

Nº 438.181

Clasificación: C09B; C07F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de con
cesión de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

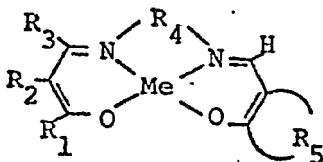
Residencia: CH-4002 BASLE, Suiza

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
COLORANTES DE PIGMENTO

Prioridad: Patente suiza nº 7663/74 del 5-6-74

La presente invención se refiere a complejos
metálicos de bisazometina.

La invención proporciona, por lo tanto, colo
rantes pigmentarios que tienen la estructura básica de
fórmula I,

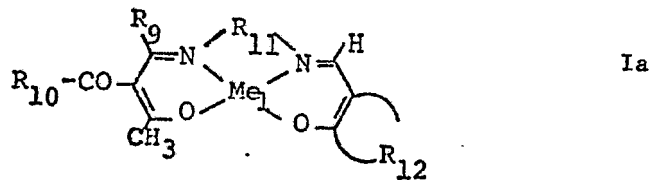


- en la que
- R_1 significa alquilo,
 - R_2 significa alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo o $-\text{CONR}_6\text{R}_7$,
 - R_3 significa hidrógeno o alquilo,
 - R_4 significa un radical carbocíclico o heterocíclico aromático: bivalentes, enlazados a través de las posiciones orto o peri,
 - R_5 , junto con el grupo >C=C< , significa un anillo carbocíclico o heterocíclico aromáticos,
 - R_6 significa hidrógeno o alquilo,
 - R_7 significa hidrógeno, alquilo o un anillo carbocíclico o heterocíclico aromáticos, mono- o binucleares, y
 - Me significa un átomo de un metal de transición bivalente o bien cinc.

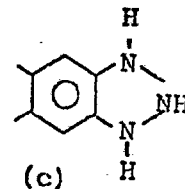
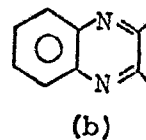
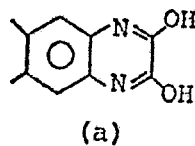
La estructura básica de fórmula I puede estar sustituida en cualquiera de los núcleos aromáticos, y tales núcleos pueden estar fusionados con ulteriores núcleos; sin embargo, los sustituyentes

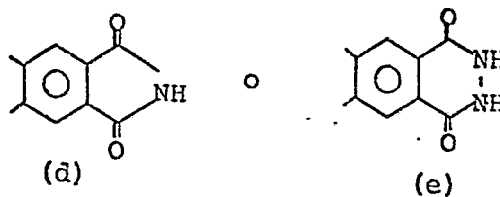
deberían seleccionarse de modo que no perjudiquen las propiedades pigmentarias de los compuestos. Sustituyentes apropiados se indican más adelante. Los compuestos pueden llevar asimismo un grupo carboxi como uno de los sustituyentes antes mencionados. Cualquier radical o mitad alquilo presente en la estructura básica de fórmula I contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Como compuestos representativos de los compuestos preparados de acuerdo con la invención pueden darse los de fórmula Ia,

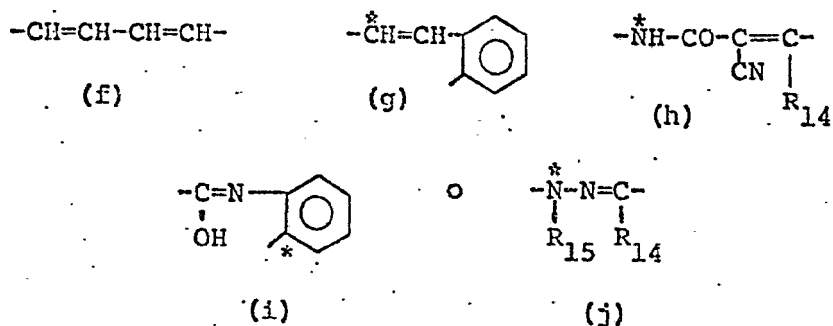


en la que R_9 significa hidrógeno o metilo,
 R_{10} significa alquilo C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 o $-NHR_{13}$,
 R_{11} significa 1,2-fenileno, sin sustituir o sustituido tal como se indica más adelante, 1,2-, 2,3- o 1,8-naftileno, 9,10-fenantrileno, 5,6-acenaftenileno o un radical de fórmula (a), (b), (c), (d) o (e),





R₁₂ significa un radical de fórmula (f), (g), (h),
(i) o (j),



en donde el átomo que lleva un asterisco está
enlazado con el átomo de carbono adyacente al
oxígeno en la fórmula Ia, y los radicales (f)
y (g) son sin sustituir o están sustituidos tal
como se indica más adelante,

R₁₃ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, naftilo,
benzimidazoloni-5 o fenilo, o benzimidazoloni-
lo-5 o fenilo sustituidos por un máximo de tres
sustituyentes que se seleccionan entre metilo
(hasta tres de éste), cloro, bromo, nitro y

alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de éstos), alquil- C_1-C_2 -
carbonilamino, fenilcarbonilamino y fenilamino-
carbonilo (hasta uno de éstos), siendo que los
dos radicales últimamente indicados son sin sus-
tituir o están sustituidos según se describe más
adelante,

R_{14} significa metilo o fenilo,

R_{15} significa hidrógeno, metilo o fenilo, y

Me_1 significa níquel, cobre, cinc o cobalto,

cualquier fenileno sustituido, representado por R_{11} , cualquier fenil-
carbonilamino o fenilaminocarbonilo en R_{13} , y cualquier radical sus-
tituido (f) o (g) representado por R_{12} , están sustituidos por un
máximo de dos sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo, metilo
y alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de éstos), ciano, hidroxilo, alcoxi- C_1-C_2 -
carbonilo, aminocarbonilo, alquil- C_1-C_2 -aminocarbonilo, dialquil- C_1-C_2 -
aminocarbonilo, carboxilo, fenilo y fenoxi (hasta uno de éstos).

