto del ejemplo 4.

EJEMPLO 6

- Se agitan, durante 15 minutos, en 15 partes de agua que contiene 0,1 parte de un surfactante no
15. iónico comercial. 8,6 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehido, 5,4 partes de o-fenilendiamina y 60 partes ^{de} dioxano. Se adiciona una solución de 2,0 partes de hidróxido
20. sódico disueltas en 25 partes de agua y después de agitar durante 15 minutos se añaden 7,6 partes de bisulfito sódico continuándose la agitación durante 90 minutos más. Se filtra el precipitado amarillo que se forma, se lava la torta de filtración con 1.000 partes de agua y se seca, lo que da 10,5 partes de sólido amarillo fundente a 162-164°C.
25. Con la sustitución de una cantidad equivalente de la apropiada diamina y/o o-hidroxi-aldehido en el ejemplo 1 se obtienen los productos de la Tabla I siguiente. La Tabla I proporciona, asimismo, el apropiado rendimiento y punto de fusión de los diversos productos.

412767



TABLA I

Ej.	Diaminà	o-hidro-xialdehido	Producto	Rendi- mien- to %	Punto de fu- sion °C
5. 7				90	175-90
10. 8				96	225-55
15. 9				80	225-35
20. 10				88	118-20
25. 11				81	118-20

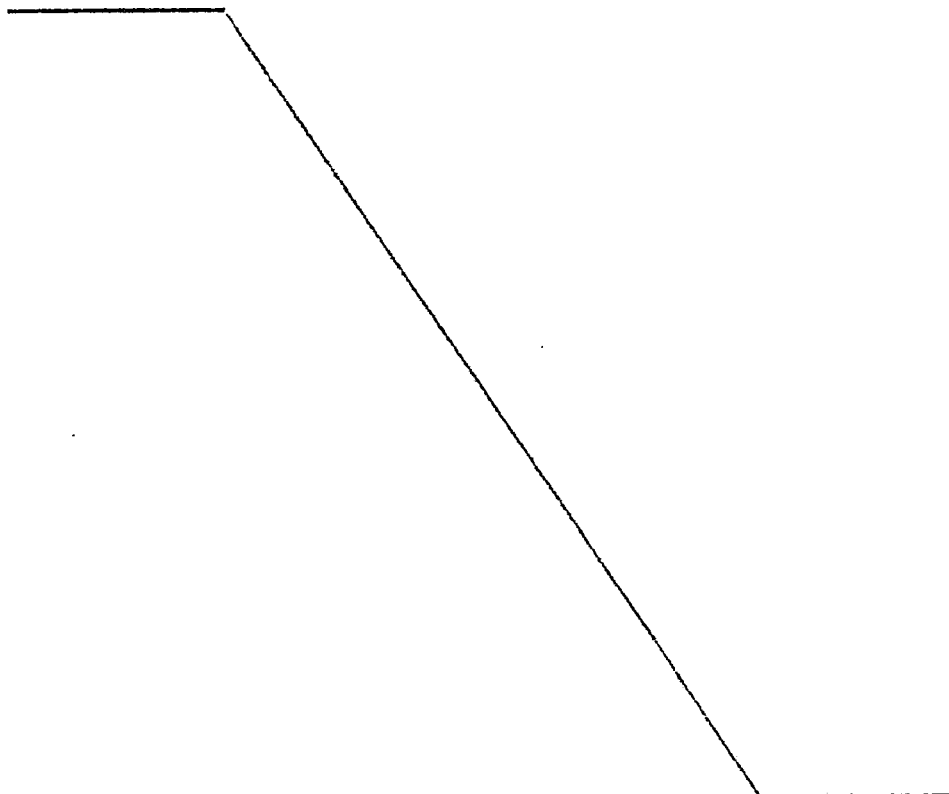


412767

EJEMPLO 12

5. Se agitan y se calientan a reflujo en 500 partes de etanol durante 2 horas 24,0 partes del producto de monoazometina del ejemplo 4 y 23,6 partes de ácido 1-formil-2-hidroxi-3-naftoico. Se filtra la suspensión anaranjada resultante, se lava la torta de filtración con 500 partes de etanol y se seca, lo que da 27,5 partes de un sólido anaranjado de punto de fusión 269-270°C.

10. Con la sustitución de una cantidad equivalente de monoazometina y de hidroxialdehído o beta-dicetona apropiados, se obtienen los productos de la Tabla II siguiente. La Tabla II proporciona, asimismo, el color, rendimiento y punto de fusión apropiados de los diversos productos.



412767



17 MAR 1973

Table III

Ej.	Azometina	o-hidroxiálde- hído o beta- -dicetona	Producto	Color	Rendimien- to %	Punto de fusión °C
13				amari- llo	60	204-5
14	"			id.	55	205-6
15	"			id.	87	184-6
16	"	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$		id.	50	220

412767



17

Tabla II

Ej.	Azometina	o-hidroxialdehído o beta-dicetona	Producto	Color	Rendimiento %	Punto de fusión °C
17				anaranjado	62	170-4
18	"			amarillo	56	190-4
19				anaranjado	79	225-8
20	"			rojo	50	257-60



412767

EJEMPLO 21

5. Se agitan 92 partes del producto del ejemplo 12 en 250 partes de 2-metoxi-etanol, luego se le adicionan 1,96 partes de tetrahidrato de acetato de níquel disueltas en 50 partes de dimetilformamida y se somete la mezcla a reflujo durante 3 horas. Se filtra el precipitado rojo brillante resultante, se lava la torta de filtración con 100 partes de 2-metoxi-etanol seguido por 500 partes de etanol y luego se seca, lo que da 8,1 partes (78%) de un sólido rojo intenso que no funde por debajo de 360°C:
- 10.

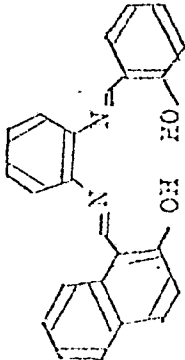
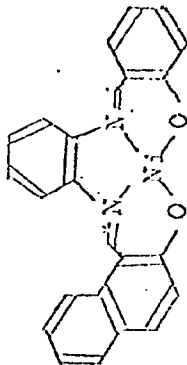
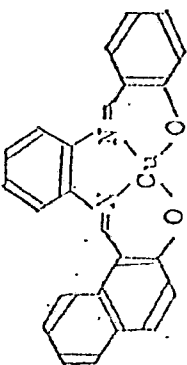
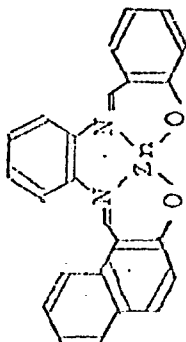
EJEMPLO 22

15. Se suspenden 6,25 partes de tetrahidrato de acetato de níquel en 100 partes de alcohol y se calienta a 45°C, adicionándose luego, con calentamiento, 5,0 partes de acetilacetona en 20 partes de alcohol para obtener una suspensión de color de lima. Se adiciona esta suspensión a 6,55 partes del producto del ejemplo 4 suspendidas en 100 partes de alcohol. Se agita la suspensión espesa a la temperatura ambiente durante ocho horas para obtener una suspensión roja brillante que se filtra, se lava con 150 partes de alcohol y se seca a 60°C. De este modo se obtienen 10,1 partes (rendimiento al 100%) de un sólido/rojo brillante que no funde por debajo de 360°C.
- 20.
25. La Tabla III que sigue ofrece los compuestos preparados de modo análogo al del ejemplo 21. La Tabla III proporciona, asimismo, el ligante apropiado, el color del esmalte, el rendimiento y un resumen de las propiedades de estabilidad de los diversos pigmentos producidos.