En los compuestos de fórmula Ia, el símbolo R_9 significa
preferiblemente hidrógeno. Cualquier radical alquilo C_1-C_2 represen-
tado por R_{10} significa preferiblemente metilo. R_{13} significa pre-
feriblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_2 o bien benzimidazonilo-5 o
fenilo en caso dado sustituidos, prefiriéndose que cualquier radical
benzimidazonilo-5 sea sin sustituir y cualquier fenilo representa-
do por R_{13} sea preferiblemente sin sustituir o esté sustituido por
un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre metilo (hasta
tres), cloro, bromo, nitro y alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de este grupo)

y alquil-C₁-C₂-carbonilamino, fenilcarbonilamino y fenilaminocarbonilo (hasta uno de éste grupo), cualquier grupo fenilo presente en el fenilcarbonilamino y en el fenilaminocarbonilo es sin sustituir o está sustituido por un máximo de dos sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo y alcoxi C₁-C₂. R₁₀ significa preferiblemente benzimidazoloni-5-amino sin sustituir o preferiblemente fenilamino en el que el fenilo es sin sustituir o está sustituido según indicado más arriba. En particular, R₁₀ significa fenilamino sin sustituir o fenilamino sustituido por uno o dos grupos metoxi y/o por un grupo metilo o por un átomo de cloro. R₁₁ significa preferiblemente un radical 1,2-fenileno sin sustituir o sustituido por un máximo de dos sustituyentes tales como los definidos más arriba, un radical de fórmula (a), definida más arriba, o un radical de fórmula (c), definida más arriba, siendo que cualquier 1,2-fenileno es preferiblemente sin sustituir o está mono-sustituido por cloro, bromo, metilo, metoxi o por nitro, prefiriéndose más aún que dicho 1,2-fenileno sea sin sustituir o esté mono-sustituido por cloro, metilo o metoxi.

Cuando R₁₂ significa un radical de fórmula (f) en caso dado sustituido, éste es preferiblemente sin sustituir o está sustituido por uno o dos sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo y metoxi (hasta un máximo de dos de éstos) o por nitro (hasta uno de éste). Se prefiere más aún que dicho radical quede sin sustituir.

Cuando R₁₂ significa un radical de fórmula (g) en caso dado sustituido, éste corresponde preferiblemente a la fórmula (g'),



en donde R_{20} significa hidrógeno o carboxi, y

R_{21} significa hidrógeno, cloro, bromo o nitro, preferiblemente hidrógeno.

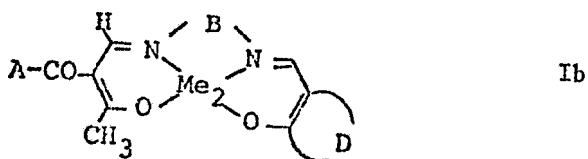
Cuando R_{12} significa un radical de fórmula (h), el sustituyente R_{14} presente en dicho radical es preferiblemente metilo.

Cuando R_{12} significa un radical de fórmula (j), el sustituyente R_{14} en dicho radical es preferiblemente metilo y el sustituyente R_{15} es preferiblemente fenilo.

De los radicales de (f) a (j) representados por R_{12} se prefieren en particular los radicales (f), (g), (h) e (i), y en especial los radicales (g), (h) e (i).

En los compuestos de fórmula Ia, el símbolo Me significa preferiblemente níquel o cobre, en particular níquel.

Como clase preferida de los compuestos de fórmula Ia pueden citarse los compuestos de fórmula Ib,

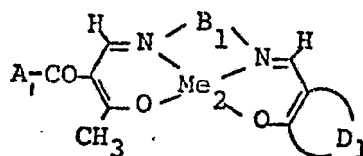


- en la que
- A significa metilo, alcoxi C_1-C_2 , $-NH_2$, alquil- C_1-C_2 -amino, benzimidazonil-5-amino o fenil-amino, siendo dicho fenilamino sin sustituir o estando sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre metilo (hasta tres de éste), cloro, bromo, nitro y alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de éstos), alquil- C_1-C_2 -carbonilamino, fenilcarbonilamino y fenilaminocarbonilo (hasta uno de éstos); los radicales fenilo presentes en dichos grupos fenilcarbonilamino y fenilaminocarbonilo son sin sustituir o están sustituidos por un máximo de dos sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo y alcoxi C_1-C_2 ,
 - B significa 2,3-dihidroxiquinoxalínileno-6,7, benzimidazonileno-5,6 o 1,2-fenileno sin sustituir, o 1,2-fenileno sustituido por un máximo de dos sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo, metilo y alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de éstos), ciano, hidroxí, nitro, alcoxi- C_1-C_2 -carbonilo, aminocarbonilo y carboxi (hasta uno de éstos),
 - D significa un radical (f), según definido más arriba, sin sustituir o sustituido por un máximo de dos sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo y metoxi (hasta dos de éstos), y nitro (hasta uno de éste); un radical de fórmula (i),

según definido más arriba, un radical de fórmula (g'), según definido más arriba, un radical de fórmula (h), en el que R_{14} significa metilo, o bien un radical de fórmula (j), en el que R_{14} significa metilo y R_{15} significa fenilo, y

Me_2 significa níquel o cobre.