412767



TABLA III

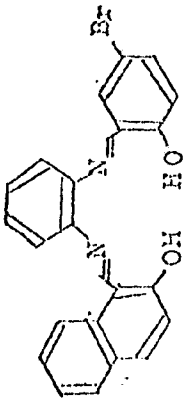
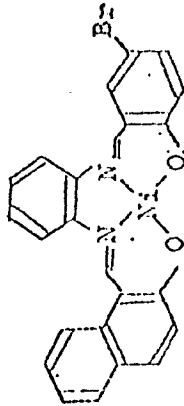
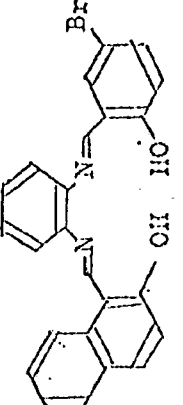
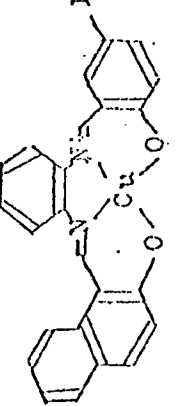
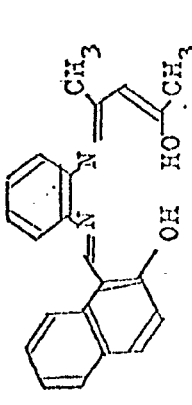
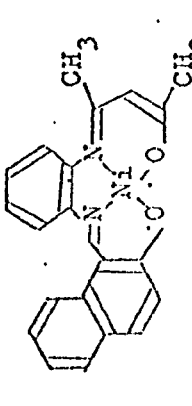
Ej.	Ligante	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
23			rojo	89	excelente
24	"		pardo dorado	82	id.
25	"		amarillo	80	buena

412767

1718



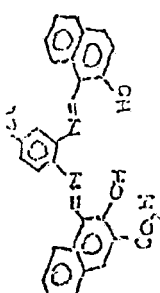
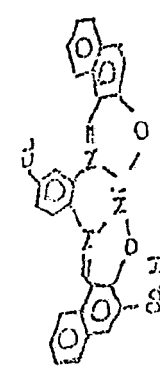
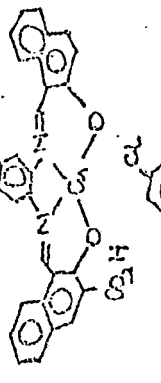
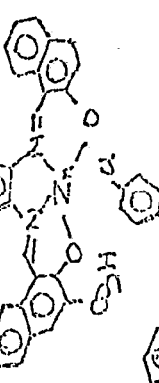
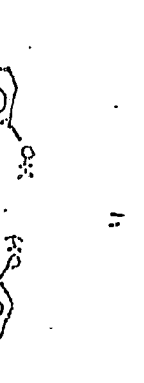

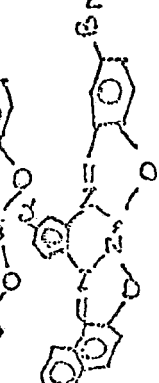
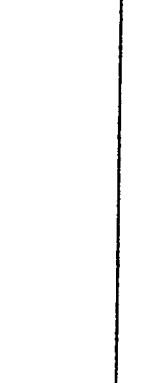
TABLA III

Ej.	Iigante	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
26			rojo	86	excelente
27			pardo dorado	70	id.
28			rojo	80	id.

POOR QUALITY




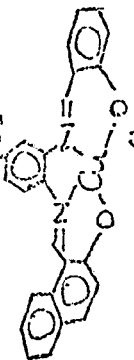
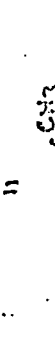
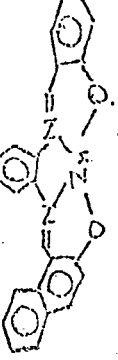
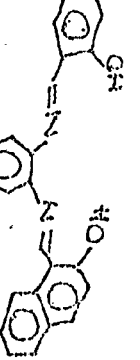
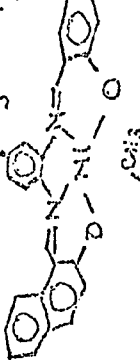
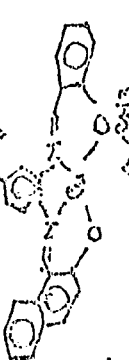