Otra clase preferida de los compuestos son los compuestos que corresponden a la fórmula Ic,



en la que A_1 significa benzimidazoloni-5-amino sin sustituir, fenilamino sin sustituir o fenilamino sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre metilo (hasta tres de éste), cloro, bromo, nitro, alcoxi C_1-C_2 (hasta dos de éstos), alquil- C_1-C_2 -carbonilamino, fenilcarbonilamino y fenilaminocarbonilo (hasta uno de éstos), siendo que cualquier mitad fenilo presente en el fenilcarbonilamino y en el fenilaminocarbonilo es sin sustituir o está sustituida por un máximo

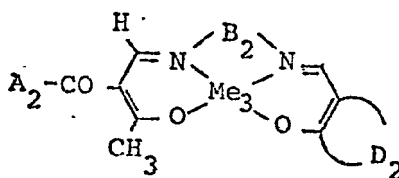
de dos sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo y alcoxi C_1-C_2 ,

B_1 significa benzimidazonileno-5,6 sin sustituir, o 1,2-fenileno sin sustituir o mono-sustituido por cloro, bromo, metilo, metoxi o nitro,

D_1 significa un radical (f) sin sustituir, según definido más arriba, un radical (g') según definido más arriba, en el que R_{21} significa hidrógeno, un radical (h), según definido más arriba, en el que R_{14} significa metilo, o bien un radical (i), según definido más arriba, y

Me_2 es tal como definida más arriba.

Como ulterior clase preferida de los compuestos pueden darse los compuestos de fórmula Id,



Id

en la que A_2 significa fenilamino sin sustituir o sustituido por uno o dos grupos metoxi y/o por un átomo de cloro o un grupo metilo,

B_2 significa benzimidazonileno-5,6 sin sustituir,

o 1,2-fenileno sin sustituir o mono-sustituido por cloro, metilo o metoxi,

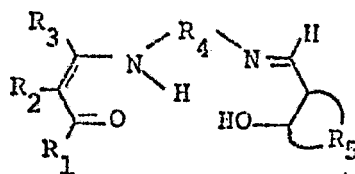
D_2 significa un radical (g'), según definido más arriba, en el que R_{21} es hidrógeno, un radical (h), según definido más arriba, en el que R_{14} es metilo, o un radical (i), según definido más arriba, y

Me_3 significa níquel.

Si, en la fórmula Id, el símbolo A_2 significa fenilamino sustituido por dos grupos metoxi, éstos se hallan preferiblemente en las posiciones 2 y 5 del ciclo fenilo. Cualquier sustituyente metoxi solo se halla preferiblemente en la posición 2 de dicho ciclo.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de colorantes de pigmento, que tienen la estructura básica de fórmula I, según definida más arriba, caracterizándose dicho procedimiento porque

a) se metaliza un compuesto que tiene la estructura básica de fórmula II,



II

en la que R_1 y R_5 son tales como definidas más arriba, mediante reacción con una sal de un metal de transición bivalente o una sal de cinc, o

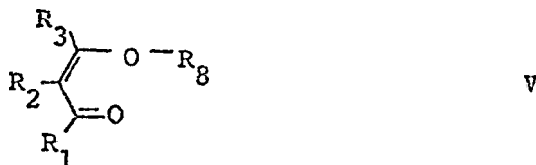
b) se condensa una diamina de fórmula III,



en la que R_4 es tal como definida más arriba, con un orto-hidroxialdehído de fórmula IV,

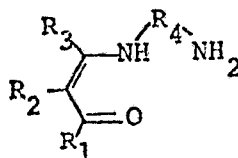


en la que R_5 es tal como definida más arriba, y con un compuesto de fórmula V,



en la que R_1 a R_3 son tales como definidas más arriba, y R_8 significa alquilo (preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono) o hidrógeno, en presencia de una sal de un metal de transición bivalente o de una sal de cinc, o

- c) se condensa un orto-hidroxialdehído de fórmula IV, con un compuesto de fórmula VI,



en la que R_1 a R_4 son tales como definidas más arriba, en presencia de una sal de un metal de transición bivalente o de una sal de cinc.

Entre las sales de metal de transición y las sales de cinc empleadas en los procedimientos a), b) y c) arriba indicados, se prefieren las sales hidrosolubles, por ejemplo los cloruros, sulfatos, nitratos, formiatos y acetatos, en particular los acetatos.

La reacción de metalización en el procedimiento a) puede llevarse a cabo de manera habitual, por ejemplo con un compuesto de fórmula II disuelto en un disolvente, por ejemplo en N,N-dimetilformamida, o en forma de suspensión. Los compuestos de fórmula II tienen una solubilidad reducida en agua, en alcoholes, en cetonas y en hidrocarburos.

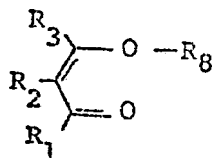
La reacción de condensación en los procedimientos b) y c) se realiza convenientemente de manera habitual. Conviene efectuar la condensación en un disolvente inerte, por ejemplo en agua, un alcohol, glicol o en un éter glicólico que contiene hasta 4 átomos de carbono, o en dimetilformamida. La temperatura apropiada es entre 20° y 150°C,

preferiblemente entre 40° y 100°C.

Los productos resultantes pueden aislarse y purificarse de manera convencional; el aislamiento se efectúa convenientemente mediante precipitación desde medios de reacción en los que los productos mismos son insolubles. Al utilizar como medio de reacción dimetilformamida, la precipitación se efectúa convenientemente mediante la adición de agua al medio caliente hasta que la solución se vuelve turbia, y luego se procede al enfriamiento y a la filtración.

Los compuestos de fórmula II son nuevos y forman un ulterior aspecto de la presente invención. Dichos compuestos pueden obtenerse empleando el procedimiento b) o c) arriba indicado, en ausencia de la sal de metal de transición o de cinc.

Los compuestos de fórmula VI también son nuevos y, por lo tanto, también forman parte de la presente invención. Dichos compuestos pueden producirse mediante condensación de un compuesto de fórmula III, definida más arriba, con un compuesto de fórmula VII,



VII

en la que R_1 a R_3 y R_8 son tales como definidas más arriba.

Los procedimientos arriba indicados para la producción de los compuestos II y VI se realizan ventajosamente en las mismas con-

diciones que las indicadas en los procedimientos b) y c).

Los pigmentos de fórmula I son apropiados para la pigmentación de plásticos o de resinas sintéticas en la masa, (por ejemplo polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo y cueros sintéticos), en presencia o en ausencia de disolventes. Pueden utilizarse asimismo como pigmentos en pinturas, a base de aceite o de agua, en barnices, para el teñido en la masa de viscosa o de acetato de celulosa, y para la pigmentación de caucho. Los pigmentos de fórmula I pueden emplearse asimismo en tintas de imprenta, y también para la coloración de papel en la masa, para el recubrimiento de textiles, y para la estampación con pigmentos.

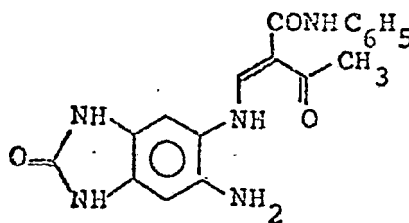
Las tinturas obtenidas poseen notables solidez al calor, a la luz, a la intemperie, a la migración y a los disolventes, y tienen una buena intensidad de color. Los compuestos tienen buenas propiedades de aplicación, por ejemplo resistencia a la floculación y a la cristalización y buen poder de dispersión y de cobertura.

Las propiedades pigmentarias pueden mejorarse ulteriormente si se tratan los pigmentos en bruto en disolventes orgánicos, a temperaturas elevadas, por ejemplo entre 110° y 200°C. Como disolventes orgánicos (en los que los pigmentos mismos quedan sin disolver) entran en consideración, por ejemplo, los clorobencenos (mezclas), nitrobenzeno, dimetilformamida, ácido acético glacial, etileno-glicol, o quinolina.

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

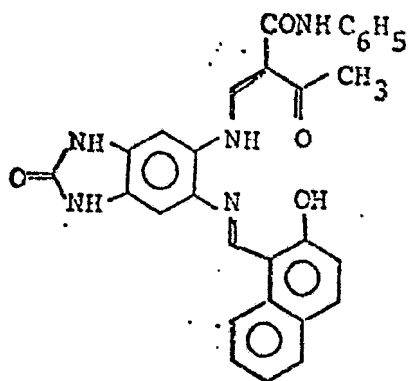
E J E M P L O 1

Se suspenden 24,6 partes de 5,6-diaminobenzimidazolona en 190 partes de metanol hirviente. A esta mezcla se añaden lentamente, con agitación, 35 partes de α -etoximetileno-acetoacetanilida, disueltas en 240 partes de metanol caliente. La suspensión se hierve al reflujo durante 6 horas, luego se enfría, y el residuo se separa por filtración y se lava con etanol. Después de secar en vacío a 70°, se obtiene un producto amarillo que corresponde a la fórmula



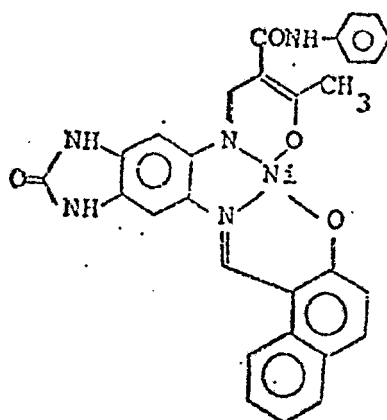
con un buen rendimiento.

Se disuelven, a 90°, 17,6 partes del citado producto en 140 partes de N,N-dimetilformamida. Luego se añade lentamente una solución de 8,6 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído en 50 partes de N,N-dimetilformamida, y la mezcla se calienta a 130° por espacio de 3 horas y con agitación; a continuación se enfría a 5°, y el precipitado obtenido se separa por filtración, se lava con N,N-dimetilformamida y con etanol y se seca en vacío a 70°. El producto amarillo de fórmula



tiene un punto de fusión de 297° a 298° con descomposición.