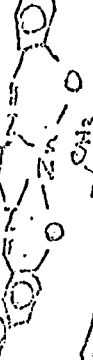
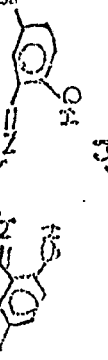
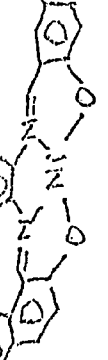
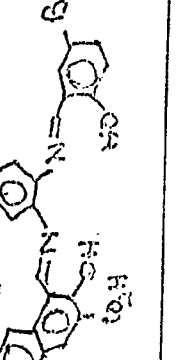
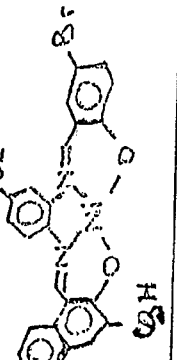
TABLA III

Ej.	Ligante	Producto	Color del esmalte	Rendi- miento %	Estabilidad a la luz
29			rojo	75	excelente
30	"		anaranjado	75	id.
31	"		amari- llo	70	buena
32			rojo	100	excelente
33	"		pardo	92	id.
34	"		amari- llo	70	buena

412767



TABLA III

Ej.	Ingente	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
35			pardo anaranjado	85	excelente
36	<p style="text-align: center;">"</p> 		amarillo	90	buena
37			rojo	92	excelente
38	<p style="text-align: center;">"</p>		pardo anaranjado	91	excelente
39	<p style="text-align: center;">"</p> 		amarillo	72	buena
40			rojo	93	excelente
41			id.	90	id.

412767



TABLA III

Ej.	Ingente	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
42			pardo dorado	91	excelente
43			amarillo	90	buena
44			rojo	85	excelente
45			amarillo	90	id.
46			id.	80	buena
47			rojo anaranjado	93	excelente
48			amarillo pardusco	94	id.

412767

17



TABLA III

Ej.	Ingente	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
49			amarillo	80	buena
50			rojo	94	excelente
51	"		pardo	70	id.
52	"		rojo	80	buena
53			pardo	93	excelente
54	"		id.	90	id.

412767 17



TABLA III

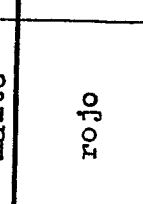
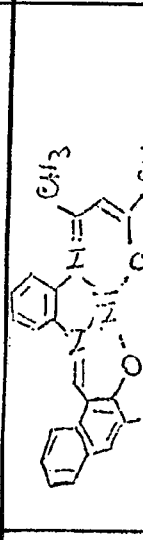
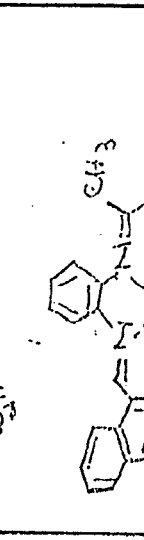
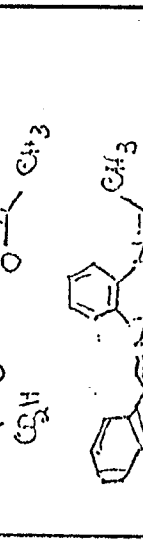

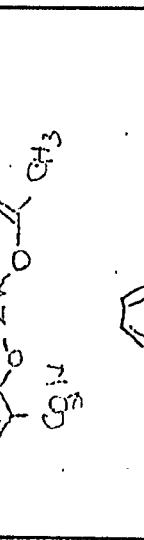
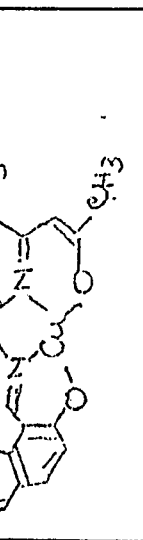
Ej.	Ligante	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
55			amarillo dorado		buena
56			rojo	98	excelente
57	H		amarillo dorado	96	id.
58			amarillo	82	buena
59			pardo	92	excelente
60			id.	91	id.

17 MAR 1951



412767

TABLA III

Ej.	Ligante	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
61			rojo	80	excelente
62	"		pardo dorado	75	id.
63	"		emerillo	74	
64			pardo dorado	70	excelente
65	"		emerillo	75	



412767

17

TABLA III

Ej.	Idigante	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
66			rojo	85	excelente
67			id.	70	id.
68			pardo	52	id.
69			anaranjado	65	buena



412767

TABLA III

Ej.	Íngente	Producto	Color del esmalte	Rendimiento %	Estabilidad a la luz
70			rojo	51	excelente
71			id.		
72			rojo		
73	"		pardo		



412767

EJEMPLO 74

- Se molturaron en un molino de bolas 60 partes del producto del ejemplo 21 con 138 partes de una solución de una resina de melamina/formaldehído butilada sin modificar en n-butanol y 452 partes de xilol. Se adicionan gradualmente 350 partes de una solución de una resina hidroxii-acrífica, y una mezcla de xileno y n-butanol 1:1, y se prosigue la molturación. La mezcla resultante tiene una proporción entre pigmento y ligante de 1:5; ésta se ajusta a 1:10 con la adición de más solución de resina y se diluye la pintura a la viscosidad requerida para pulverización. Se rocian paneles de aluminio y se secan en estufa a 120°C durante 30 minutos. Las películas de pintura resultantes tienen excelente estabilidad frente a la luz, el calor y los ácidos; por ejemplo, salpicando los paneles con ácido clorhídrico 0,1 N no se observa descoloración después del secado y sometiendo los paneles a 130°C durante 30 minutos en una estufa los efectos sobre el color son prácticamente imperceptibles.
5. Los paneles revestidos resultantes son de color amarillo transparente muy atractivo y pueden volverse a rociar con, por ejemplo, una pintura blanca del mismo tipo sin que aflore el color amarillo y manche el nuevo acabado blanco.
10. Cuando la pintura (con una proporción de pigmento a ligante de 1:5), cuya preparación se ha descrito anteriormente, se combina con una pasta apropiada de aluminio finamente pulverizado para obtener una proporción de pigmento a aluminio de 75:25 y se diluye de
- 15.
- 20.
- 25.



nuevo la mezcla a una viscosidad apropiada para pulverización, se obtienen revestimientos metálicos amarillo verdosos muy atractivos que tienen, asimismo, excelentes propiedades de estabilidad.

- 5. De modo análogo, sustituyendo el producto del ejemplo 21 por los productos de cualquiera de los ejemplos 22 a 73 pueden obtenerse películas de pintura con tonos variables que van del amarillo al rojo. No obstante, todas se caracterizan por tener las mismas excelentes propiedades de estabilidad.
- 10.

= . =

N O T A

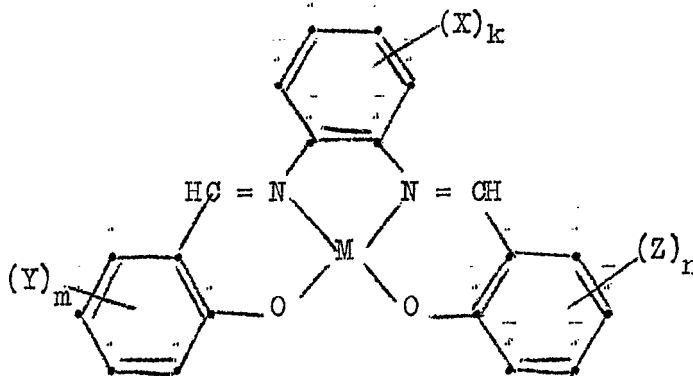
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 12822/72 depositada el 20 de Marzo de 1972 y completada el 15. las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de pigmentos metalizados de la fórmula

20.