Se calientan a 130° 7,6 partes del producto arriba citado en 75 partes de N,N-dimetilformamida. Luego se añaden por gotas, agitando, 4 partes de acetato de níquel tetrahidratado en 85 partes de N,N-dimetilformamida; luego se calienta a 130° y la suspensión se agita por espacio de 4 horas a 130° - 140°. Después del enfriamiento, la mezcla se separa por filtración y se lava, primero con N,N-dimetilformamida y luego con etanol hasta que el filtrado de etanol quede incoloro. Después de secar en vacío a 70°, se obtiene un pigmento rojo de fórmula



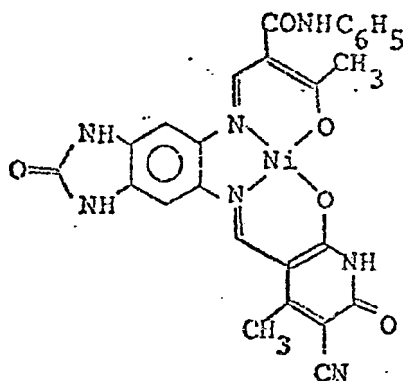
que, aplicado en barnices y en PVC, proporciona tinturas en un matiz rojo con buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 2

Se procede según descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar del acetato de níquel tetrahidratado se utilizan 3,2 partes de acetato de cobre monohidratado; se obtiene un complejo de cobre de color pardo que tiene una estructura análoga.

E J E M P L O 3

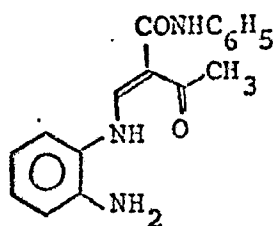
Se procede según descrito en el Ejemplo 1, pero sustituyendo el 2-hidroxi-1-naftaldehído por una cantidad equimolar de 3-ciano-2,6-dihidroxi-5-formil-4-metil-piridina; se obtiene un producto que corresponde a la fórmula



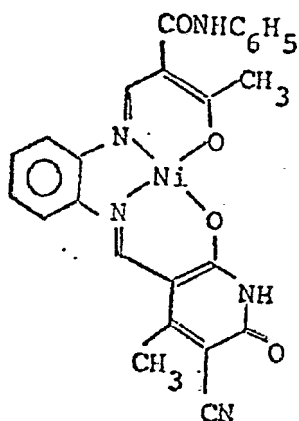
Aplicado a barnices y a PVC, el producto proporciona tinturas sólidas en un matiz pardo rojizo.

E J E M P L O 4

Procediendo según descrito en el Ejemplo 1, pero sustituyendo la 5,6-diaminobenzimidazolona por 16,2 partes de orto-fenileno-diamina, se obtiene un producto intermedio que corresponde a la fórmula



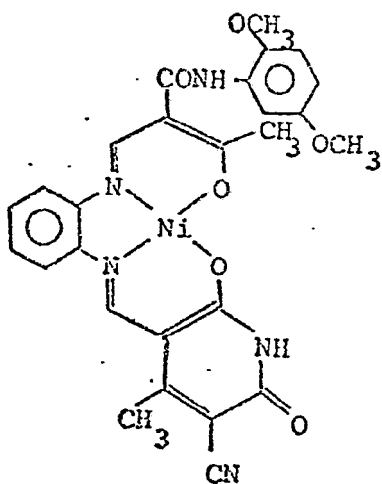
8,9 partes de dicho producto intermedio se disuelven con calentamiento en 640 partes de etanol. Luego se añade lentamente una suspensión de 5,3 partes de 3-ciano-2,6-dihidroxi-5-formil-4-metil-piridina en 200 partes de etanol y la mezcla se lleva a ebullición. Después de agitar al reflujo durante 30 minutos, se añaden lentamente 7,5 partes de acetato de níquel tetrahidratado en 280 partes de etanol. La mezcla de reacción se agita bajo reflujo durante otras 6 horas, luego se enfría, se filtra con succión y se lava con etanol. Después de secar en vacío a 70°, se obtiene un pigmento amarillo anaranjado que corresponde a la fórmula



Aplicado en barnices y en PVC, se obtienen tinturas con buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 5

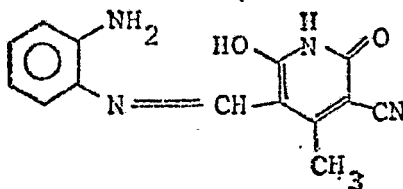
Siguiendo el Ejemplo 4, pero sustituyendo la α -etoximetileno-acetoacetanilida por 2,5-dimetoxi- α -etoximetileno-acetoacetanilida, se obtiene un pigmento amarillo que corresponde a la fórmula



Aplicado en barnices y en PVC, el pigmento proporciona tinturas con buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 6

Una solución de 35,6 partes de 3-ciano-2,6-dihidroxi-5-formil-4-metilpiridina en 145 partes de dimetilformamida se añade lentamente a una solución de 21,6 partes de orto-fenileno-diamina en 140 partes de dimetilformamida. La mezcla se agita durante 3 horas a la temperatura de ebullición, luego se la enfría y el precipitado se separa por filtración, se lava con etanol y se seca en vacío a 80°. El producto resultante de fórmula



tiene un punto de fusión de 271° - 274° con descomposición.

A una suspensión de 13,4 partes del citado producto en 95 partes de dimetilformamida se añade lentamente, a 100°, una solución de 11,7 partes de α -etoximetileno-acetoacetanilida en 40 partes de dimetilformamida. La mezcla se calienta a 100°, se la agita a esta temperatura durante 30 minutos y luego se le añade lentamente una solución de 12,5 partes de acetato de níquel tetrahidratado en 115 partes de dimetilformamida. Después de agitar la mezcla de reacción a 120° durante 3 horas, se la enfría, y el precipitado se separa por

filtración, se lava con etanol y se seca. Se obtiene un producto idéntico al producto que figura en el Ejemplo 4.

EJEMPLO DE APLICACION

0,5 parte del pigmento que figura en el Ejemplo 1 y 5 partes de un pigmento de dióxido de titanio se añaden a una mezcla que consta de

63 partes de una emulsión de cloruro de polivinilo,

32 partes de dioctil-ftalato,

3 partes de un suavizante de epoxi, comercial,



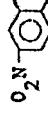
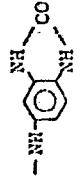

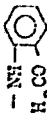


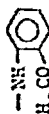
1,5 parte de un estabilizador comercial (complejo de bario-cadmio),

0,5 parte de un quelador comercial



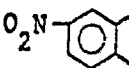
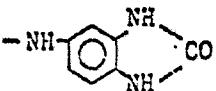

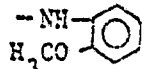


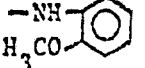
y el conjunto se mezcla homogéneamente. Con el fin de conseguir una máxima distribución del pigmento, se moltura la mezcla en un molino de rodillos de fricción durante 8 minutos a 160° (dejando rodar el uno de los rodillos a 20 r.p.m., y el otro a 25 r.p.m.). Seguidamente se extrusiona la mezcla a una película de 0,3 mm de espesor. La película está pigmentada en un matiz rojo. La tintura obtenida posee buenas solídeces a la luz y a la migración, y resistencia al calor.

En la Tabla siguiente, se indican otros pigmentos de fórmula Ia que pueden prepararse mediante procedimientos análogos a los descritos en los Ejemplos de 1 a 6. En todos los Ejemplos, R₉ significa hidrógeno, con excepción del Ejemplo 50 en donde R₉ significa metilo.



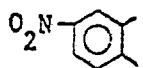
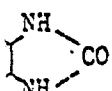



T A B L A

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Nº 1	Matiz en PVC
7	-NHC ₆ H ₅		[#] -CH=CH- 	N1	anaranjado.
8	do.		do.	do.	do.
9			do.	do.	amarillo rojizo
10		do.	do.	do.	anaranjado
11	do.	do.	-CH=CH-CH=CH-	do.	amarillo rojizo.
12	-NHC ₆ H ₅	do.	[#] -C = CH-  COOH	do.	anaranjado
13	do.	do.	-C = N-  OH	do.	amarillo
14		do.	do.	do.	amarillo rojizo

T A B L A

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
7	-NHC ₆ H ₅		*CH=CH- 
8	do.		do.
9			do.
10		do.	do.
11	do.	do.	-CH=CH-CH=CH-
12	-NHC ₆ H ₅	do.	* -C = CH-  COOH
13	do.	do.	-C = N-  OH
14		do.	do.


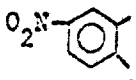
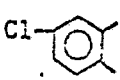
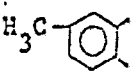
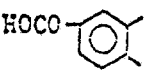

T A B L A

No	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
5		* -CH=CH- 	Ni	anaranjado.
		do.	do.	do.
		do.	do.	amarillo rojizo
)	do.	do.	do.	anaranjado
	do.	-CH=CH-CH=CH-	do.	amarillo rojizo.
	do.	* -C = CH-  COOH	do	anaranjado
	do.	-C = N-  OH *	do.	amarillo
)	do.	do.	do.	amarillo rojizo



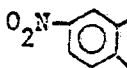
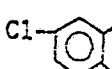
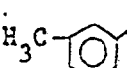
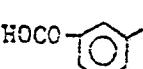


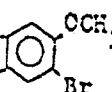
T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC..
15			$\begin{matrix} \text{N} & \text{N} & \text{C} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ni	pardo amarillo
16	-NH-C ₆ H ₅	do.	do.	do.	do.
17	do.	do.	$\begin{matrix} \text{N} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{CO} - \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CN} \end{matrix}$	Cu	do.
18	do.		do.	Ni	anaranjado
19	do.		do.	do.	do.
20	do.		do.	do.	amarillo rojizo,
21	do.		do.	do.	anaranjado
22			do.	do.	amarillo
23		do.	do.	do.	amarillo rojizo

T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
15	$\begin{array}{c} \text{---NH---} \\ \\ \text{H}_3\text{CO---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$		$\begin{array}{c} \text{---N}^+ \text{---} \text{N} = \text{C} \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
16	$\text{---NH---C}_6\text{H}_5$	do.	do.
17	do.	do.	$\begin{array}{c} \text{---C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}^+ \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CN} \end{array}$
18	do.		do.
19	do.		do.
20	do.		do.
21	do.		do.
22	$\begin{array}{c} \text{---NH---} \\ \\ \text{H}_3\text{CO---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$		do.
23	$\begin{array}{c} \text{---NH---} \\ \\ \text{H}_3\text{CO---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)(\text{Br})$	do.	do.

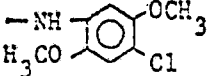


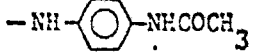
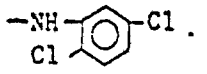
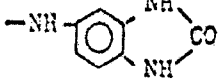

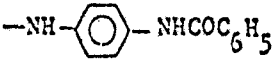
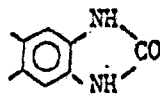
T A B L A (continuación)

R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC----
$\begin{array}{c} \text{---NH} \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ 		$\begin{array}{c} \text{*} \\ \text{---N} \text{---} \text{N} = \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Ni	pardo amarillo
$\text{---NHC}_6\text{H}_5$	do.	do.	do.	do.
do.	do.	$\begin{array}{c} \text{---C} = \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH} \text{---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CN} \end{array}$	Cu	do.
do.		do.	Ni	anaranjado
do.		do.	do.	do.
do.		do.	do.	amarillo rojizo
do.		do.	do.	anaranjado
$\begin{array}{c} \text{---NH} \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ 		do.	do.	amarillo
$\begin{array}{c} \text{---NH} \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ 	do.	do.	do.	amarillo rojizo


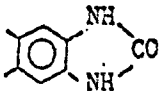
T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
24			$\begin{matrix} \text{---C---} & \text{---C---} & \text{---CO---} & \text{---NH---} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CN} & & \end{matrix}$	Ni	amarillo rojizo
25		do.	do.	do.	do.
26		do.	do.	do.	do.
27		do.	do.	do.	do.
28		do.	do.	do.	do.
29		do.	do.	do.	do.
30		do.	do.	do.	do.
31	---CH_3		do.	do.	do.
32	---OCH_3	do.	do.	do.	do.
33	$\text{---OC}_2\text{H}_5$	do.	do.	do.	do.
34	---NH_2	do.	do.	do.	do.

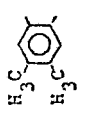
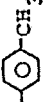
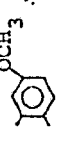
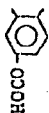




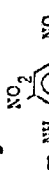
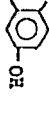
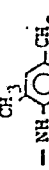

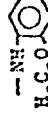

T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
24			$\begin{array}{c} \text{-C} = \text{C} \text{-CO-N} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CN} \end{array}$
25		do.	do.
26		do.	do.
27		do.	do.
28		do.	do.
29		do.	do.
30		do.	do.
31	-CH ₃		do.
32	-OCH ₃	do.	do.
33	-OC ₂ H ₅	do.	do.
34	-NH ₂	do.	do.

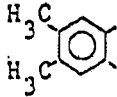
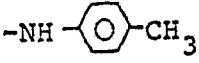
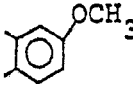
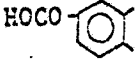
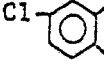


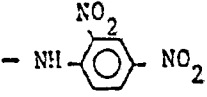
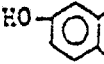
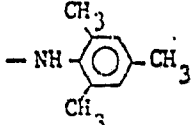
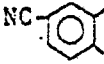
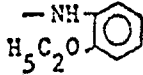
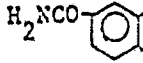
T A B L A (continuación)

R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
<chem>COC1=CC=C(Cl)C=C1N</chem>		$\begin{array}{c} -C = C - CO - NH - \\ \quad \\ CH_3 \quad CN \end{array}$	Ni	amarillo rojizo
<chem>ClC1=CC=CC=C1N</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>CC(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>ClC1=CC=C(Cl)C=C1N</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>O=C1NC(=O)C=C1N</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>CC(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>CC(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>CC</chem>		do.	do.	do.
<chem>COC</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>CCOC</chem>	do.	do.	do.	do.
<chem>N</chem>	do.	do.	do.	do.

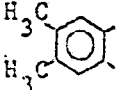

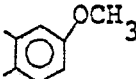
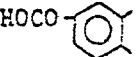





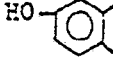
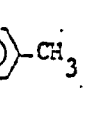
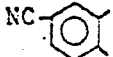

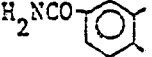
T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
35	-NHC ₆ H ₅		$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C} - \text{CO} - \text{NH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ni	amarillo rojizo.
36	-NH- 		do.	do.	do.
37	-NHC ₆ H ₅		*-CH=CH- 	do.	anaranjado
38	do.		do.	do.	do.
39	-NH- 		do.	do.	rojo
40	-NH- 		$\begin{matrix} \text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \\ \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	do	amarillo rojizo.
41	-NH- 		$\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \\ \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	do	do.
42	-NH- 		$\begin{matrix} \text{C} - \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{matrix}$	do.	do.

T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
35	-NHC ₆ H ₅		$\begin{array}{c} -C = C - CO - NH - \\ \quad \\ CH_3 \quad CN \end{array}$
36			do.
37	-NHC ₆ H ₅		$* -CH=CH - \text{C}_6\text{H}_4$
38	do.		do.
39			do.
40			$\begin{array}{c} -C = C - CH=CH- \\ \\ OCH_3 \end{array}$
41			$\begin{array}{c} -CH=CH-CH=CH- \\ \\ NO_2 \end{array}$
42			$\begin{array}{c} * -C-CH-C-CH- \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{array}$

T A B L A (continuación)

R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en FVC
NHC ₆ H ₅		$\begin{array}{c} -C = C - CO - NH - \\ \quad \\ CH_3 \quad CN \end{array}$	Ni	amarillo rojizo.
NH-  -CH ₃		do.	do.	do.
NHC ₆ H ₅		$*CH=CH-$ 	do.	anaranjado
do.		do.	do.	do.
NH-  -OCH ₃		do.	do.	rojo
NH-  -NO ₂		$\begin{array}{c} -C = C - CH = CH - \\ \\ OCH_3 \end{array}$	do.	amarillo-rojizo.
NH-  -CH ₃		$\begin{array}{c} *CH=CH-CH=CH- \\ \\ NO_2 \end{array}$	do.	do.
NH-  -Cl		$\begin{array}{c} *C=CH-C=CH- \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{array}$	do.	do.

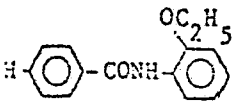
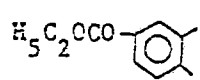
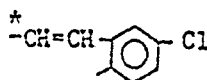
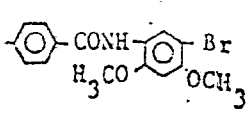
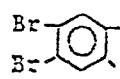
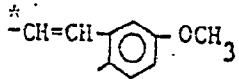
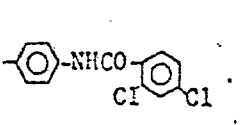
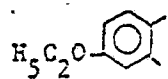
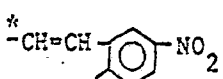
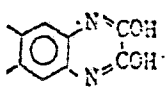
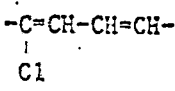
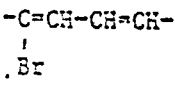

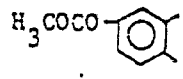
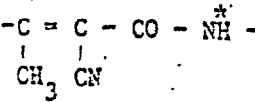
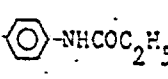
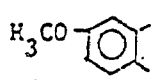
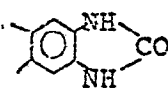
T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
43	$\text{--NH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--CONH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OCO--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	$\text{*--CH=CH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--Cl}$	Ni	amarillo rojizo
44	$\text{--NH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--CCNH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--CO--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--OCH}_3$	$\text{Br--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--Br}$	$\text{*--CH=CH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--OCH}_3$	do.	do.
45	$\text{--NH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--NHCO--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--Cl}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	$\text{*--CH=CH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--NO}_2$	do.	do.
46	--NHCH_3	$\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}^+\text{CCH} \text{N}^+\text{CCH}$	--C=CH--CH=CH-- Cl	do.	do.
47	$\text{--NHCO}_2\text{H}_5$	do.	--C=CH--CH=CH-- Br	do.	do.
48	$\text{--NH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--Br}$	$\text{H}_3\text{COCO--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	--C=C--CO--NH-- CH ₃ CN	do.	do.
49	$\text{--NH--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{--NHCO}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CO--} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	do.	do.	do.
50	$\text{--NHCO}_2\text{H}_5$	$\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NHCO}$	do.	do.	do.

T A B L A (continuación)

Ej. No.	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
43	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4$	$^*\text{-CH=CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$
44	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{H}_3\text{CO})(\text{OCH}_3)$	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})$	$^*\text{-CH=CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC}$
45	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$^*\text{-CH=CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
46	$-\text{NHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{C}(\text{OH}))_2$	$-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ $ $ Cl
47	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	do.	$-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ $ $ Br
48	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2$	$\text{H}_3\text{COCO}-\text{C}_6\text{H}_4$	$-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{N}$ $ \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CN}$
49	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	do.
50	$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCO})_2$	do.

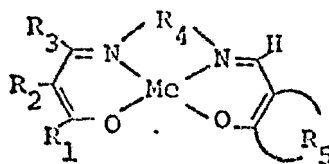
T A B L A (continuación)

R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	Me ₁	Matiz en PVC
			Ni	amarillo rojizo
			do.	do.
			do.	do.
<p>CH₃</p>			do.	do.
<p>$\frac{1}{2}$ C₂H₅</p>	<p>do.</p>		do.	do.
			do.	do.
		<p>do.</p>	do.	do.
<p>C₆H₅</p>		<p>do.</p>	do.	do.

En resumen la Patente de Invención que se solicita
debera recaer sobre las siguientes:

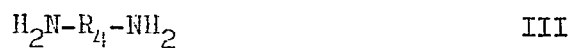
REIVINDICACIONES

1^a Un procedimiento para la producción de colorantes de pig-
mento que tienen la estructura básica de fórmula I,

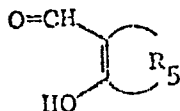


- en la que
- R₁ significa alquilo,
 - R₂ significa alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo o
-CONR₆R₇,
 - R₃ significa hidrógeno o alquilo,
 - R₄ significa un radical carbocíclico o heterocíclico
aromático bivalentes, enlazados a través de las
posiciones orto o pari,
 - R₅ junto con el grupo >C=C< , significa un anillo
carbocíclico o heterocíclico aromáticos,
 - R₆ significa hidrógeno o alquilo,
 - R₇ significa hidrógeno, alquilo o un anillo carbo-
cíclico o heterocíclico aromáticos, mono- o bi-
nucleares, y
 - Me significa un átomo de un metal de transición bi-

valente o bin cinc,
caracterizándose el procedimiento por condensar una diamina
de fórmula III,

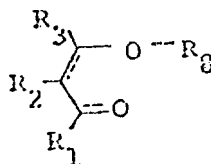


en la que R_4 es tal como definida más arriba,
con un orto-hidroxialdehído de fórmula IV,



IV

en la que R_5 es tal como definida más arriba,
y con un compuesto de fórmula V,



V

en la que R_1 a R_3 son tales como definidas más arriba y
 R_8 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbo
no, o hidrógeno,
en presencia o ausencia de una sal de un metal de transición
bivalente o de una sal de cinc, y si la condensación se rea-
liza en ausencia de metal, metalizar el producto de conden-

sación con un metal de transición bivalente o zinc, donde la condensación y la metalización tienen lugar en un disolvente inerte a temperaturas entre 20° y 150°C.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO CEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES DE PIGMENTO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p.