25. *me*



I



17 MAR 1973

en la que

M es un átomo de metal de transición,

X e Y son iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno o representa un grupo no acusolubilizante y

5.

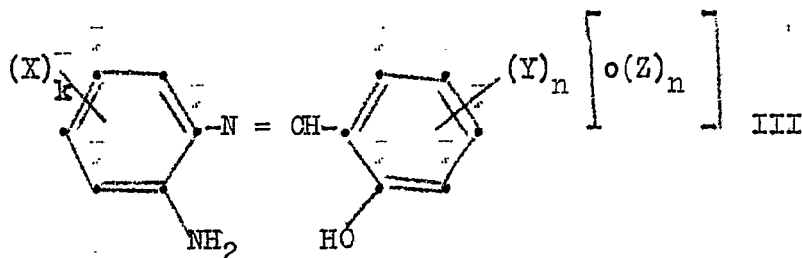
Z tiene el mismo significado que X e Y, o dos grupos X adyacentes, o dos grupos Y adyacentes o dos grupos Z adyacentes forman un anillo arilénico fusionado y

10.

k, m y n son iguales o diferentes y cada uno es un número entero de 1 a 4;

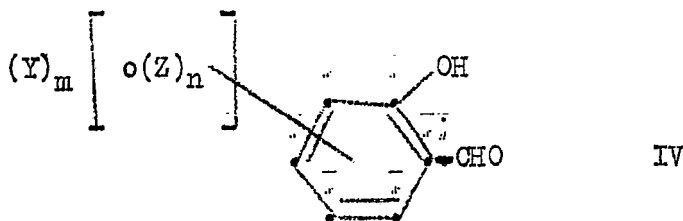
caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

15.



con un o-hidroxialdehído que tiene la fórmula

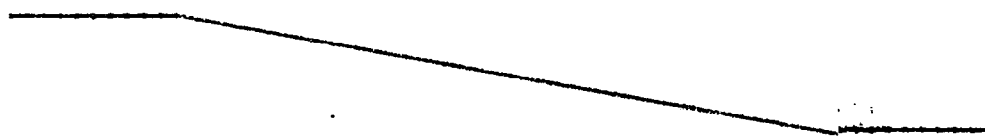
20.



25.

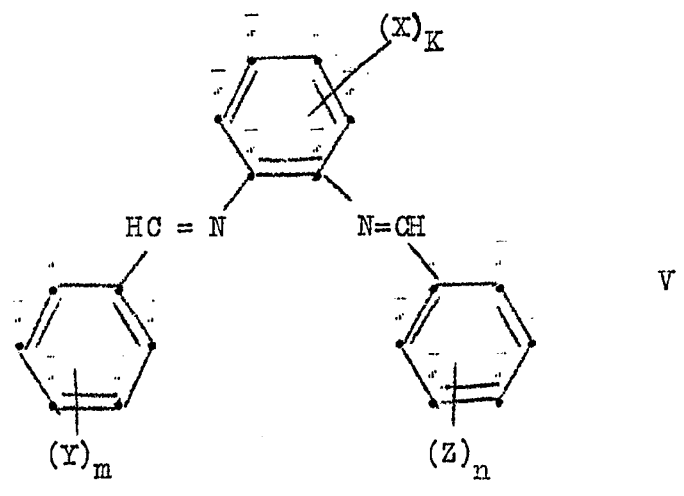
ME

para producir un compuesto de la fórmula





5.



10.

y metalizar luego el compuesto V.

15.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción entre los compuestos III y IV se efectúa en solución o en una suspensión finamente dispersada con buena agitación, utilizando agua como el medio reaccional.

20.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la reacción entre los compuestos III y IV se efectúa a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de reflujo de la mezcla.

25.

MCE

4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la metalización del compuesto V se lleva a cabo in situ o porque el compuesto V se separa por filtración, se lava y se vuelve a suspender en el mismo disolvente o en uno distinto antes de la metalización.

5. Un procedimiento, de conformidad con la



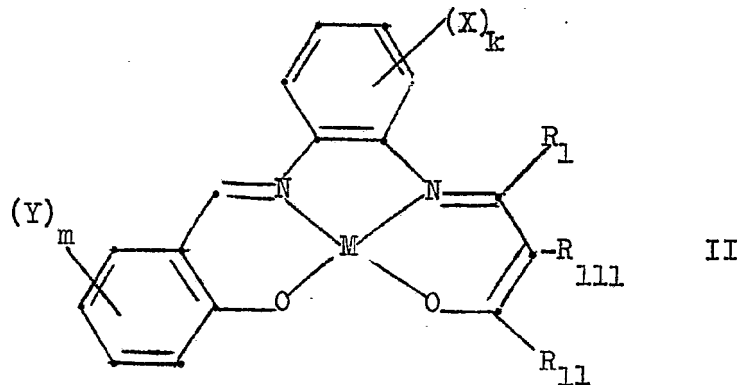
reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza para la metalización una solución acuosa de acetato de cobre, sulfato cuproamónico o cuprotartrato sódico.

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza para la metalización de tetrahidrato de acetato níquel en dimetilformamida.

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado, porque en una variante de su realización cuando el compuesto de la fórmula I adopta la estructura II,

10.

15.



en la que

M, X, Y, m y k tienen el significado indicado antes,

20.

R_1 y R_{11} son iguales o diferentes y cada uno es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical arílico y

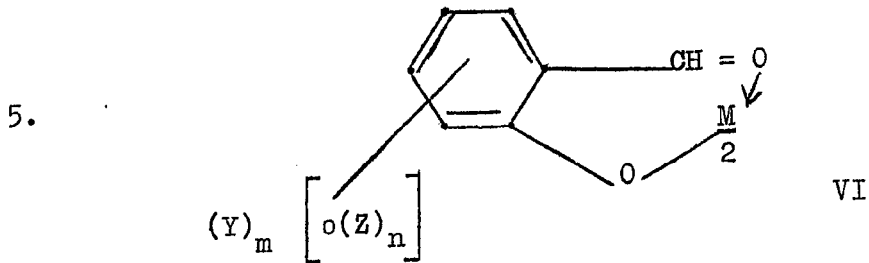
R_{111} es hidrógeno o un radical arilazo,

25.

se efectúa la reacción del compuesto de la fórmula III como se define en la reivindicación 1, con una sal metálica del compuesto de la fórmula IV, como se define en la rei-

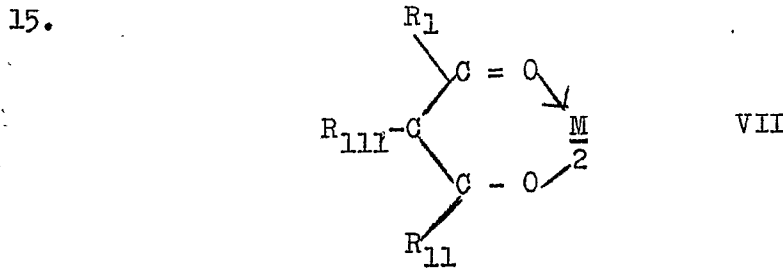


vindicación 1, cuya sal tiene la fórmula:



en la que

10. Y, Z, M, m y n tienen el significado indicado en la reivindicación 1, para producir directamente el compuesto de la fórmula I; y opcionalmente con una sal metálica de una beta-dicetona correspondiente, cuya sal tiene la fórmula



20. respectivamente.

8. Un procedimiento para la obtención de pigmentos metalizados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

- 25.

Madrid, a 17 de Marzo 1973
p.a. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA