

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 409**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

C09B 1/54 (2006.01)

C09B 1/467 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08163756 .3**

96 Fecha de presentación: **05.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2039728**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Mezcla de colorantes rojos**

30 Prioridad:
18.09.2007 DE 102007044743
09.05.2008 DE 102008023114

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Michaelis, Stephan;
Berneth, Horst y
Kuckert, Eberhard

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

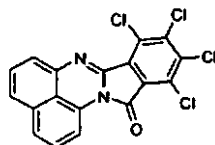
ES 2 384 409 T3

DESCRIPCIÓN

Mezcla de colorantes rojos

La invención se refiere a mezclas que contienen colorantes rojos especiales y colorantes naranja especiales, a las mezclas madre basadas en estos, así como a su uso para la coloración en masa de plásticos, los plásticos coloreados en sí, así como al uso y a las mezclas madre de colorantes rojos especiales.

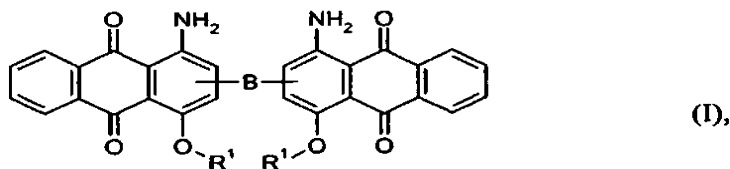
En los últimos años ha crecido notablemente la demanda de botellas de plástico de color marrón, especialmente botellas de PET. Hasta ahora para la coloración se utilizaba una mezcla de colorantes marrones que contiene como colorante rojo el C.I. Disolvente Rojo 135, la perinona de fórmula



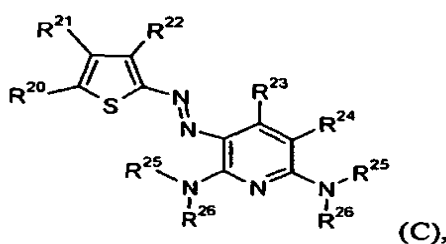
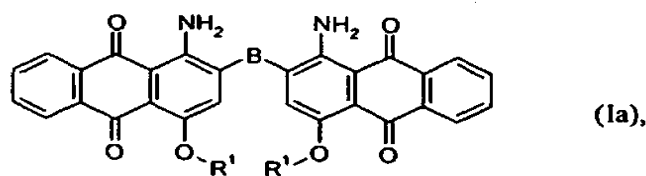
así como otro colorante amarillo y verde. Esta mezcla de colorantes ha establecido un tono marrón muy extendido. La desventaja colorista de este marrón consiste, por un lado, en los requisitos técnicos crecientes y, por otro lado, en la necesidad de utilizar sustitutos sin cloro. Además de una mayor resistencia frente a la luz, termoestabilidad e intensidad del color, así como una buena solubilidad en el plástico, también se exige resistencia frente a la sublimación y a la migración.

Por tanto, era objetivo de la presente invención encontrar un sustituto de color para el componente rojo de la mezcla marrón que proporcionase a la vez las propiedades técnicas de uso exigidas.

Se ha descubierto ahora una mezcla que contiene al menos un colorante rojo de fórmula (I) o



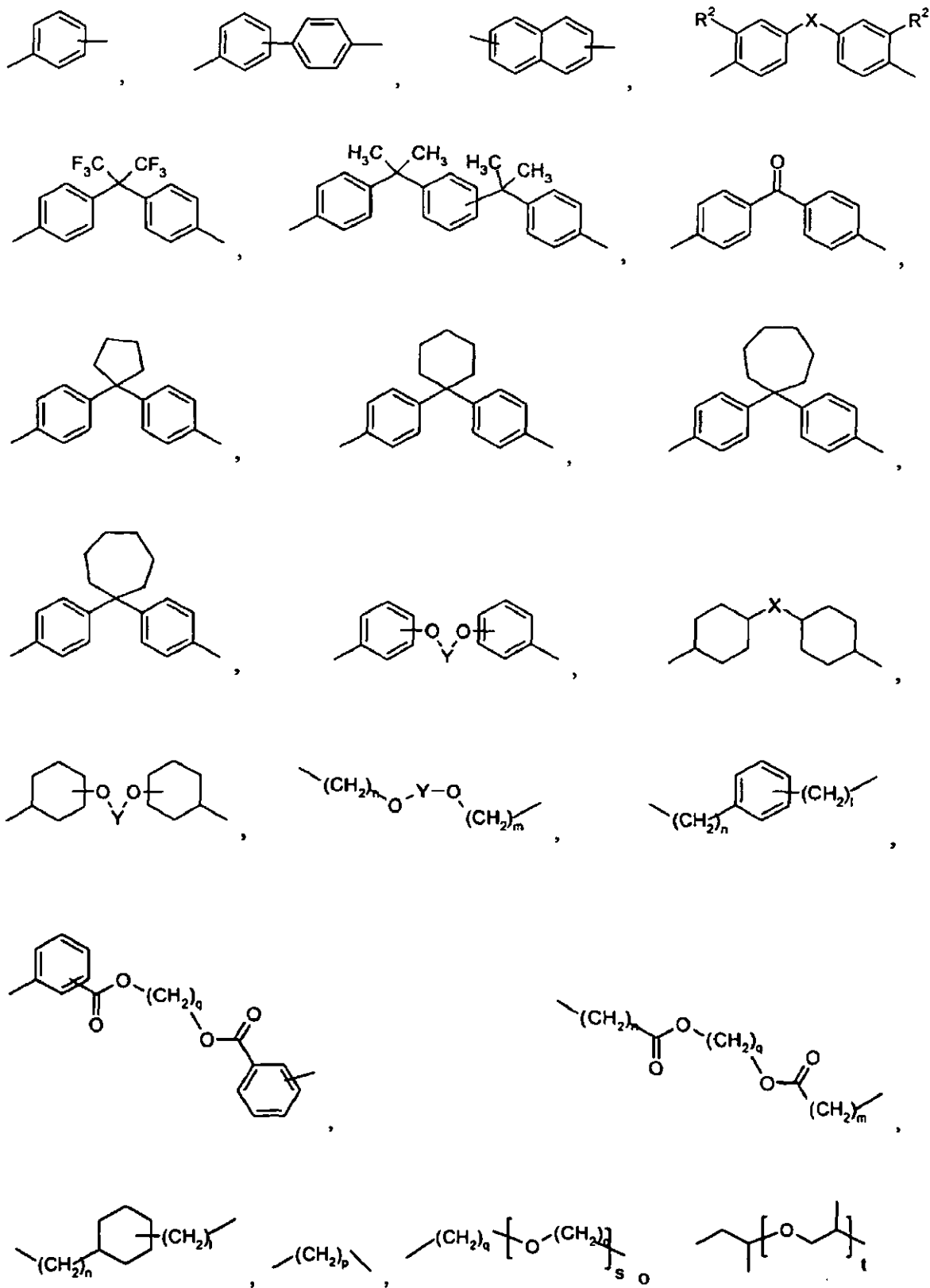
especialmente de Fórmula (Ia)



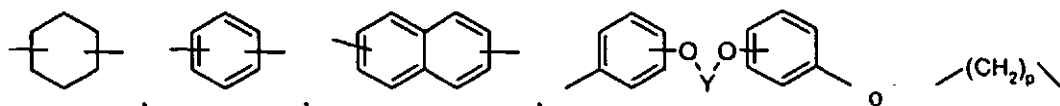
(C)

en la que

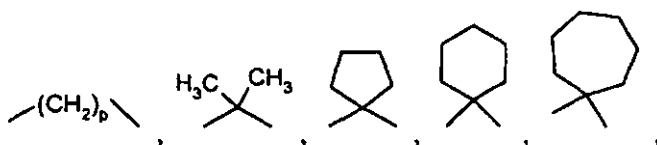
20 R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido,
 B representa un puente de fórmulas $-O-B^1-O$ o $CH_2-B^2-CH_2-$,
 B^1 representa un puente de fórmula



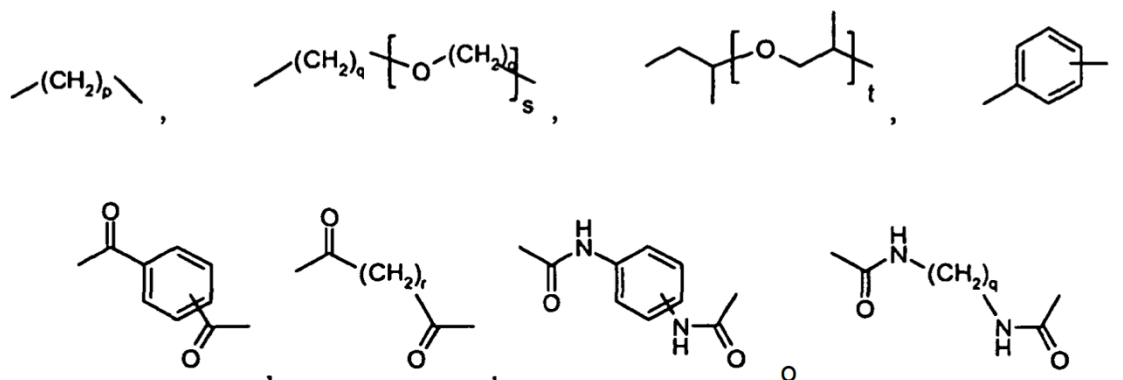
B² representa un puente de fórmula



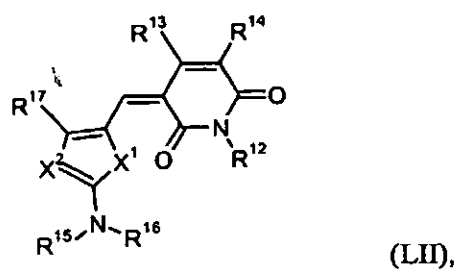
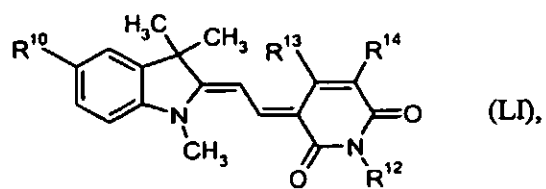
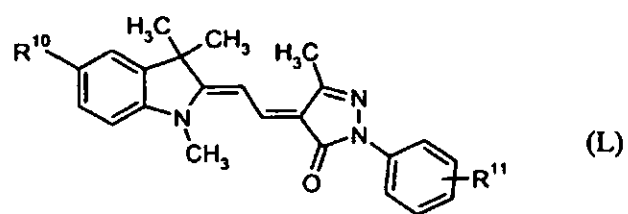
R^2 representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o flúor,
 X representa un puente de fórmula

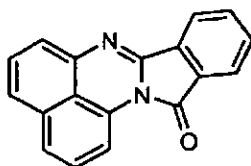


5 Y O, S, SO_2 o CO,
representa un puente de fórmula

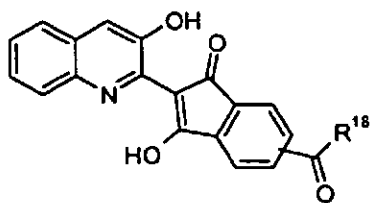


l representa un número entero de 0 a 8,
 m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
 q representa un número entero de 2 a 8 y
 s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4 y
 R^{20} y R^{22} representan independientemente entre sí ciano o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido,
 R^{21} representa hidrógeno o alquilo C_1-C_3 dado el caso sustituido,
 R^{23} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido,
 R^{24} representa ciano, alquilo C_1-C_8 sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido,
 R^{25} representa alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido, arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,
 R^{26} representa hidrógeno o independientemente de R^{25} tiene el significado de R^{25} o
 $NR^{25}R^{26}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,
y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV)

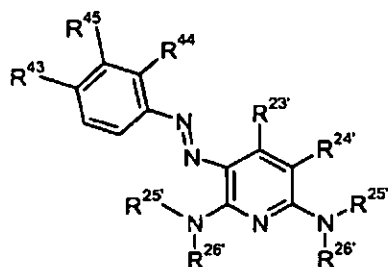




(LIII),



(LIV),



(LV),

en la que

R¹⁰

representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido, alquil C₁-C₈ sulfonilo dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido, nitro, ciano o flúor,

R¹¹

representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido, nitro, ciano o flúor,

R¹²

representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,

R¹³

representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido,

R¹⁴

representa ciano, alquil C₁-C₈ sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido,

X¹

representa O o S,

X²

representa N o C-CN,

R¹⁵ y R¹⁶

representan independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido o arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido o

NR¹⁵R¹⁶

representa pirrolidino, piperidino o morfolino,

R¹⁷

representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈,

R¹⁸

representa arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido,

R²³

representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o alcoxi C₁-C₈ carbonilo,

R²⁴

representa cianoalquil C₁-C₈ sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido,

R²⁵

representa alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido, arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido,

R²⁶

representa hidrógeno o independientemente de R²⁵ tiene el significado de R²⁵ o

NR²⁵R²⁶

representa pirrolidino, piperidino o morfolino,

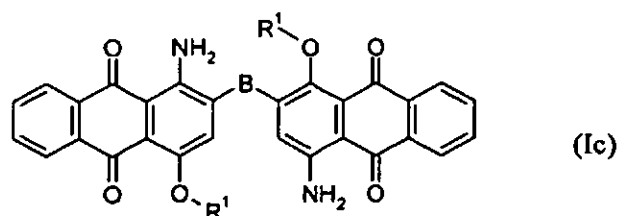
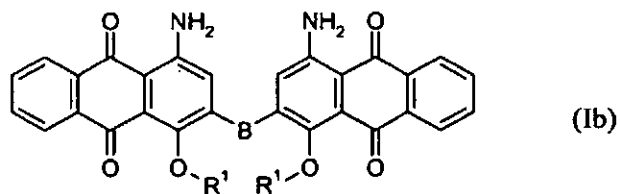
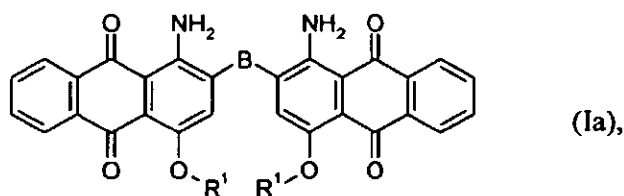
R⁴³ y R⁴⁴

representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido, especialmente alquilo C₁-C₄ sustituido con uno o varios flúor, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄ carbonilo y

R⁴⁵

representa hidrógeno, metilo, ciano, flúor o cloro.

Preferiblemente el compuesto de fórmula I tiene las fórmulas (Ia) a (Ic)



especialmente la Fórmula Ia.

En el caso de la estructura del naftaleno, los enlaces no determinados afectan preferiblemente a las posiciones 1,5-, 1,8-, 2,6- o 2,7-. En el caso de las estructuras benceno y ciclohexano, los enlaces no determinados afectan preferiblemente a las posiciones 1,2-, 1,3- o 1,4.

Por alquilo C₁-C₈ se entiende aquí y en lo sucesivo, alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, por ej., metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o 2-etilhexilo.

Por alquilo C₁-C₈sustituido se entiende alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, como se ha descrito anteriormente, que está sustituido con al menos uno de los restos flúor, ciano, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, acetoxi, propoxi, butoxi, alcoxi C₁-C₄ carbonilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, por ej., trifluorometilo, perfluorobutilo, 2-cloroetilo, cianmetilo, 2-cianetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-metoxycarboniletilo, ciclohexilmetilo,

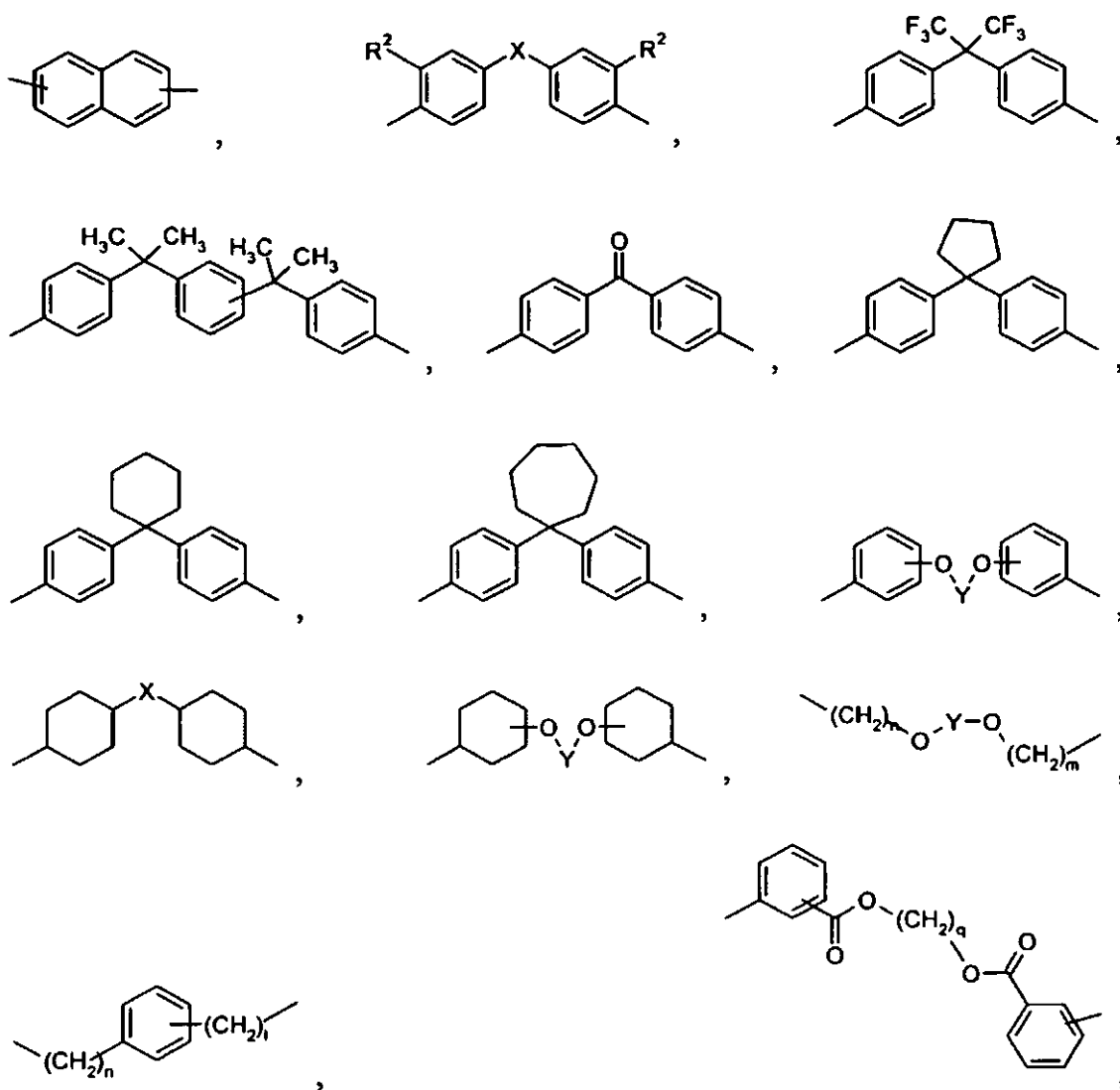
bencilo, fenetilo o fenilpropilo.

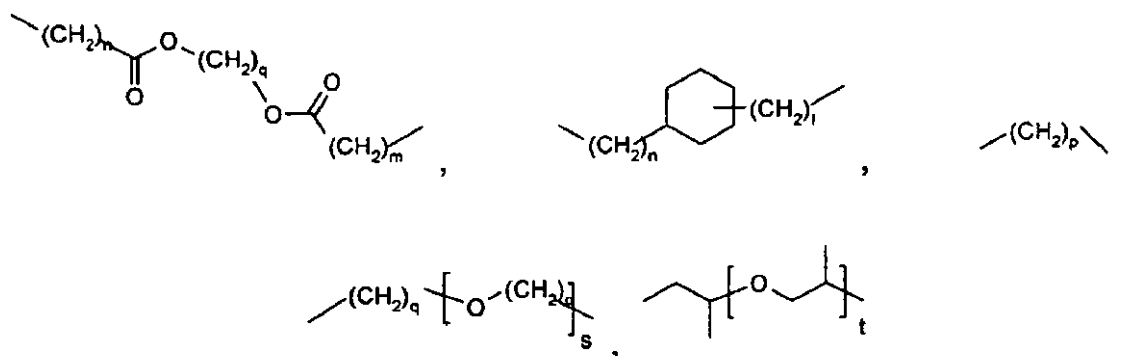
Aquí y en lo sucesivo, si no se indica otra cosa, por butilo se entiende siempre n-butilo, 2-butilo, iso-butilo o terc-butilo.

- 5 Por cicloalquilo C_3-C_8 se entiende aquí y en lo sucesivo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Por cicloalquilo C_3-C_8 sustituido se entiende, por ejemplo, metilciclohexilo. Preferiblemente, R^1 representa hidrógeno. Igualmente se prefiere que R^1 represente metilo.

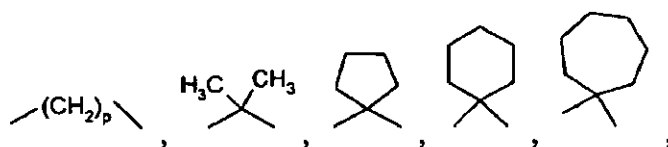
Compuestos preferidos de fórmula I son aquellos, en los que

B^1 representa un puente de fórmula

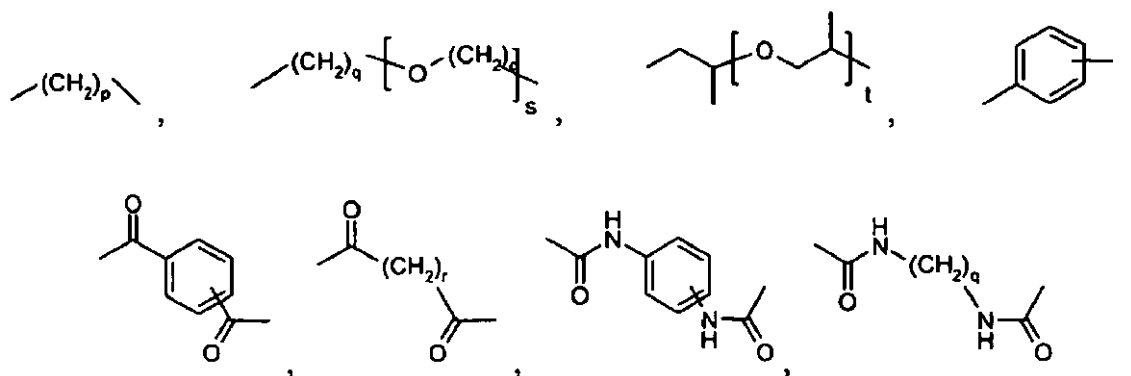




R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmulas

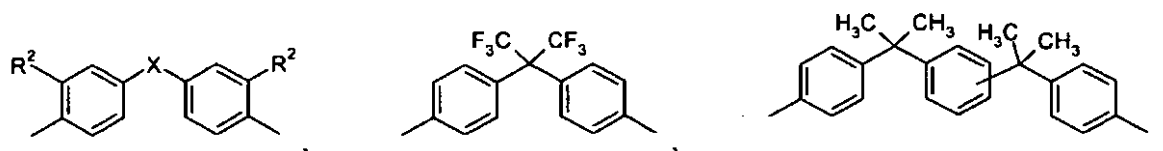


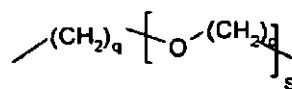
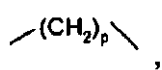
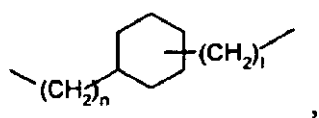
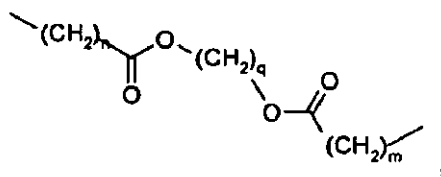
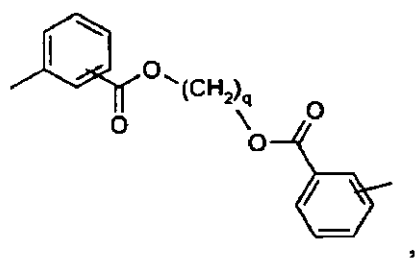
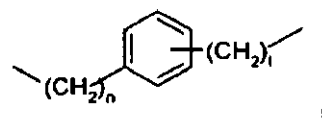
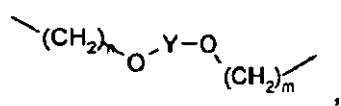
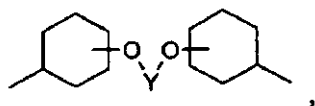
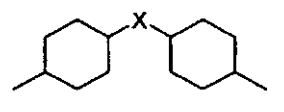
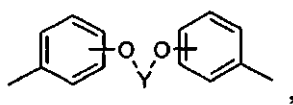
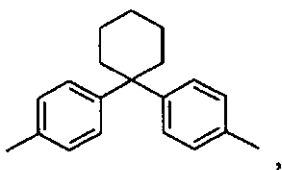
5 Y O, S, SO₂, CO,
representa un puente de fórmulas



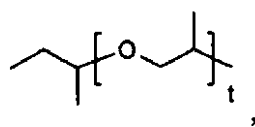
10 l representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

Puentes especialmente preferidos de fórmula B¹ son aquellos



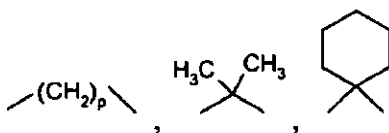


o

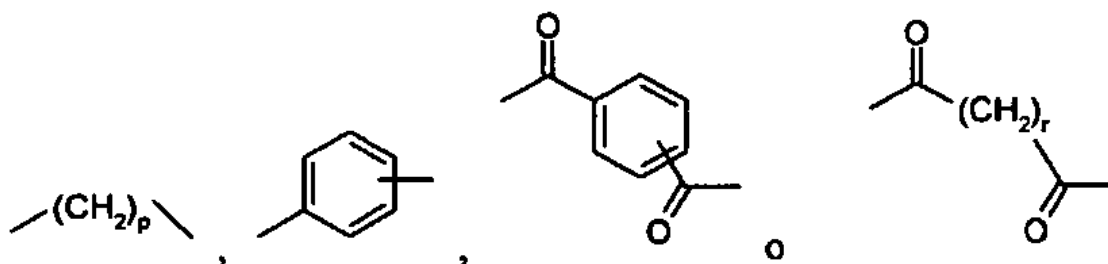


en los que

- 5 R^2 representa metilo,
X representa un puente de fórmula



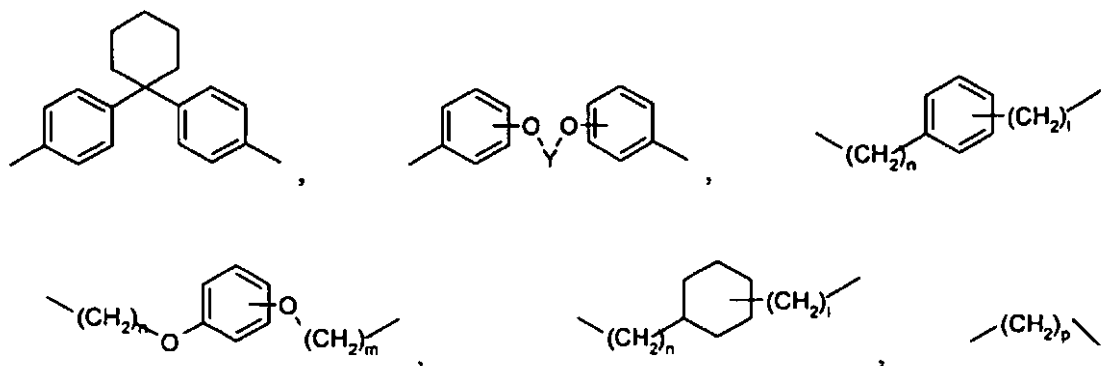
- Y u O
representa un puente de fórmula



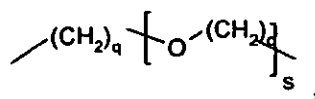
- 5
- l representa un número entero de 0 a 4,
 - m, n y p representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,
 - q y r representan independientemente entre sí un número entero de 2 a 6,
 - s y t representan independientemente entre sí un número de entero de 1 a 2 y

las posiciones del anillo no determinadas significan 1,2-, 1,3- o 1,4-.

Puentes B¹ muy especialmente preferidos son:



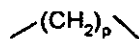
o



10

en los que

Y representa un puente de fórmula

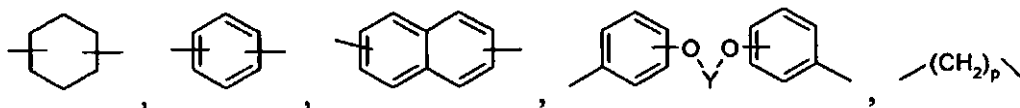


15

- l representa un número entero de 1 a 2,
- m, n y p representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2,
- q representa un número entero de 2 a 4,
- s y t representan independientemente entre sí 1 y

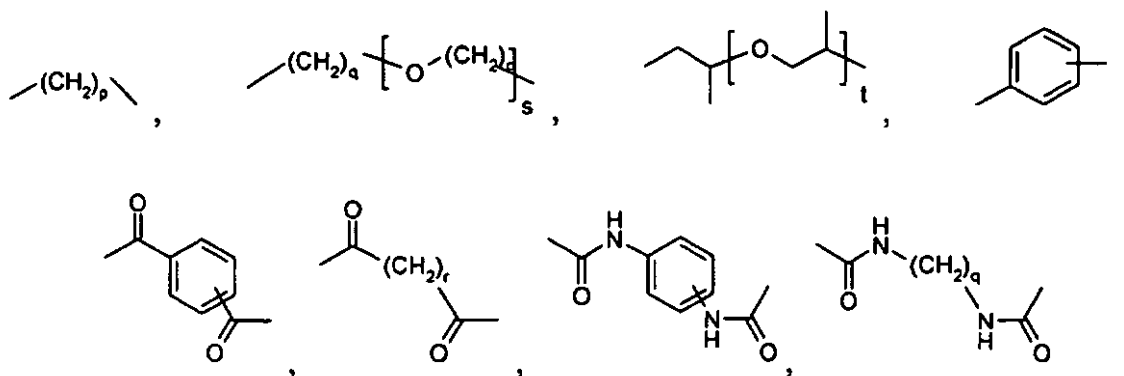
las posiciones del anillo no determinadas significan 1,4.

Puentes B² preferidos son:



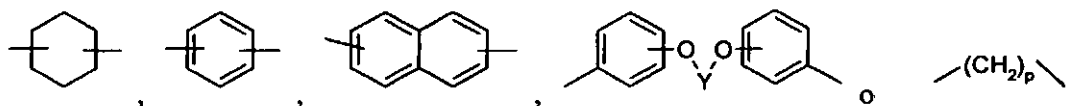
en los que

Y representa un puente de fórmulas



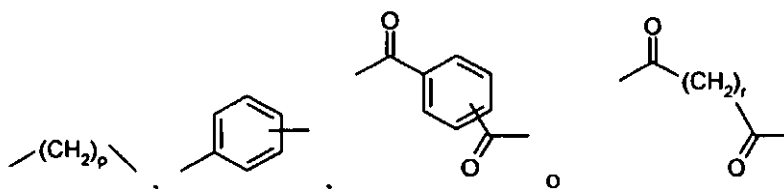
- 5 p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
 q representa un número entero de 2 a 8 y
 s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

Puentes B² especialmente preferidos son



- 10 en los que

Y representa un puente de fórmula

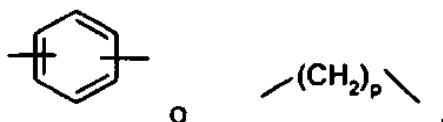


p representa un número entero de 1 a 6 y

r representa un número entero de 2 a 6

- 15 y las posiciones del anillo no determinados en los anillos benceno y ciclohexano significan 1,2-, 1,3- o 1,4 y en el caso del anillo de naftaleno son 2,6- o 2,7-.

Puentes B² especialmente preferidos son:



en los que

p representa un número entero de 1 a 4

y las posiciones del anillo no determinadas significan 1,4-.

Colorantes rojos preferidos de fórmula (C) son aquellos, en los que

- 5 R^{20} representa ciano, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano o metoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente metoxycarbonilo,
- R^{22} representa ciano
- R^{21} representa hidrógeno o metilo, prefiriéndose especialmente metilo,
- R^{23} representa metilo, trifluorometilo o metoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente metilo,
- 10 R^{24} representa ciano, metanosulfonilo, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano
- R^{25} representa metilo, etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, cianetilo, bencilo, ciclohexilo, fenilo o toliilo, prefiriéndose especialmente etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente propilo, butilo o metoxipropilo,
- R^{26} representa hidrógeno o independientemente de R^{25} tiene el significado de R^{25} , o
- 15 $NR^{25}R^{26}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino.

Los colorantes de fórmula (I) y al menos un colorante naranja de fórmula (L) a (LV) se mezclan preferiblemente en una relación de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 20:80 a 97:3, prefiriéndose especialmente de 40:60 a 95:5, prefiriéndose muy especialmente de 50:50 a 90:10.

- 20 Los colorantes rojos de fórmula (C) y al menos un colorante naranja de fórmula (L) a (LV) se mezclan preferiblemente en una relación de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 20:80 a 97:3, prefiriéndose especialmente de 30:70 a 95:5, prefiriéndose muy especialmente de 40:60 a 90:10. Se prefiere muy especialmente una mezcla de los colorantes de fórmulas (C) y (L) en una relación de 40:60 a 60:40.

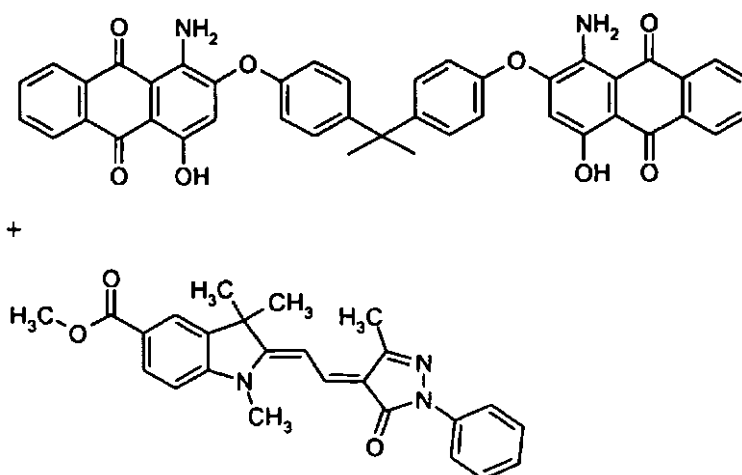
- 25 La mezcla puede realizarse, por ejemplo, mezclando los colorantes en forma sólida, por ejemplo, como polvo, granulado o pasta. En el caso, por ejemplo, de pastas húmedas, estas se pueden secar a continuación. La mezcla también puede realizarse por mezcla de suspensiones de los colorantes que, por ejemplo, a continuación se secan por pulverización o se granulan por pulverización. Finalmente, la mezcla puede realizarse también durante la fabricación de la mezcla madre o durante la coloración de materiales poliméricos.

Colorantes adecuados para las mezclas rojas de la invención son aquellos con valores Lab L de 35-60, a de 65-85 y b de 20-75, preferiblemente L de 40-50, a de 65-75 y b de 40-75.

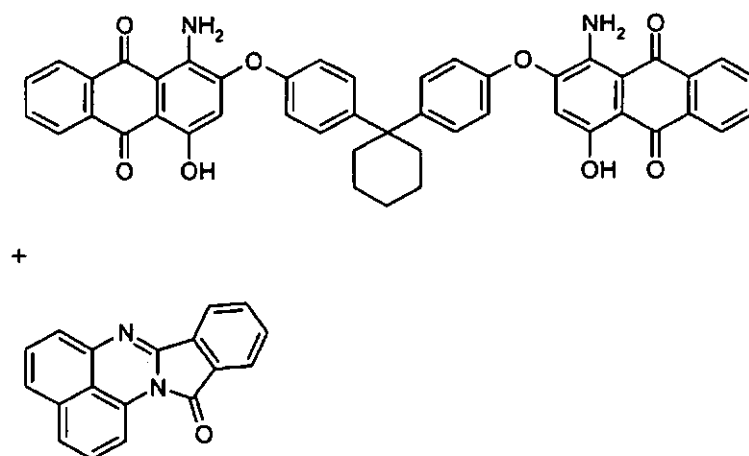
- 30 Como colorantes naranjas se prefieren de (L) a (LV)

- R^{10} representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, metanosulfonilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, nitro, ciano o flúor, prefiriéndose especialmente hidrógeno, metanosulfonilo o metoxycarbonilo, prefiriéndose muy especialmente metoxycarbonilo,
- 35 R^{11} representa hidrógeno, metilo, metoxi, metoxycarbonilo, nitro, ciano o flúor, prefiriéndose especialmente hidrógeno,
- R^{12} representa metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metoxietilo, 2-cianoetilo, bencilo o ciclohexilo, prefiriéndose especialmente metilo, etilo, propilo, butilo o bencilo, prefiriéndose muy especialmente metilo o etilo, R^{13} representa metilo o metoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente metilo,
- R^{14} representa ciano, metanosulfonilo, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano
- 40 X^1 representa O o S, prefiriéndose especialmente S,
- X^2 representa N o C-CN,
- R^{15} y R^{16} representan independientemente entre sí metilo, etilo, propilo, butilo, cianoetilo, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo o toliilo, prefiriéndose especialmente metilo, etilo, cianoetilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente metilo o etilo, o
- 45 $NR^{15}R^{16}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,

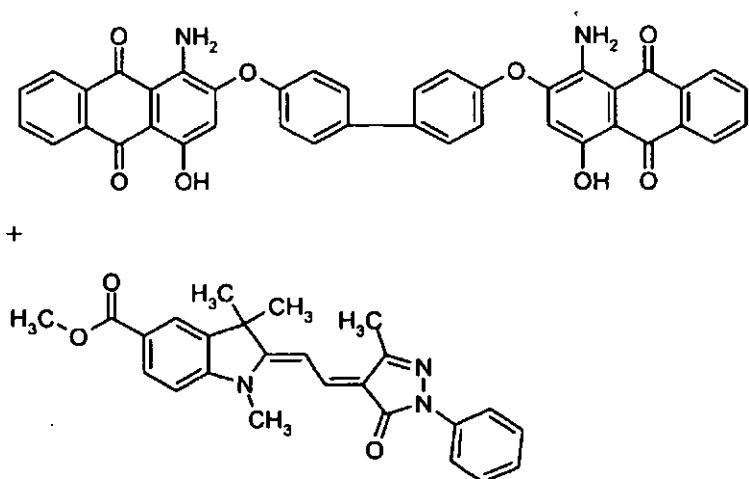
- R^{17} representa hidrógeno o metilo, prefiriéndose especialmente hidrógeno,
- R^{18} representa fenilo, toloilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, prefiriéndose especialmente toloilo o dimetilfenilo,
- R^{23} , representa metilo, trifluorometilo o metoxycarbonilo,
- R^{24} , representa cianometilsulfonilo, trifluorometilsulfonilo, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo,
- 5 R^{25} , representa metilo, etilo, propilo, butilo, cloroetilo, metoxietilo, metoxipropilo, dimetilaminopropilo, fenilo, toloilo, metoxifenilo, fluorofenilo, clorofenilo o cianofenilo,
- R^{26} , representa hidrógeno o $NR^{25}R^{26}$, representa pirrolidino, piperidino o morfolino,
- R^{43} y R^{44} representan independientemente entre sí trifluorometilo, nitro, ciano, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, donde uno de ambos puede ser adicionalmente hidrógeno,
- 10 R^{45} representa hidrógeno.
- Una mezcla de la invención preferida contiene un colorante rojo de fórmula (I) y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV), especialmente de fórmula (L).
- Una mezcla de la invención igualmente preferida contiene un colorante rojo de fórmula (C) y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV), especialmente de fórmula (L).
- 15 Especialmente preferida es una mezcla de la invención que contiene un colorante rojo de fórmula (C), en la que
- R^{20} representa cianometoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano o metoxycarbonilo, prefiriéndose muy especialmente metoxycarbonilo,
- R^{22} representa ciano
- R^{21} representa hidrógeno o metilo, prefiriéndose especialmente metilo,
- 20 R^{23} representa metilo o metoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente metilo,
- R^{24} representa cianometanosulfonilo, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano
- R^{25} representa metilo, etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, cianetilo, bencilo, ciclohexilo, fenilo o toloilo, prefiriéndose especialmente etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente propilo, butilo o metoxipropilo,
- 25 R^{26} representa hidrógeno o independientemente de R^{25} tiene el significado de R^{25} , o
- $NR^{25}R^{26}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,
- especialmente si
- R^{20} representa $COOCH_3$, R^{21} y R^{23} es CH_3 , R^{22} y R^{24} representa CN, R^{25} representa $-CH_2CH_2CH_2OCH_3$ y R^{26} representa H
- 30 y un colorante naranja de fórmula (L), especialmente en la que
- R^{10} representa $COOCH_3$ y R^{11} representa H.
- Ejemplos de este tipo de mezclas son:



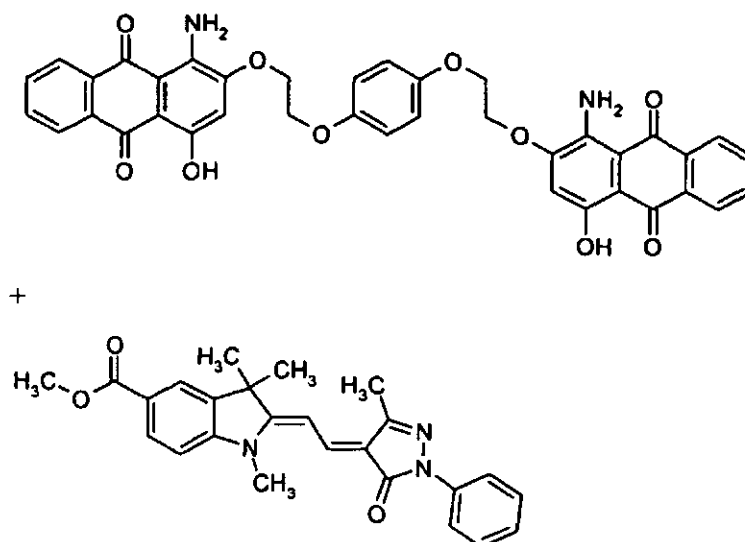
preferiblemente en una relación 50:50,



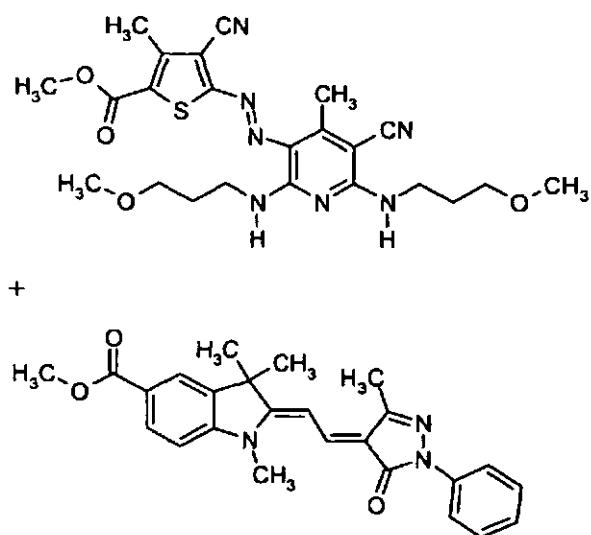
preferiblemente en una relación 45:55,



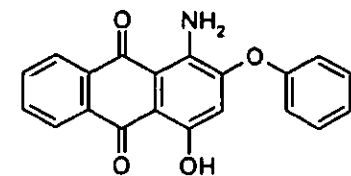
preferiblemente en una relación 83:17,



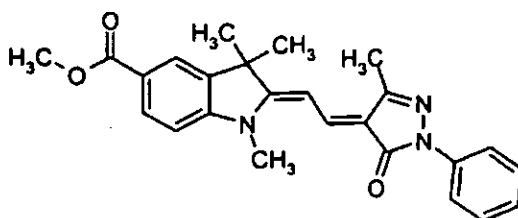
preferiblemente en una relación 83:17,



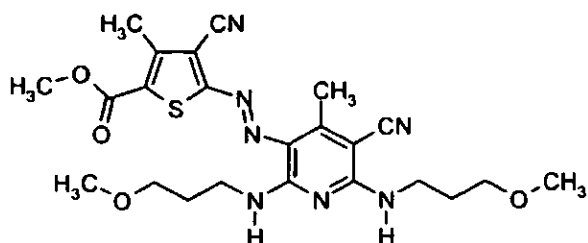
preferiblemente en una relación 50,8:48,2,



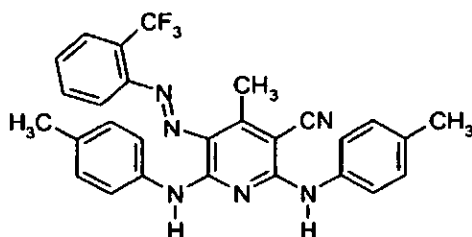
+



preferiblemente en una relación 48:52,



+



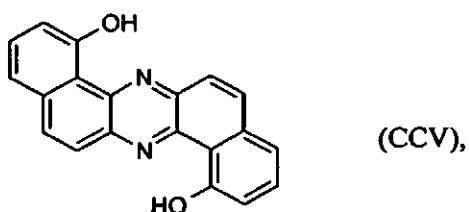
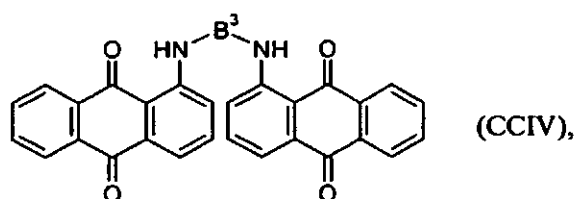
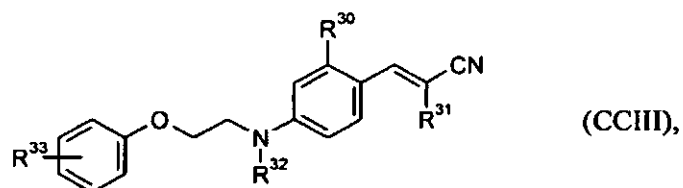
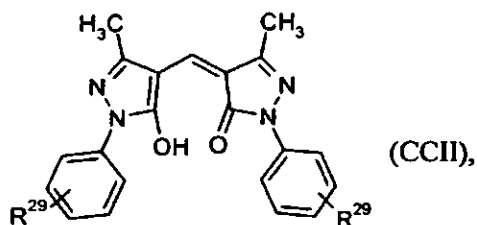
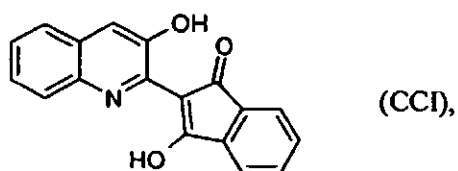
preferiblemente en una relación 50:50.

- 5 Las mezclas de la invención pueden utilizarse, siempre que contengan como componentes colorantes únicamente colorantes rojo y naranja, para la coloración en masa de plásticos con otros colorantes, especialmente con aquellos destinados a conseguir un tono de color marrón, aunque la mezcla puede contener también otros colorantes.

Por ello, las mezclas de la invención contienen preferiblemente

- 10 a) al menos un colorante amarillo, preferiblemente uno con un valor $\lambda_{\text{máx}}$ de 420 a 460 nm y al menos un colorante verde, preferiblemente uno con un valor máximo de 610 a 700 nm
o
b) al menos un colorante amarillo, preferiblemente uno con un valor $\lambda_{\text{máx}}$ de 420 a 460 nm y al menos un colorante azul, preferiblemente uno con un valor $\lambda_{\text{máx}}$ de 570 a 640 nm.

Como colorantes amarillos especialmente preferidos son adecuados, por ejemplo, aquellos de fórmulas



en las que

5 R^{29} representa uno o varios restos con el significado dehidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, flúor, ciano, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,

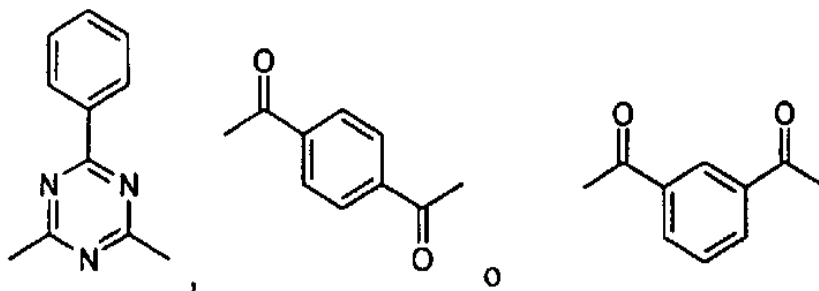
R^{30} representa hidrógeno, metilo, etilo o metoxi,

R^{31} representa ciano, alcoxi C_1-C_8 carbonilo o alcano C_1-C_8 sulfonilo,

R^{32} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido,

R^{33} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,

B^3 representa un puente de fórmula



5 Preferiblemente representan

R^{29} representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, bencilo, ciano, ciclohexilo, fenilo o toliilo, prefiriéndose especialmente p-metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente p-butilo o ciclohexilo,

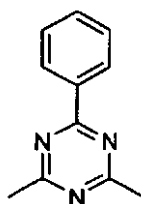
R^{30} representa hidrógeno o metilo,

10 R^{31} representa cianometoxycarbonilo, etoxycarbonilo o metanosulfonilo, prefiriéndose especialmente ciano o metoxycarbonilo, prefiriéndose muy especialmente ciano

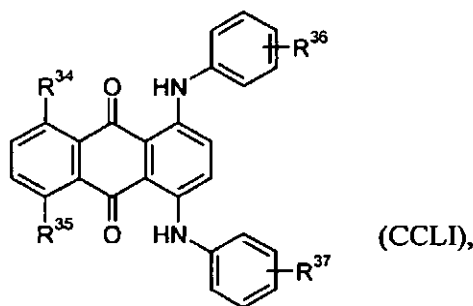
R^{32} representa metilo, etilo, propilo o ciclohexilo, prefiriéndose especialmente metilo o etilo,

15 R^{33} representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, metoxi, etoxi, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo o toliilo, prefiriéndose especialmente p-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente p-n-butilo, terc-butilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo o fenilo y

B^3 representa un puente de fórmula



Como colorantes verdes especialmente preferidos son adecuados, por ejemplo, aquellos de fórmula (CCLI)



20

en la que

R^{34} y R^{35} representan independientemente entre sí hidrógeno, hidroxilo o alcoxi C_1-C_4 ,

R^{36} y R^{37} representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, flúor, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso

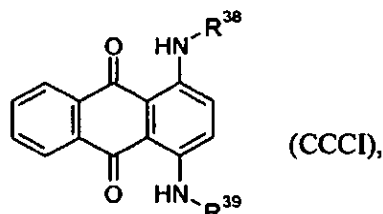
sustituido.

Preferiblemente representan

R^{34} y R^{35} representan hidrógeno o hidróxido, prefiriéndose especialmente hidrógeno y son iguales,

- 5 R^{36} y R^{37} representan independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, metoxi, bromo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose especialmente p-metilo, etilo, butilo, prefiriéndose muy especialmente cuando ambos son igualmente p-metilo o terc-butilo.

Como colorantes azules especialmente preferidos son adecuados aquellos de fórmula (CCCI),

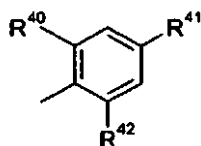


en la que

- 10 R^{38} y R^{39} representan independientemente entre sí alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo C_3-C_7 sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido.

Preferiblemente representan

R^{38} y R^{39} representan independientemente entre sí metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo o un resto fenilo de fórmula



15

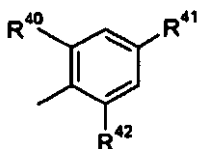
R^{40} representa metilo, etilo o propilo,

R^{41} representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo o ciclohexilo,

R^{42} representa hidrógeno, metilo, etilo o propilo.

Con especial preferencia representan

- 20 R^{38} y R^{39} representa metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo o un resto fenilo de fórmula



y son iguales,

R^{40} metilo o etilo,

R^{41} representa hidrógeno, metilo o etilo,

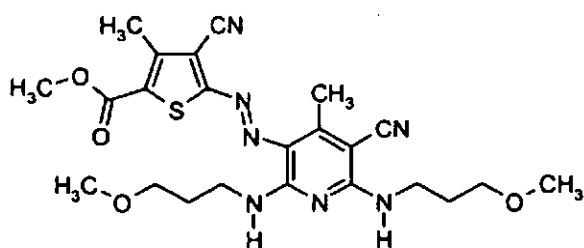
- 25 R^{42} representa metilo o etilo.

Las mezclas de la invención que contienen al menos un colorante rojo de fórmula (I) y al menos un colorante naranja de fórmula (L) a (LV) se mezclan además preferiblemente con un colorante amarillo y uno verde o azul en una relación de [(I) + (L) a (LV)]: amarillo: [verde o azul] de 30-70:20-50:1-30, preferiblemente 45-65: 25-40:15-25.

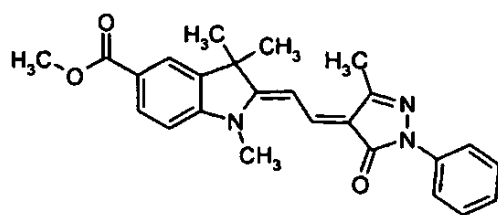
Las mezclas de la invención que contienen al menos un colorante rojo de fórmula (C) y al menos un colorante naranja de fórmula (L) a (LV) se mezclan con un colorante amarillo y uno verde o azul en una relación de [(C) + (L) bis (LV)]: amarillo: [verde o azul] de 15-40:20-70:20-50, preferiblemente 20-35:25-65:25-40.

Valores de color adecuados para este tipo de mezclas marrones son el sistema Lab, por ejemplo, para L de 30-80, a de 10-30 y b de 40-80, preferiblemente Lde 50-75, ade 10-25 y b de 42-70.

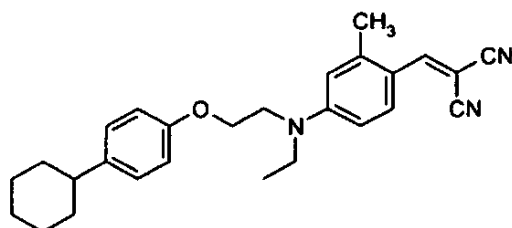
Ejemplos son:



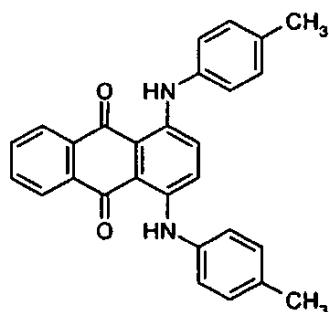
+



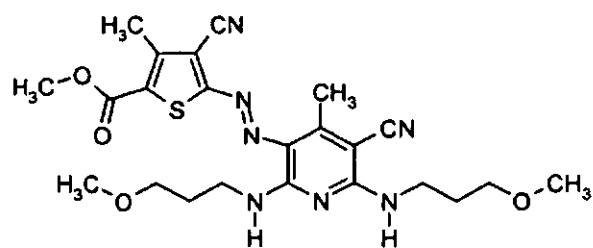
+



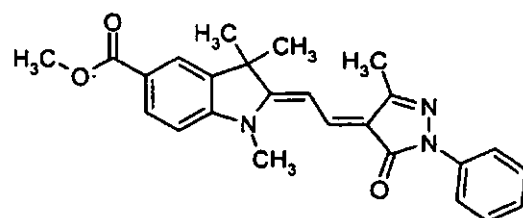
+



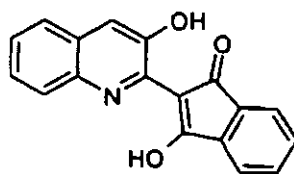
preferiblemente en una relación 16,3:15,8:40,9:27,0,



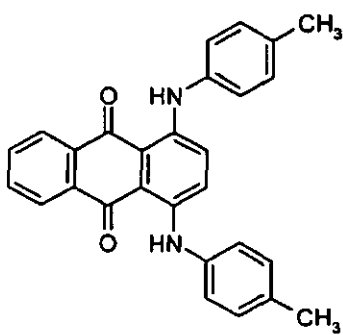
+



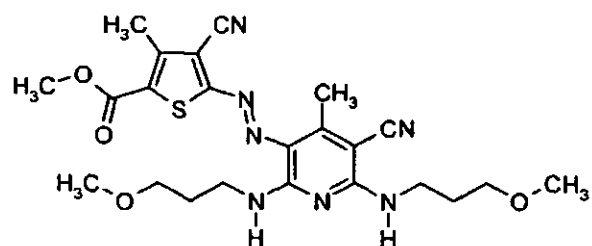
+



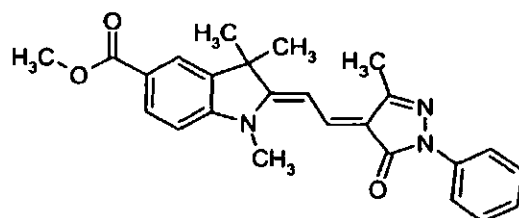
+



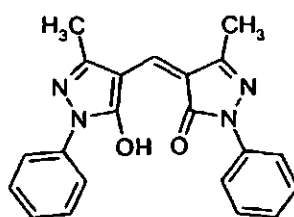
preferiblemente en una relación 16,0:15,5:41,8:26,7,



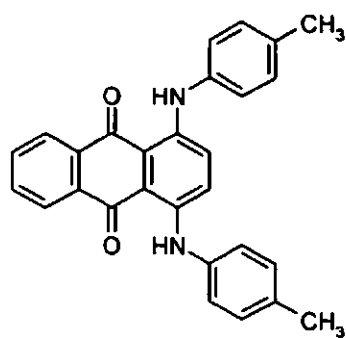
+



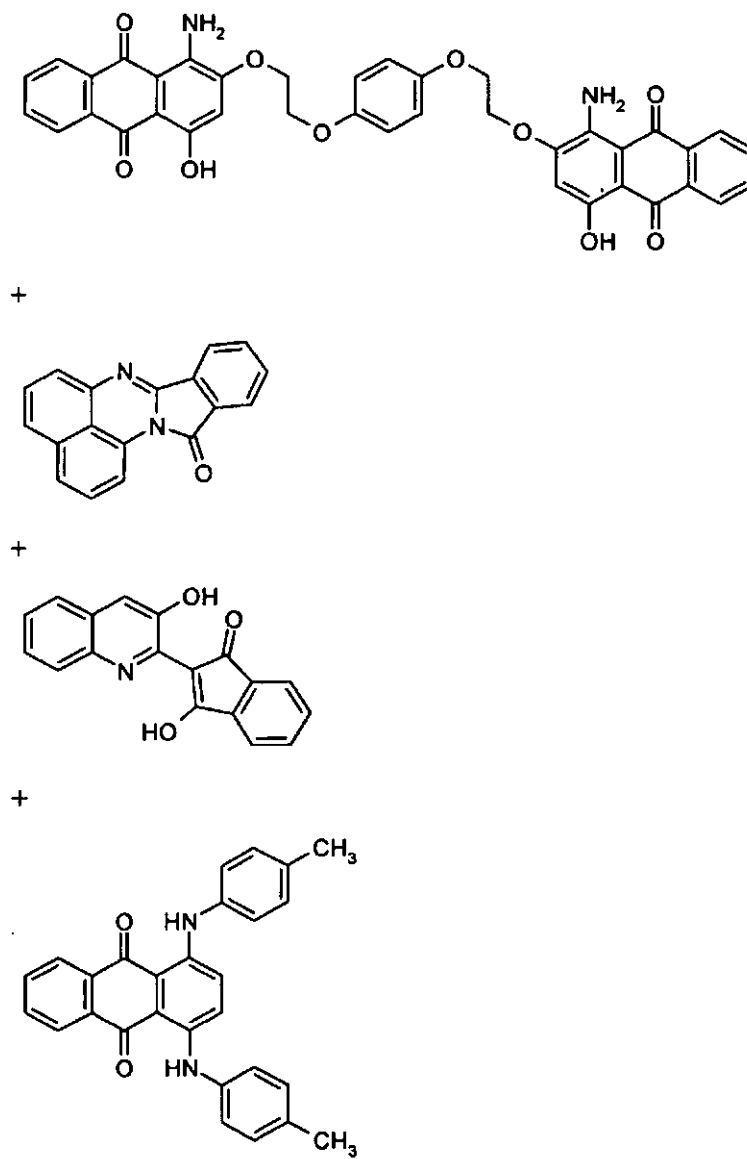
+



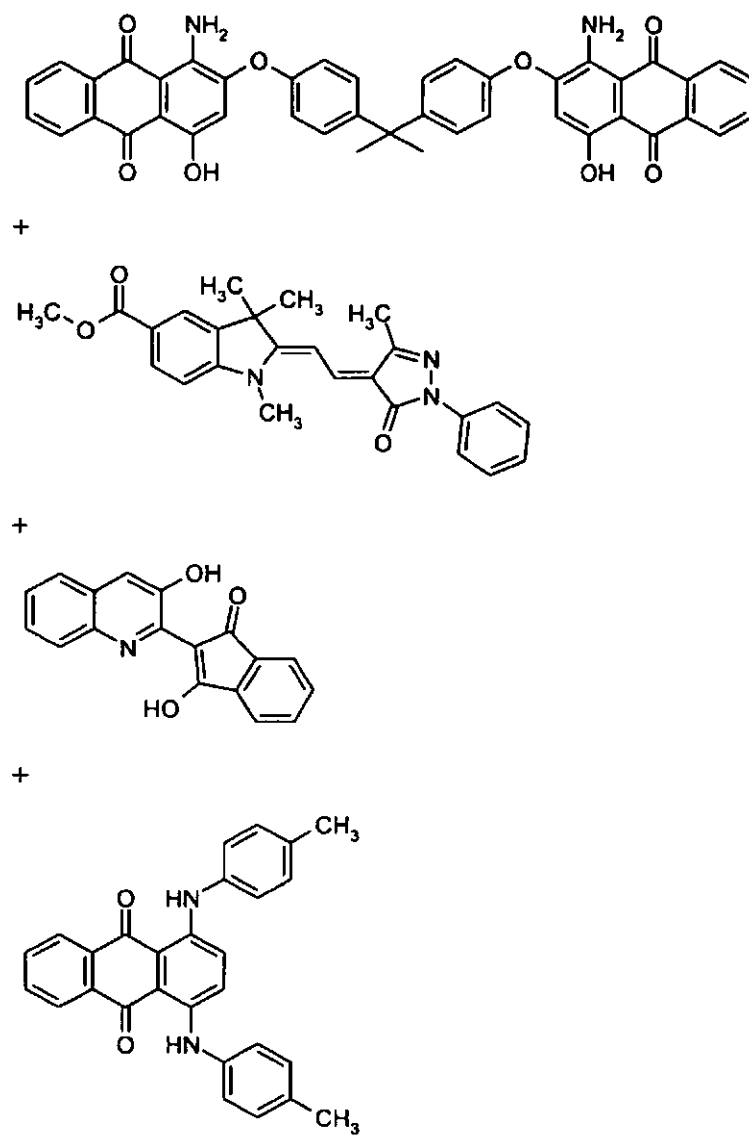
+



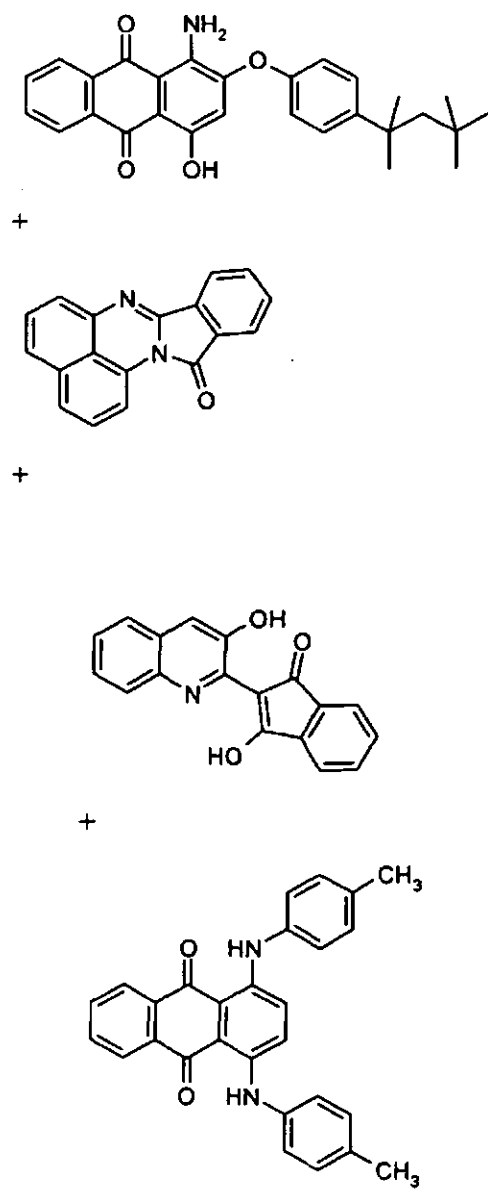
en relación 9,0:8,7:66,7:15,6,



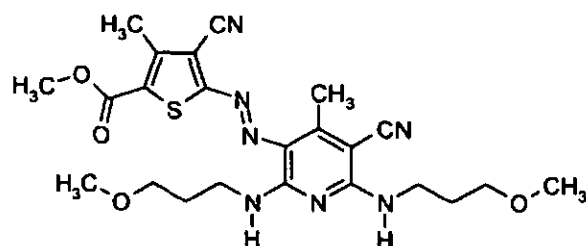
preferiblemente en una relación 33,8:20,1:27,1:18,0,



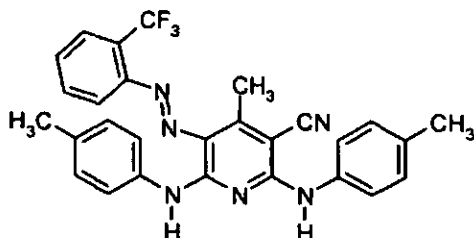
preferiblemente en una relación 32,1:19,4:29,1:19,4,



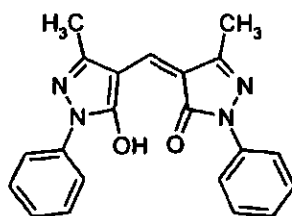
preferiblemente en una relación 38,1:17,3:26,8:17,8,



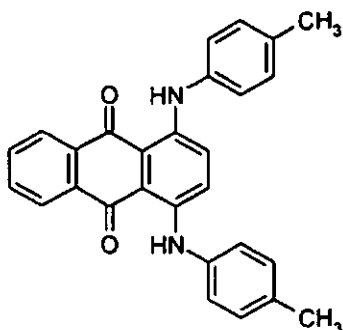
+



+



+



preferiblemente en una relación 9,0:8,5:67,0:15,5.

- 5 Para evitar problemas de dosificación y para conseguir una distribución homogénea de la mezcla de la invención en el plástico, muchos técnicos del sector de los plásticos prefieren un concentrado del correspondiente aditivo, aquí pues de la mezcla de colorantes en el polímero o base u otros vehículos.

Estos concentrados se denominan en el contexto de esta solicitud, mezclas madre.

Por consiguiente, la invención se refiere a mezclas madre que contienen 15 - 70% en peso, preferiblemente de 40 a 70 % en peso de la mezcla de la invención y un vehículo.

- 10 Preferiblemente, la cantidad del vehículo corresponde al resto hasta 95% en peso, preferiblemente hasta el 98% en peso, especialmente hasta el 99% en peso de la mezcla madre.

Como vehículo, son apropiados preferiblemente los propios polímeros base del plástico que se va a someter a coloración. Estos tipos de mezclas madre son por lo general sólidas. Polímeros base especialmente preferidos son termoplásticos, por ejemplo, polímeros de vinilo, poliésteres, poliamidas, así como poliolefinas, especialmente polietileno y polipropileno o policarbonatos.

15

Polímeros de vinilo adecuados son, entre otros, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilnitrilo, copolímeros de estireno-butadieno, terpolímeros de estireno-butadieno-acrilnitrilo, polimetacrilatos, poli(cloruro de vinilo).

Además, son adecuados poliésteres como, por ejemplo, politereftalato de etileno, policarbonatos y ésteres de celulosa.

- 5 Se prefieren poliestireno, polímeros mixtos de estireno, politereftalato de etileno, policarbonatos, polimetacrilatos y poliamidas. Cabe destacar como especialmente preferidos poliestireno, politereftalato de etileno, policarbonatos y polimetacrilatos. Se prefieren muy especialmente politereftalato de etileno.

- 10 Para la producción de dichas mezclas madre, se calienta un polímero base o una mezcla de varios polímeros base con la mezcla de colorantes de la invención, se funde, se mezcla y se transfiere a una molde descargable, por ejemplo, en forma de granulado, por ejemplo, como gotitas solidificadas, bolas, bolas huecas, escamas y similares.

- 15 Si las mezclas de colorante se van a utilizar inmediatamente después de la polimerización del plástico, entonces se mezclan en seco o se trituran, por ejemplo, con el granulado de plástico y esta mezcla, se plastifica y homogeneiza, por ejemplo, en rodillos de mezcla o en tornillos. Pero las mezclas también se pueden añadir a la masa fundida líquida y distribuir homogéneamente por agitación. El material preteñido así, se procesa a continuación según los métodos convencionales como, por ejemplo, hilado en cerdas, hilos etc. o por extrusión o mediante el procedimiento de moldeo por inyección en piezas moldeadas.

Como vehículos se prefieren también dispersiones del vehículo. El uso de tales vehículos da lugar preferiblemente a mezclas madre líquidas que se pueden bombear.

La invención se refiere además al uso de la mezcla según la invención para la coloración en masa de plásticos.

- 20 Como coloración en masa se entiende aquí especialmente procedimientos en los que la mezcla de colorante se incorpora a la masa de plástico fundida, por ej., mediante la ayuda de un extrusor, o en los que el colorante se añade ya a los componentes de partida para la fabricación del plástico, por ej., monómeros, antes de la polimerización.

Plásticos especialmente preferidos son termoplásticos, por ejemplo, polímeros de vinilo, poliésteres, poliamidas, así como poliolefinas, especialmente polietileno y polipropileno o policarbonatos.

- 25 Polímeros de vinilo adecuados son, entre otros, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilnitrilo, copolímeros de estireno-butadieno, terpolímeros de estireno-butadieno-acrilnitrilo, polimetacrilatos, policloruro de vinilo.

Además son adecuados poliésteres como, por ejemplo, politereftalato de etileno, policarbonatos y ésteres de celulosa.

- 30 Se prefieren poliestireno, copolímeros de estireno, politereftalato de etileno, policarbonatos, polimetacrilatos y poliamidas. Se prefieren especialmente poliestireno, politereftalato de etileno, policarbonatos y polimetacrilatos.

Los compuestos de alto peso molecular citados pueden estar presentes solos o en mezclas, como masas plásticas o masas fundidas. Se prefiere especialmente el politereftalato de etileno (PET).

- 35 Las mezclas de la invención se aplican, por ejemplo, en forma de partículas finamente divididas, pudiéndose utilizar conjuntamente, aunque no forzosamente, dispersantes. Sin embargo, también pueden utilizarse como gotitas solidificadas, bolas, bolas huecas, escamas o similares.

Dado que las mezclas de colorantes son resistentes a los catalizadores de polimerización, especialmente los peróxidos, también se pueden añadir a los plásticos materiales de partida monoméricos y a continuación, proceder a la polimerización en presencia de catalizadores de polimerización. Para ello, las mezclas de colorante se disuelven preferiblemente en los componentes monoméricos o se mezclan bien con los mismos.

- 40 Las mezclas de colorantes de la invención se utilizan preferiblemente en cantidades de 0,0001 a 1% en peso, especialmente de 0,01 a 0,5% en peso, referido al plástico o a las fibras sintéticas.

Cuando se utilizan mezclas madre, la cantidad será tal que preferiblemente sean igualmente estas las cantidades de la mezcla de colorantes, referido al plástico.

- 45 Mediante la adición de pigmentos insolubles a los polímeros, como por ej., dióxido de titanio, se pueden obtener unos colores apagados excelentes.

El dióxido de titanio se puede utilizar en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, referido a la cantidad de polímero.

- 50 Se obtienen colores rojos azulados transparentes u opacos con una buena resistencia al calor, así como una buena resistencia frente a la luz, las condiciones ambientales, la sublimación y la migración. Cuando se utiliza conjuntamente con colorantes amarillos y verdes o azules, se obtienen colores marrones con las mismas

propiedades de resistencia.

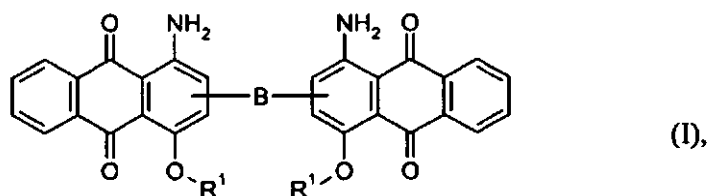
Por lo tanto, la invención se refiere además a un procedimiento para la coloración en masa de plásticos, caracterizado porque la mezcla según la reivindicación 1, preferiblemente en forma de su mezcla madre, se incorpora a la masa de plástico fundida o se añade ya antes de la polimerización a los componentes de partida para la producción del plástico.

Se obtienen colores rojos o marrones transparentes u opacos con una buena resistencia frente al calor, así como una buena resistencia frente a la luz, las condiciones ambientales, la sublimación y la migración.

Especialmente, la resistencia frente a la sublimación y la migración de los colorantes de la invención de fórmula (I) son notablemente mejores comparadas, por ejemplo, con las del colorante C.I. Disolvente Rojo 60.

Las mezclas rojas y marrones de la invención presentan asimismo buenas propiedades de resistencia, especialmente buenas propiedades de resistencia frente a la sublimación y la migración. Estas mezclas se caracterizan también por una elevada solubilidad en los plásticos, especialmente en mezclas madre. En comparación con las mezclas marrones a base del C.I. Disolvente Rojo 135, la solubilidad en mezclas madre es considerablemente mayor, lo que es inesperado debido a la relativamente elevada masa molar del colorante con puente de fórmula (I).

La invención se refiere además a la mezcla madre 5, que contiene de 15 a 90% en peso, preferiblemente de 15 a 70% en peso de los compuestos de fórmula I y un vehículo

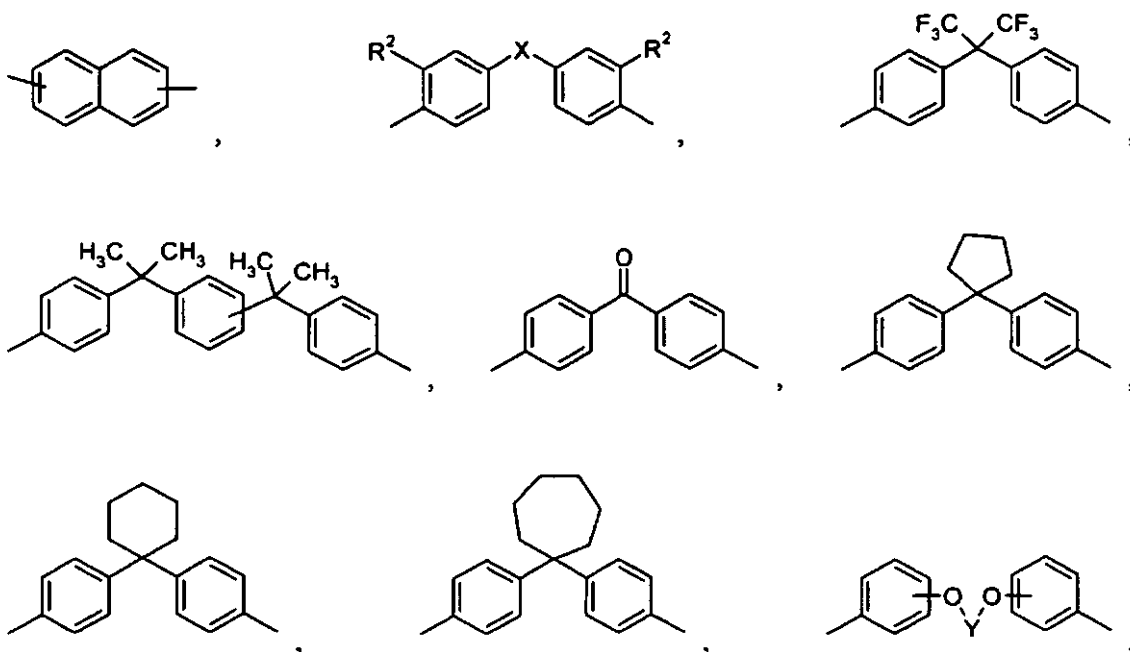


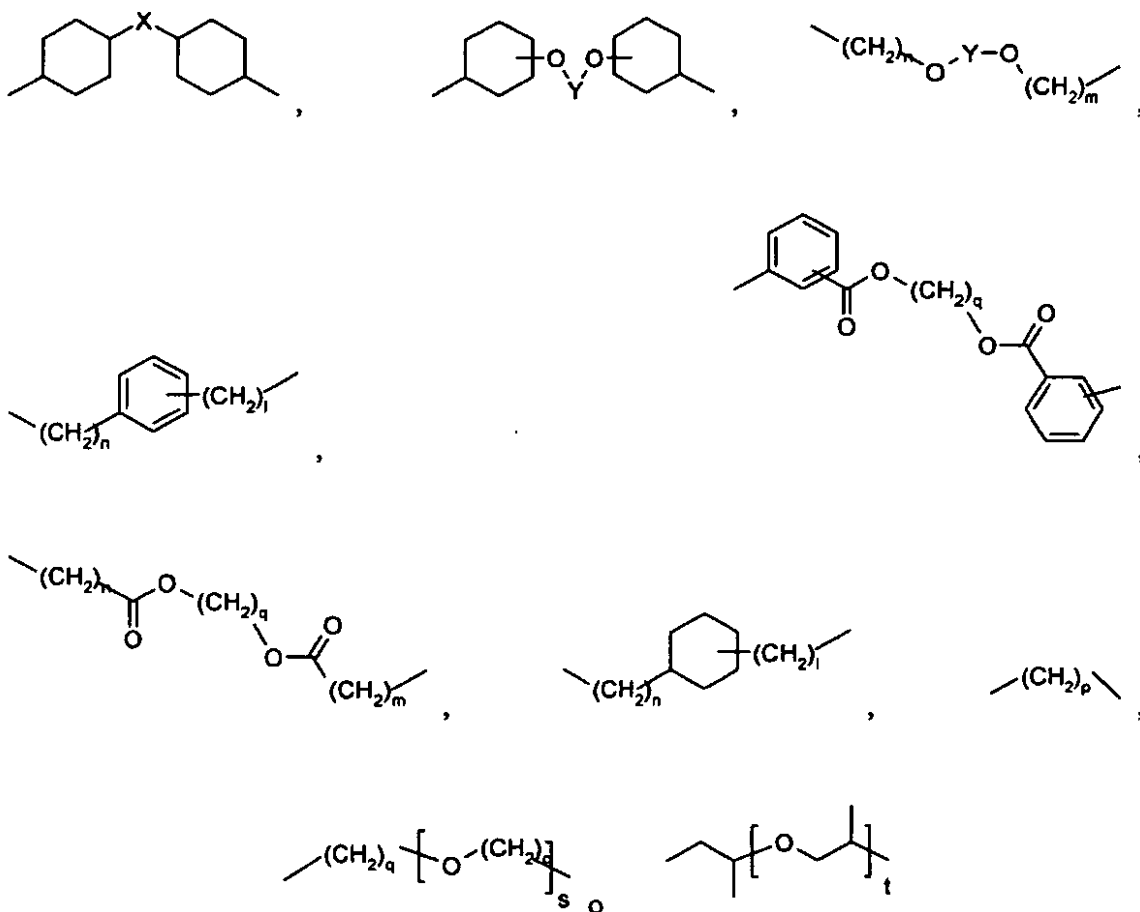
en la que

-B- representa -O-B¹-O o CH₂-B²-CH₂-,

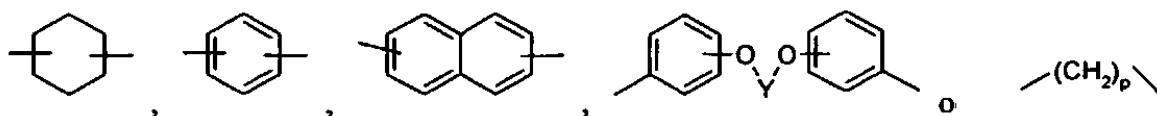
R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,

B¹ representa un puente de fórmula



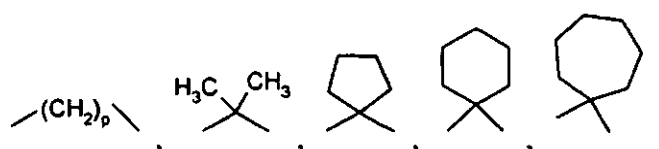


B² representa un puente de fórmula



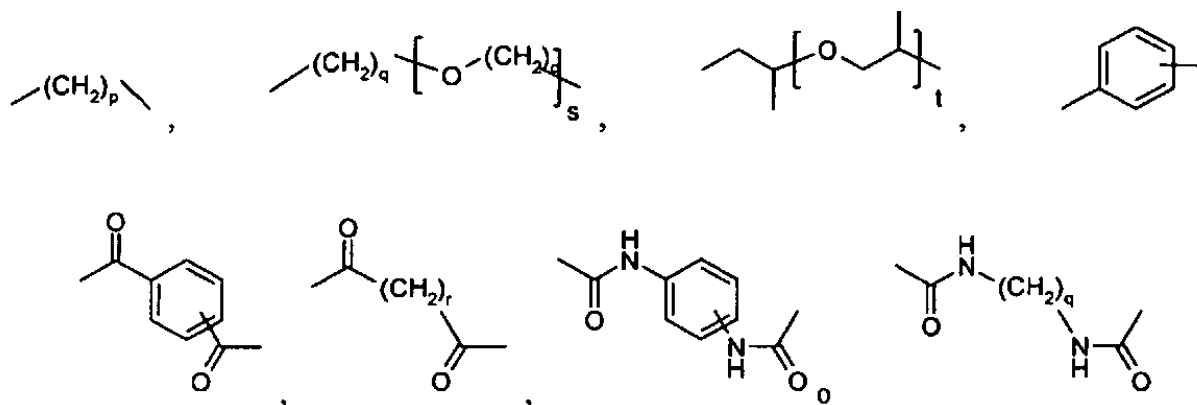
R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,

5 X representa un puente de fórmula



O, S, SO₂o CO,

Y representa un puente de fórmula



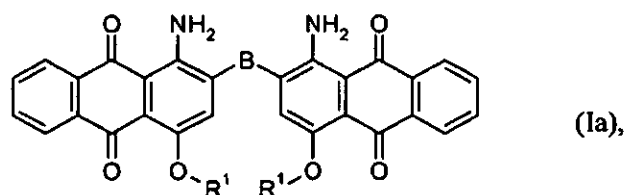
I representa un número entero de 0 a 8,

m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,

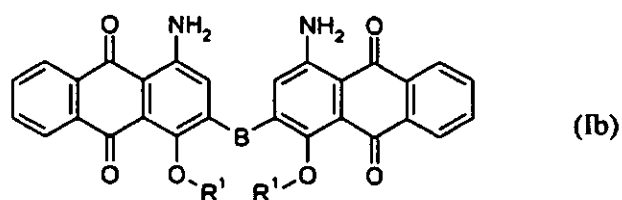
q representa un número entero de 2 a 8 y

5 s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

El compuesto preferido de fórmula (I) tiene las fórmulas (Ia) a (Ic)

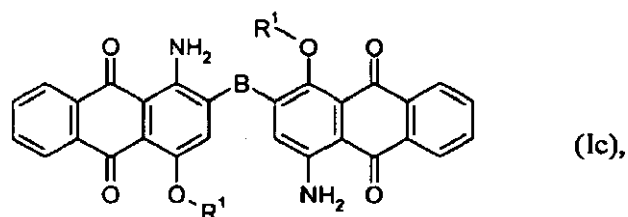


(Ia),



(Ib)

y



(Ic),

10 especialmente la fórmula (Ia).

En el caso de la estructura de la naftalina, los enlaces no determinados afectan preferiblemente a las posiciones 1,5-, 1,8-, 2,6- o 2,7-. En el caso de las estructuras benceno y ciclohexano, los enlaces no determinados afectan preferiblemente a las posiciones 1,2-, 1,3- o 1,4.

Por alquilo C_1-C_8 se entiende aquí y en lo sucesivo, alquilo C_1-C_8 de cadena lineal o ramificada, por ej., metilo, etilo,

n-propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o 2-etilhexilo.

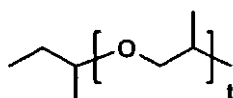
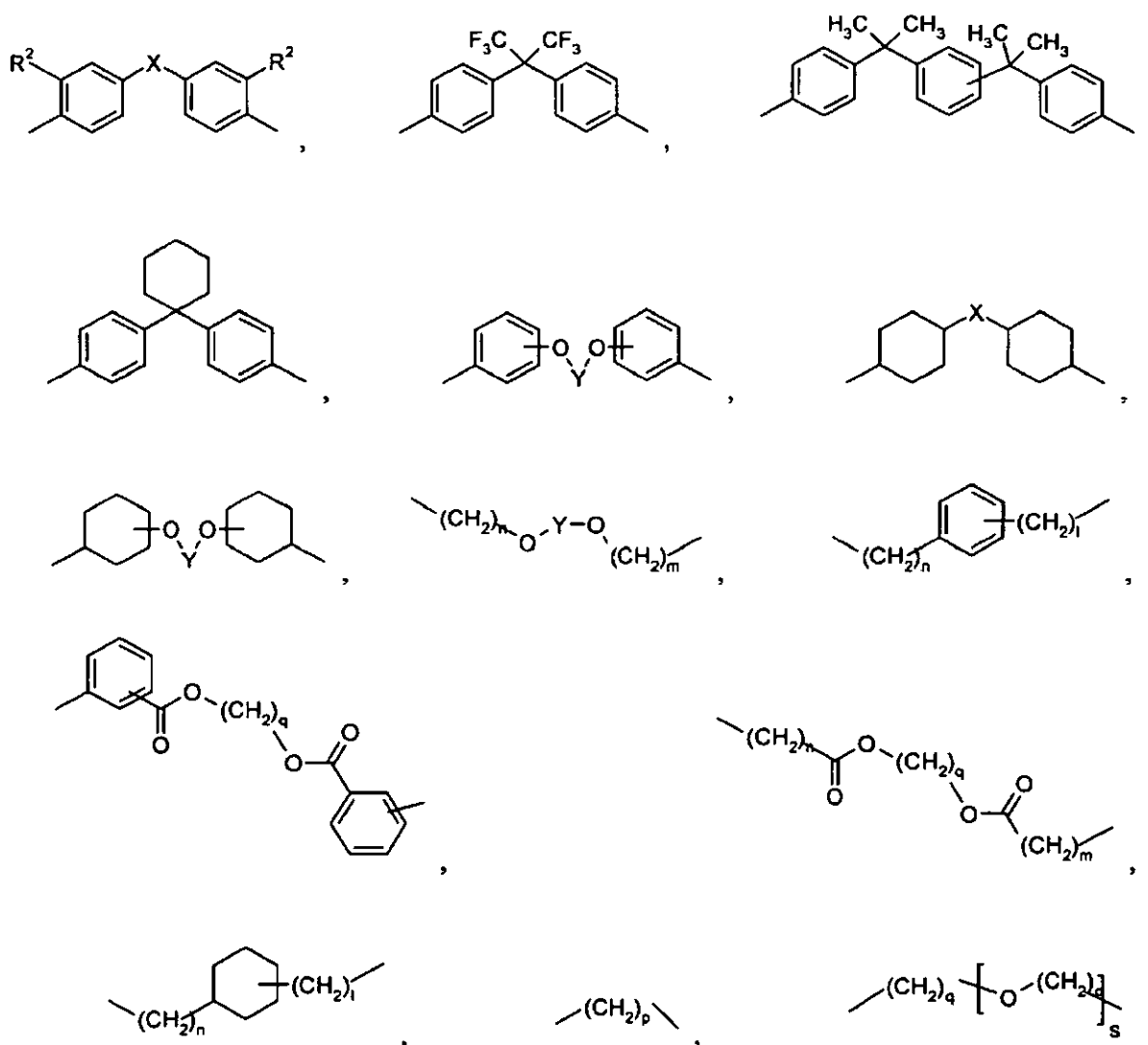
Por alquilo C₁-C₈ sustituido se entiende alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, como se ha descrito anteriormente, que está sustituido con al menos uno de los restos flúor, ciano, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, acetoxi, propoxi, butoxi, alcoxi C₁-C₄ carbonilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, por ej., trifluorometilo, perfluorobutilo, cianmetilo, 2-cianetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-metoxycarbonietilo, ciclohexilmetilo, bencilo, fenetilo o fenilpropilo.

Aquí y en lo sucesivo, si no se indica otra cosa, por ejemplo, por butilo se entiende siempre n-butilo, 2-butilo, iso-butilo o terc-butilo.

Por cicloalquilo C₃-C₈ se entiende aquí y en lo sucesivo ciclopentilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Por cicloalquilo C₃-C₈ sustituido se entiende, por ejemplo, metilciclohexilo.

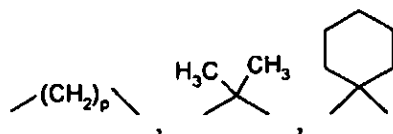
Preferiblemente, R¹ representa hidrógeno. Igualmente se prefiere que R¹ represente metilo.

Puentes B¹ preferidos son:

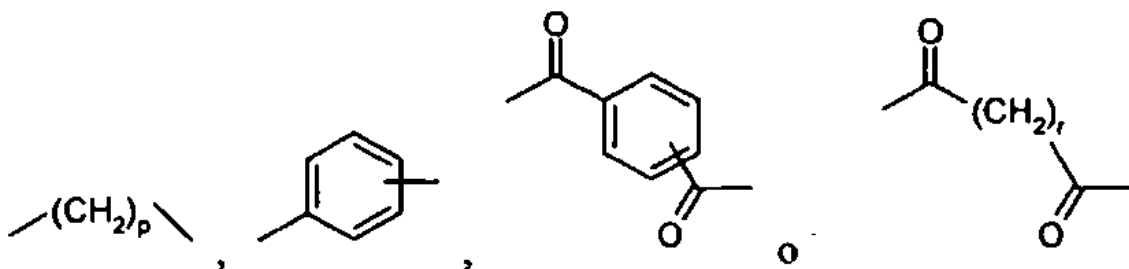


en los que

R^2 representa metilo,
X representa un puente de fórmulas



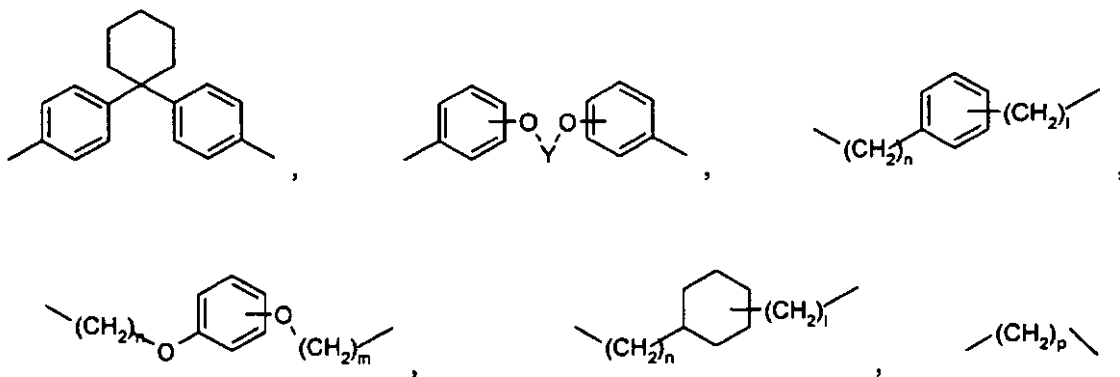
5 Y u O,
representa un puente de fórmula



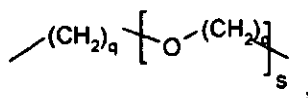
10 I representa un número entero de 0 a 4,
m, n y p representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,
q y r representan independientemente entre sí un número entero de 2 a 6,
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2y

las posiciones del anillo indeterminadas significan 1,2-, 1,3- o 1,4-.

Puentes B¹ especialmente preferidos son:

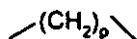


15 o



en los que

Y representa un puente de fórmula

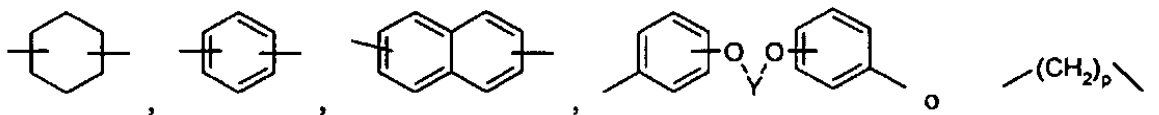


20 I representa un número entero de 1 a 2,

m, n y p representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2,
q representa un número entero de 2 a 4,
s y t representan independientemente entre sí 1 y

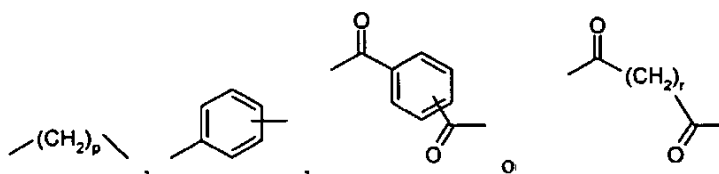
las posiciones del anillo indeterminadas significan 1,4-.

5 Puentes B² preferidos son:



en las que

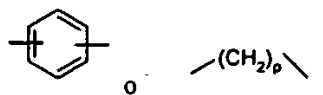
Y representa un puente de fórmulas



10

p representa un número entero de 1 a 6 y
r representa un número entero de 2 a 6.

Puentes B² especialmente preferidos son:



15 en los que

p representa un número entero de 1 a 4.

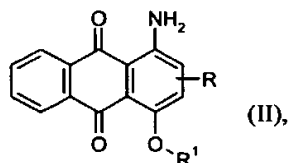
La invención se refiere además al uso del compuesto de la fórmula para la coloración en masa de plásticos.

La invención se refiere además al uso de los compuestos de fórmula I o de las mezclas de la invención para la coloración de fibras sintéticas, preferiblemente en forma dispersa.

20 Un procedimiento para la producción de los colorantes de fórmula (I), en la que

B representa un puente -O-B¹-O-,

se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto antraquinona de fórmula (II)



en la que

25 R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido y

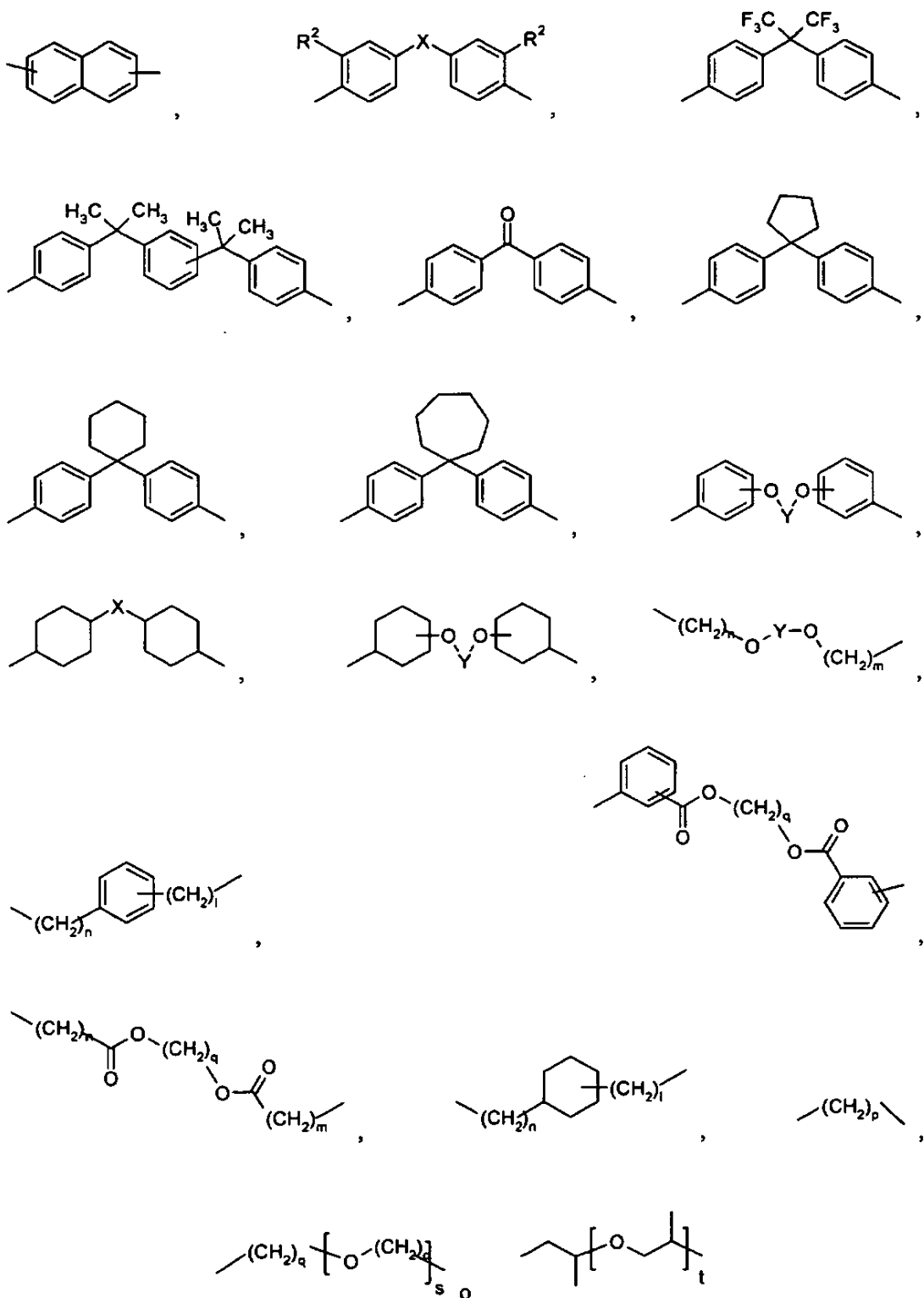
R representa cloro, bromo o fenoxi,

con un alcohol bifuncional de fórmula (III)

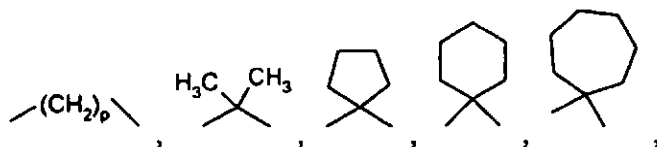


en la que

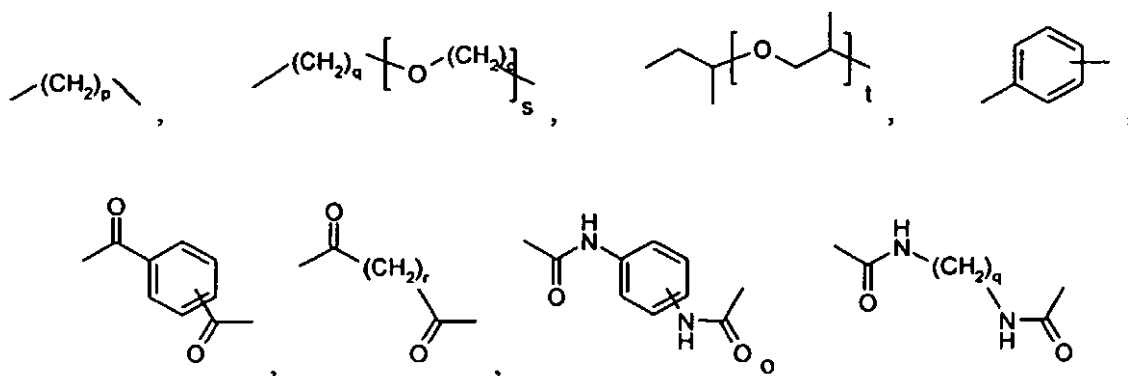
B¹ representa un puente de fórmula



R^2 representa metilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula



5 Y O, S, SO₂ o CO,
representa un puente de fórmula



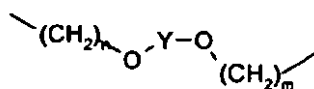
10 I representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8 y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

Son conocidos colorantes de este tipo (dímeros de aminoantraquinona); véase CN1597788, US 5578419, EP 0564237, así como EP 0546856.

Un procedimiento para la producción de colorantes de fórmula (I), en la que

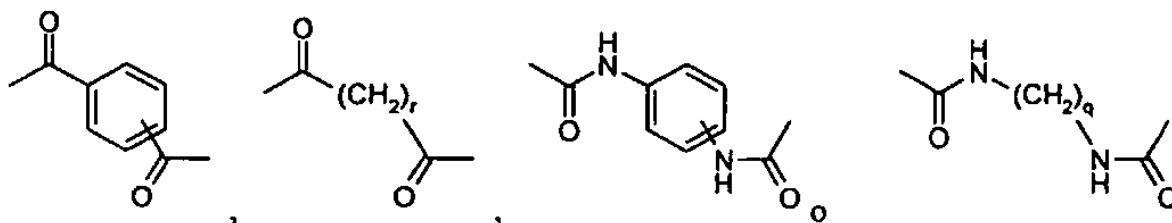
B representa un puente -O-B¹-O- y

15 B¹ representa un puente de fórmula



en el que

Y representa un grupo bifuncional de fórmula

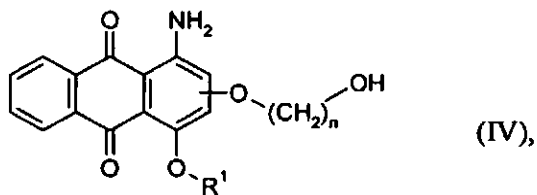


20

m, n y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8 y n y m son iguales y

q representa un número entero de 2 a 8,

se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto antraquinona de fórmula (IV)

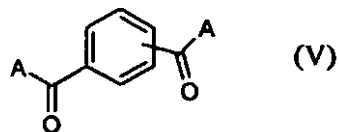


en la que

5 R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido y

n representa un número entero de 1 a 8,

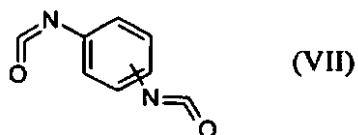
con un cloruro de ácido bifuncional o éster de fórmula (V)



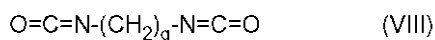
o (VI)

10 $A-CO-(CH_2)_r-CO-A$ (VI)

o con un isocianato bifuncional de fórmula (VII)



o (VIII)



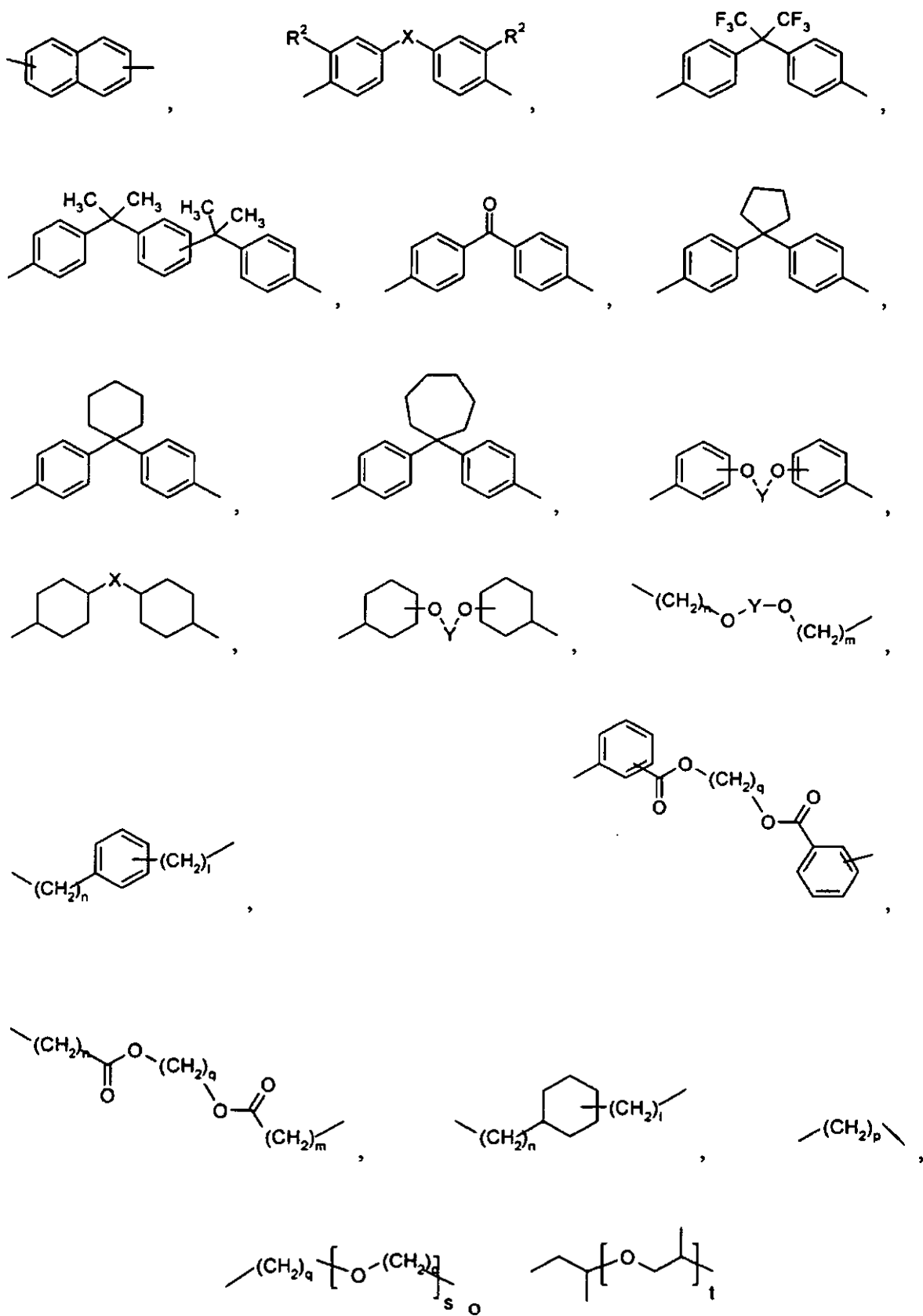
15 en las que

A representa Cl o metoxi,
r representa un número entero de 1 a 8 y
q representa un número entero de 2 a 8.

Un procedimiento para la producción de los colorantes de fórmula (I), en la que

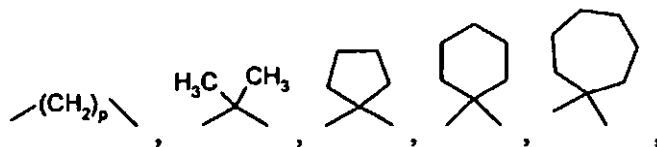
20 B representa un puente $-O-B^1-O-$ y

B^1 representa un puente de fórmula



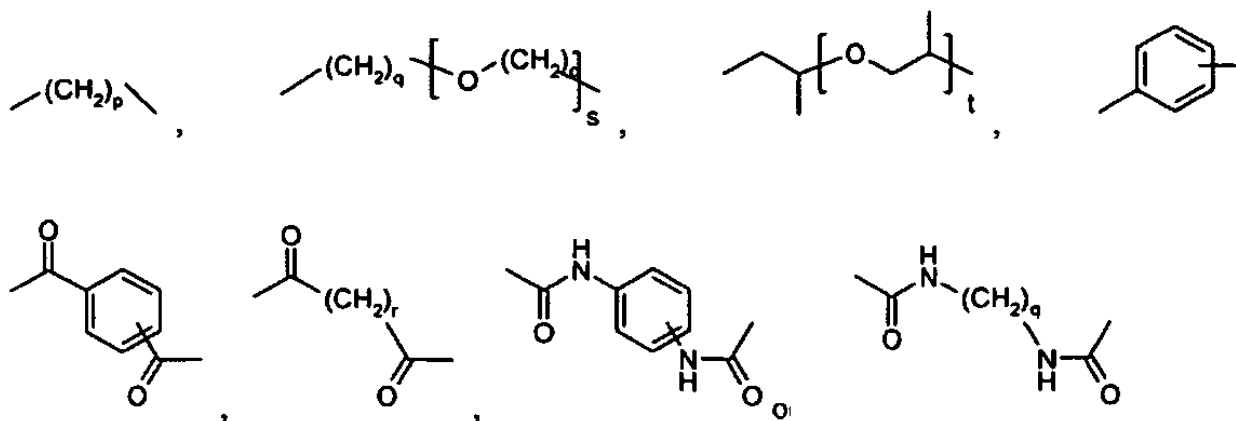
R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,

X representa un puente de fórmula



O, S, SO₂ o CO,

5 Y representa un puente de fórmula



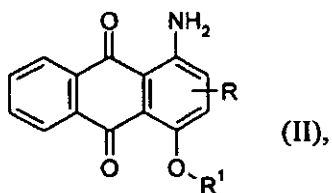
l representa un número entero de 0 a 8,

m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,

q representa un número entero de 2 a 8 y

10 s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,

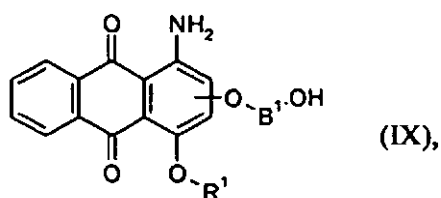
se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto antraquinona de fórmula (II)



en la que

15 R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido y

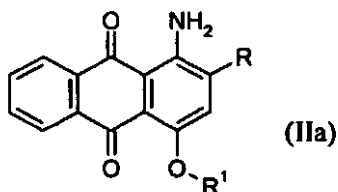
R representa cloro, bromo o fenoxi, con un compuesto antraquinona de fórmula (IX)



en la que

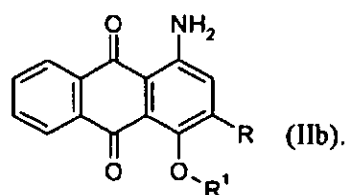
R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido

Con las fórmulas (II), (IV) y (IX) análogamente a la fórmula (I), se quiere mencionar los correspondientes isómeros, por ejemplo,



5

y



10

La reacción se lleva a cabo, ventajosamente, en una relación molar (II)/(III) o (IV)/(V) o (IV)/(VI) o (IV)/(VII) o (IV)/(VIII) de 2/1 o en relación molar (II)/(IX) de 1/1. Sin embargo, puede ser ventajoso, utilizar uno de los dos componentes en exceso respecto a esta relación.

La reacción se lleva a cabo, ventajosamente, en un disolvente. Ejemplos de estos son disolventes apróticos dipolares, como N-metilo o etilpirrolidona, dimetilformamida y disolventes aromáticos, como tolueno, xileno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, éster metílico del ácido benzoico, así como heterociclos como piridina, quinolina.

15

La reacción se lleva a cabo, por ejemplo, en una base. Bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxido, carbonatos, aminas, por ej., hidróxido alcalino como hidróxido sódico o hidróxido potásico, carbonato alcalino, como carbonato sódico o potásico, aminas como piridina, quinolina, trietilamina.

También se pueden añadir catalizadores de transferencia de fase como sales de amonio cuaternario o éteres corona. Ejemplos son bromuro de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, cloruro de tricaprilmetilamonio, 18-corona-6.

20

La reacción se lleva a cabo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 80 a 220°C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 180°C, prefiriéndose especialmente en el intervalo de 100 a 160°C.

25

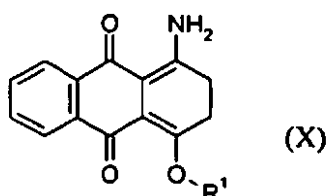
Se prefieren especialmente en la reacción de los compuestos de fórmula (II) con los de fórmula (III) carbonato sódico o potásico anhidro como base y N-metil o etilpirrolidona como disolvente o carbonato sódico o potásico anhidro como base, 1,2-diclorobenceno como disolvente y 18-corona-16 o bromuro de tetrabutilamonio o cloruro de tricaprilmetilamonio como catalizador de transferencia de fase. Una vez finalizada la reacción, los productos de reacción pueden precipitarse, por ejemplo, mediante la adición de alcoholes como metanol o etanol o agua o mezclas de los mismos y aislarse por filtración y dado el caso purificarlos adicionalmente.

Otro procedimiento para la producción de los colorantes de fórmula (I), en la que

B representa un puente $-CH_2-B^2-CH_2-$,

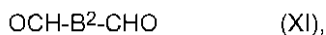
30

se lleva a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto dihidroantraquinona, que es una forma tautómera de fórmula (X)



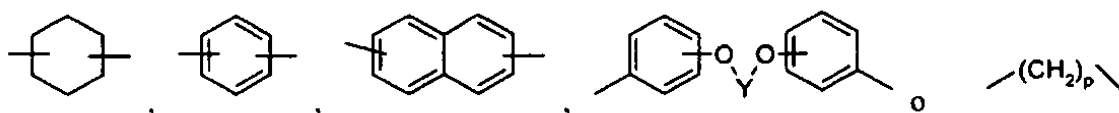
en la que

R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido, con un aldehído bifuncional de fórmula (XI)

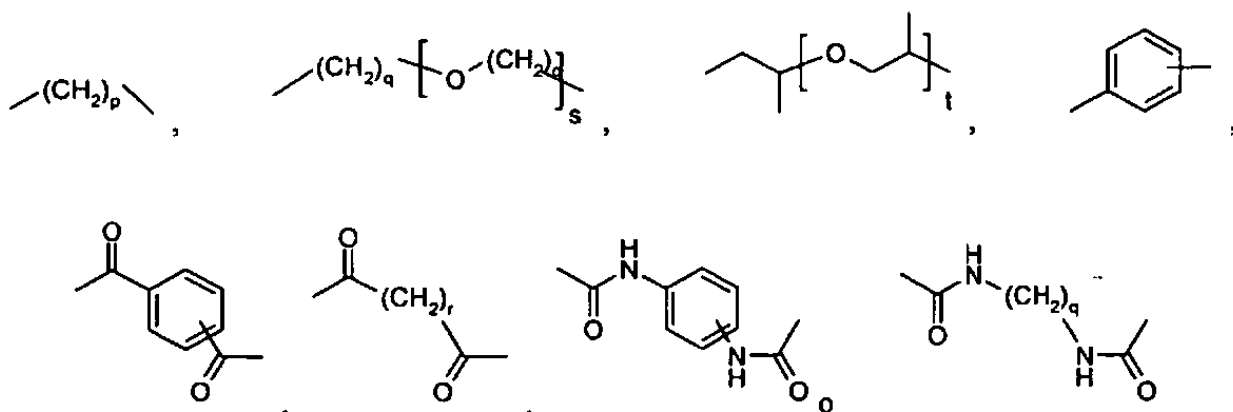


5 en la que

B^2 representa un puente de fórmula



Y representa un puente de fórmula



10 p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,

q representa un número entero de 2 a 8y

s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

La reacción se lleva a cabo, por ejemplo, en una relación molar (X)/(XI) de 2/1. Sin embargo, puede ser ventajoso utilizar uno de los dos componentes en exceso respecto a esta relación.

15 La reacción se lleva a cabo ventajosamente en un disolvente. Son ejemplos de ellos alcoholes C_1-C_{10} como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol, pentanol, hexanol, alcohol bencílico, disolventes apróticos dipolares como N-metil o etilpirrolidona, dimetilformamida y disolventes aromáticos como tolueno, xileno, clorobenceno, 1-2-diclorobenceno, éster metílico del ácido benzoico, así como heterociclos como piridina, quinolina.

20 La reacción se lleva a cabo ventajosamente en presencia de ácidos y/o bases. Ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido benzenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido acético, ácido metanosulfónico. Bases adecuadas son, por ejemplo, aminas como piperidina, morfina, piperazina, piridina, quinolina, trietilamina. Igualmente ventajosa es la combinación de ácidos y bases, por ejemplo, ácido acético y piperidina.

La reacción se lleva a cabo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 40 a 180°C, preferiblemente en el intervalo de 70 a 120°C.

25 Una vez finalizada la reacción, los productos de reacción pueden precipitarse, por ejemplo, mediante la adición de alcoholes como metanol o etanol o agua o mezclas de los mismos y aislarse por filtración y dado el caso purificarlos adicionalmente.

Las mezclas madre contienen de 15 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 70% en peso.

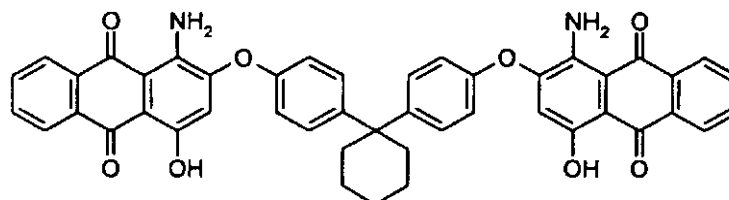
La invención se refiere además al uso de los compuestos de fórmula I para la coloración en masa de plásticos.

La invención se refiere además al uso del compuesto de fórmula I de la invención o de las mezclas de la invención para la coloración de fibras sintéticas, preferiblemente en forma dispersa.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 Se agitaron en una atmósfera de nitrógeno 2,70 gde ciclohexiliden-bisfenol en 20 ml de N-metilpirrolidona con 4 ml de hidróxido potásico al 50% durante 3 h a 100°C. A continuación se añadieron 6,40 g de 1-amino-2-bromo-4-hidroxiantraquinona. Se agitó durante 2 h a 120°C, se enfrió hasta 80°C, se diluyó con 15 ml de metanol y tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión. Después de lavar con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 3,90 g (52% del teórico) de un polvo rojo de fórmula

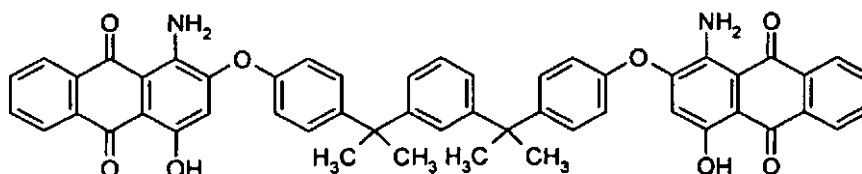


10

UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 523, 561 \text{ nm}$, $\epsilon = 24880 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 523 nm).

Ejemplo 2

De forma análoga al ejemplo 1, pero utilizando 3,5 gde 4,4'-(1,3-fenilidendiisopropiliden)-bisfenol se obtuvieron 4,80 g (57,6% del teórico) de un polvo rojo de fórmula

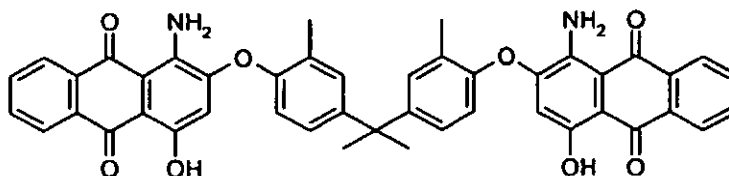


15

UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 523, 560 \text{ nm}$, $\epsilon = 20850 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 523 nm).

Ejemplo 3

- 20 Se agitaron en una atmósfera de nitrógeno 2,30 gde 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano en 15 ml de N-metilpirrolidona con 4 ml de hidróxido potásico al 50 por ciento durante 3 h a 100°C. A continuación se añadieron 5,71 g de 1-amino-2-bromo-4-hidroxiantraquinona. Se agitó durante 7 h a 120°C, se enfrió a 80°C, se diluyó con 15 ml de metanol y tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión. Después de lavar con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 1,07 g (16 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula

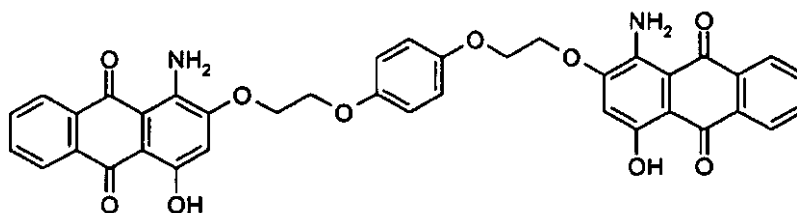


- 25 UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 522, 558 \text{ nm}$, $\epsilon = 23970 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 522 nm).

Ejemplo 4

- 30 Se añadieron en una atmósfera de nitrógeno 2,50 gde 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)benceno, 1,42 gde hidróxido potásico y 8,36 gde 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona a 20 ml de N-etilpirrolidona y se agitaron durante 11 h a 130°C. Después de enfriar hasta 80°C se diluyó con 60 ml de metanol y tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión. Después de lavar con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente se secó en vacío a 80°C. Se

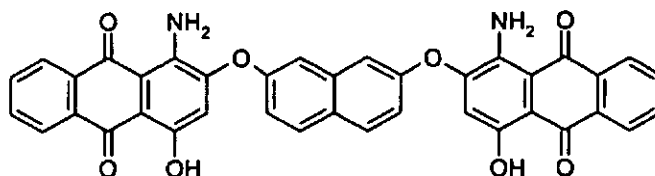
obtuvieron 6,80 g (80 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula



UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 518, 555 \text{ nm}$, $\epsilon = 24420 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 518 nm).

Ejemplo 5

- 5 Se añadieron en una atmósfera de nitrógeno 2,50 g de 2,7-dihidroxinaftaleno, 3,31 g de carbonato sódico anhidro, 0,83 g de 18-corona-6 y 9,93 g de 1-amino-2-bromo-4-hidroxiantraquinona a 25 ml de 1,2-diclorobenceno y se agitó durante 4 h a 165°C. Tras enfriar hasta 80°C se diluyó con 60 ml de metanol, se agitó durante 1 h a 60°C y tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión. Después de lavar con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 7,51 g (76 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula

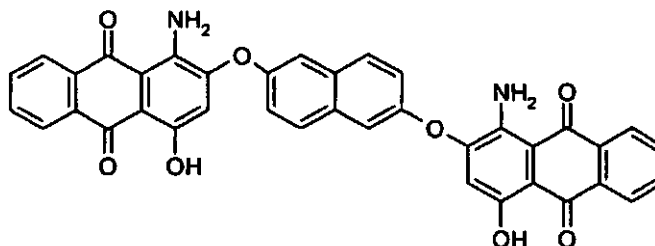


10

UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 525, 560 \text{ nm}$, $\epsilon = 26710 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 525 nm).

Ejemplo 6

De forma análoga al ejemplo 5 se obtuvieron utilizando 2,50 g de 2,6-dihidroxinaftalina, 8,00 g (80,8% del teórico) de un polvo rojo de fórmula

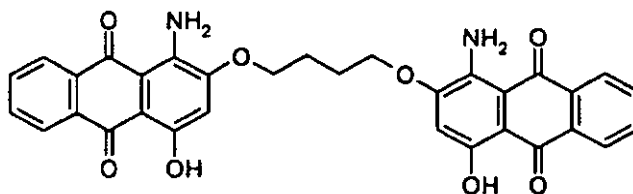


15

UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 525, 561 \text{ nm}$, $\epsilon = 23870 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 525 nm).

Ejemplo 7

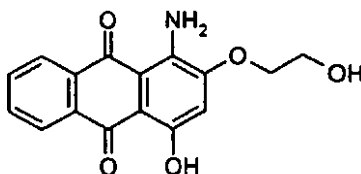
- 20 Se agitaron en una atmósfera de nitrógeno 2,50 g de 1,4-butandiol y 5,88 g de carbonato sódico en 35 ml de N-etilpirrolidona durante 3 h a 150°C. A continuación se añadieron 18,4 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona y se agitó durante 24 h a 160°C. Tras enfriar hasta 80°C se diluyó con 60 ml de metanol, se agitó durante 1 h a 60°C y tras enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró con succión. Después de lavar con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente, se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 8,53 g de un polvo rojo. Este se hirvió dos veces en 100 ml de tolueno para su purificación, se filtró con succión en caliente y se lavó con 250 ml de tolueno caliente y a continuación con 100 ml de metanol caliente. A continuación se lavó con 100 ml de agua caliente y se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 5,42 g (35 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula
- 25



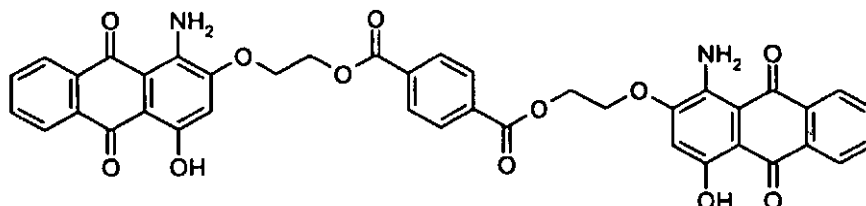
UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 518, 556 \text{ nm}$, $\epsilon = 14740 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 518 nm).

Ejemplo 8

- 5 a) Se disolvieron 2,24 g de hidróxido potásico en 62 g de etilenglicol. Se añadieron 9,9 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona y se agitó en una atmósfera de nitrógeno durante 6 h a 120°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión, se lavó con 20 ml de etilenglicol y 100 ml de agua y se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 7,7 g (86 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula



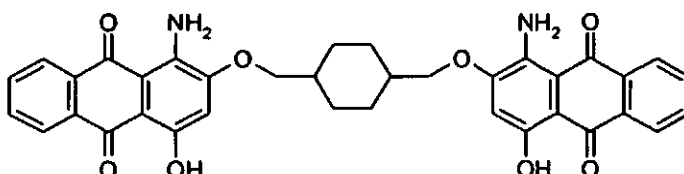
- 10 b) Se dispusieron 2,0 g del producto de a) en una atmósfera de nitrógeno en 25 ml de piridina. Se añadieron 0,68 g de dicloruro del ácido tereftálico y se agitó durante 7 h a reflujo. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión, se lavó con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente y se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 1,85 g (76 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula



UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 518, 555 \text{ nm}$.

15 Ejemplo 9

- 20 Se agitaron en una atmósfera de nitrógeno 2,53 g de 1,4-ciclohexanodimetanol y 3,71 g de carbonato sódico anhidro en 30 ml de N-etilpirrolidona durante 3 h a 120°C. Se añadieron 11,49 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona y a continuación se agitó durante 15 h a 160°C. Tras enfriar hasta 100°C se diluyó con 60 ml de metanol y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se filtró con succión, se lavó con 10 ml de metanol y 100 ml de agua caliente y se secó a 80°C en vacío. El producto bruto se hirvió en 100 ml de tolueno durante 3 horas agitando, se filtró con succión en caliente, se lavó con 10 ml de tolueno caliente y se lavó con 30 ml de metanol y se secó en vacío a 80°C. Se obtuvieron 2,71 g (25 % del teórico) de un polvo rojo de fórmula

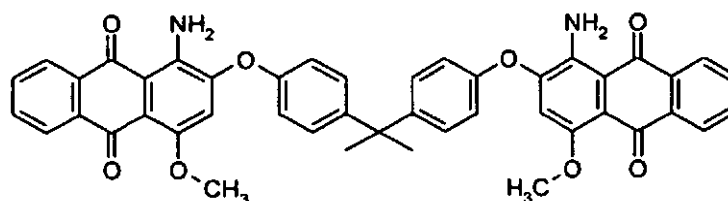


UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 519, 555 \text{ nm}$, $\epsilon = 21960 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 519 nm).

25 Ejemplo 10

De forma análoga al ejemplo 1 se obtuvieron utilizando 2,3 g de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 6,69 g de 1-amino-2-

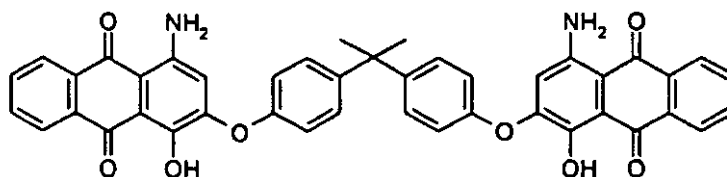
bromo-4-metoxiantraquinona 4,73 g (64,3 % del teórico) del colorante rojo de fórmula



UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 521, 552 \text{ nm}$, $\epsilon = 13450 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 521 nm).

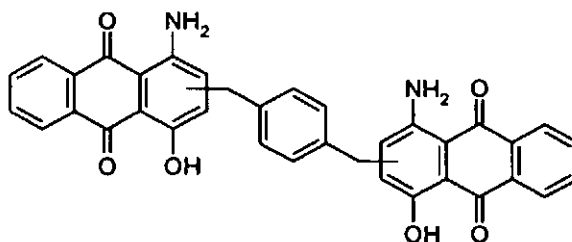
Ejemplo 11

- 5 De forma análoga al ejemplo 1 se obtuvo utilizando 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 1-amino-3-bromo-4-hidroxiantraquinona el colorante de fórmula



Ejemplo 12

- 10 Se agitaron en una atmósfera de nitrógeno 6,70 gde tereftalato de aldehído, 24,1 gde 1-amino-4-hidroxidihidroantraquinona, 2,55 gde piperidinay 1,80 gde ácido acético en 150 ml de N-metilpirrolidona durante 8 h a 150°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se filtró con succión la suspensión violeta, se lavó con 40 ml de N-metilpirrolidona, 100 ml de metanol y 300 ml de agua caliente. Tras secar en vacío a 80°C, se obtuvieron 15,8 g (54 % del teórico) de un polvo violeta de fórmula



- 15 UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{máx}} = 538, 574 \text{ nm}$.

Ejemplos de coloraciones

- 20 a) Se mezclan intensamente durante 15 minutos en una mezcladora de tambor 100 gde granulado de poliestireno y 0,02 g del colorante del Ejemplo 4. El granulado seco coloreado se procesa a 240°C en una máquina de moldeo por inyección por tornillo sin fin. Se obtienen planchas transparentes de color rojo azulado con una resistencia a la luz y una resistencia a la migración muy buenas. En lugar del polimerizado de poliestireno, también pueden utilizarse copolímeros con butadieno y acrilonitrilo. Si se añaden adicionalmente 0,5 g de dióxido de titanio, se obtienen coloraciones con una intensidad de color opaca.
- 25 b) Se mezclan 0,025 g del colorante del Ejemplo 4 con 100 gde politereftalato de etileno de un tipo transparente y se homogeneizan en una extrusora de doble husillo a 280°C. Se obtiene una coloración transparente rojo azulado con una resistencia a la luz y una resistencia a la migración muy buenas. Tras la posterior granulación, el plástico coloreado puede procesarse siguiendo los métodos habituales del moldeo termoplástico. Si se añade dióxido de titanio al 1%, se obtiene una coloración opaca.
- 30 c) Se mezclan en seco 100 gde un policarbonato comercial en forma de granulado con 0,03 g del colorante del Ejemplo 4. Los gránulos de polvo se homogeneizan en una extrusora de doble husillo a 290°C. Se obtiene una coloración transparente rojo azulado con una resistencia a la luz y una resistencia a la migración

muy buenas. El policarbonato coloreado se extrae de la extrusora en forma de hebra que se procesa para obtener un granulado. El granulado puede procesarse según los métodos habituales de la confección de masas termoplásticas. Si se añade dióxido de titanio al 1%, se obtiene una coloración opaca.

d) Se procede de forma análoga, utilizando un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo, pero homogeneizando a 190°C.

e) En 98,9 gde estireno se disuelven 0,05 g de terc-dodecilmercaptano y 0,05 g del colorante del Ejemplo 4. Esta disolución se dispersa en una solución de 200 g de agua desmineralizada, 0,3 g de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado (por ej. Mowiol ® 50/88) y 0,05 gde bencenosulfonato de dodecilo. Tras la adición de 0,1 g de peróxido de dibenzoilo disuelto en 1 g de estireno, la dispersión se calienta agitando vigorosamente hasta 80°C y se inicia la polimerización. Utilizando las siguientes condiciones de polimerización: 4 h a 80°C, 2 h a 90°C, 3 h a 110°C, 2 h a 130°C, se obtiene el polimerizado con un rendimiento del 98% del teórico. El polimerizado precipita en forma de perlas que presentan, dependiendo de las condiciones de agitación, un diámetro de 0,1 a 1,5 mm (valor D_{50}). El polimerizado se separa por filtración del suero y se seca a 110°C hasta una humedad residual del 0,5%. Tras fundirlo (rodillo caliente), se añade a la mezcla 0,5% de estearato de zinc y 0,2% de ionol y el polimerizado se granula.

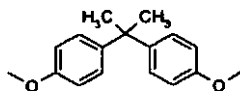
El polimerizado rojo azulado puede procesarse mediante los métodos habituales del moldeo termoplástico, por ej., mediante el procedimiento de moldeo por inyección, en piezas moldeadas transparentes rojas azuladas.

De manera análoga se pueden utilizar los colorantes de los Ejemplos 1-3 y 5-11, así como los colorantes y mezclas de las siguientes tablas. Se obtienen coloraciones rojo o marrones con buenas características de resistencia.

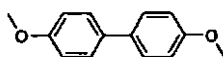
Ejemplos de mezclas

Se utilizaron los siguientes colorantes:

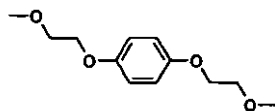
(1) = Fórmula (Ia) con $R^1 = H$ y -B- =



(2) = Fórmula (Ia) con $R^1 = H$ y -B- =



(3) = Ejemplo 4 = Fórmula (Ia) con $R^1 = H$ y -B- =

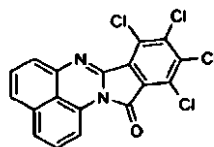


(4) = Fórmula (L) con $R^{10} = COOCH_3$ y $R^{11} = H$

(5) = Fórmula (C) con $R^{20} = COOCH_3$, $R^{21} = R^{23} = CH_3$, $R^{22} = R^{24} = CN$, $R^{25} = -CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $R^{26} = H$.

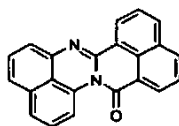
(6) = Fórmula (LIII)

(7) =



(C. I. Disolvente Rojo 135)

(8) =



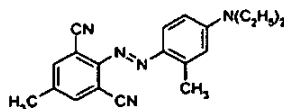
(10)= Fórmula (CCI)

(11)= Fórmula (CCII) con $R^{29} = H$

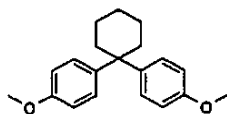
(12)= Fórmula (CCIII) con $R^{30} = CH_3$, $R^{31} = CN$, $R^{32} = Etilo$, $R^{33} = p$ -ciclohexilo

5 (13)= Fórmula (CCLI) con $R^{34} = R^{35} = H$, $R^{36} = R^{37} = p$ -CH₃

(14)=



(15) = Ejemplo 1 = Fórmula (Ia) con $R^1 = H$ y -B- =



10 Ejemplos de coloración de las mezclas

PET transparente 2mm	Transmitancia valores cromáticos CIE				
	Ilum.	Ángulo	L*	a*	b*
(7) (Comparación)	D65	10°	54,1	68,9	48,9
(8) (Comparación)	D65	10°	52,8	66,5	70,5
(14) (Comparación)	D65	10°	37,2	70,9	56,8
(5) (Comparación)	D65	10°	38,4	74,4	29,6
Ámbar1 a (Comparación)	D65	10°	61,1	14,9	59,3
Ámbar 1b	D65	10°	63,0	13,6	59,0
Ámbar 1 c	D65	10°	62,3	13,9	58,6
Ámbar 1 d	D65	10°	61,9	14,3	59,3
Ámbar2 a (Comparación)	D65	10°	59,7	10,8	46,0
Ámbar 2 b	D65	10°	60,9	10,1	45,3
Ámbar 2 c	D85	10°	61,6	10,7	45,4
Ámbar 2 d	D65	10°	58,7	11,7	46,0
Ámbar3 a (Comparación)	D65	10°	77,3	3,2	43,6
Ámbar 3 b	D65	10°	77,0	2,8	45,5
Ámbar 3 c (Comparación)	D65	10°	62,8	13,7	58,5
Ámbar 3 d	D65	10°	62,4	14,0	59,4

PET transparente 2mm	(continuación) Transmitancia valores cromáticos CIE				
	Illum.	Ángulo	L*	a*	b*
Ámbar 3 e (Comparación)	D65	10°	35,5	28,3	55,4
Ámbar3 f	D65	10°	35,7	29,4	55,1
Ámbar4 a (Comparación)	D65	10°	74,6	3,7	33,6
Ámbar 4 b	D65	10°	74,9	3,5	33,6
Ámbar 4 c (Comparación)	D65	10°	60,8	10,1	45,3
Ámbar 4 e (Comparación)	D65	10°	30,0	21,2	44,7
Ámbar4 f	D65	10°	30,6	22,8	44,7
(5) (Comparación)	D65	10°	43,8	80,3	3,4
(1)	D65	10°	52,1	80,4	-13,6
(2)	D65	10°	50,2	81,0	-12,1
(3)	D65	10°	55,7	77,2	-4,9
Rojo 1 a	D65	10°	42,5	73,2	72,5
Rojo 1 b	D65	10°	50,4	71,2	54,5
Rojo 1 c	D65	10°	62,2	56,8	32,7
(7) (Comparación)	D65	10°	54,0	69,0	48,9
Rojo 2 a	D65	10°	48,2	72,1	51,3
Rojo 2 b	D65	10°	46,6	72,4	51,1
Rojo 2 c	D65	10°	51,9	69,8	59,9
Rojo 2 d	D65	10°	47,5	71,3	59,1
Rojo 2 e	D65	10°	46,1	71,7	57,9
Rojo 2 f	D65	10°	51,1	69,6	66,0
Ámbar5 a (Comparación)	D65	10°	61,7	14,5	59,2
Ámbar 5 b	D65	10°	81,0	13,1	50,9
Ámbar 5 c	D65	10°	60,8	13,2	48,8
Ámbar 5 d	D65	10°	62,6	13,3	55,2
Ámbar 5 e	D85	10°	57,0	24,9	70,3
Ámbar5 f	D65	10°	56,8	24,2	66,7
Ámbar5 g	D65	10°	59,0	23,3	73,1

ES 2 384 409 T3

PET transparente 2mm	Colorante / 100g PET [g]				Total de colorante
	(7) Comparación	(8) Comparación	(14) Comparación	(5)	
(7) (Comparación)	0,05000				0,050000
(8) (Comparación)		0,05000			0,050000
(14) (Comparación)			0,05000		0,050000
(5) (Comparación)				0,05000	0,050000

Colorante / 100 g PET [g]							
PET transparente 2 mm	(7) Comparación	(5)+(4) 50,8/ 49,2	(13)	(10)	(11)	(12)	Total de colorante
Ámbar 1 a (Comparación)	0,01210		0,00315	0,00475			0,020000
Ámbar 1 b		0,00370	0,00314	0,00492			0,011760
Ámbar 1 c		0,00350	0,00310		0,01320		0,019800
Ámbar 1 d		0,00370	0,00310			0,00470	0,011500
							0,000000
Ámbar 2 a (Comparación)	0,01230		0,00460	0,00310			0,020000
Ámbar 2 b		0,00370	0,00400	0,00290			0,010601
Ámbar 2 c		0,00340	0,00360		0,00830		0,015300
Ámbar 2 d		0,00370	0,00410			0,00300	0,010800
Ámbar 3 a (Comparación)	0,00605		0,00157	0,00238			0,010000
Ámbar 3 b		0,00019	0,00016	0,00025			0,000588
Ámbar 3 c (Comparación)	0,01210		0,00315	0,00475			0,020000
Ámbar 3 d		0,00370	0,00314	0,00492			0,011760
Ámbar 3 e (Comparación)	0,03024		0,00787	0,01189			0,050000
Ámbar 3 f		0,00925	0,00785	0,01230			0,029400

(continuación)
Colorante / 100 g PET [g]

PET transparente 2 mm	(7) Comparación	(5)+(4) 50,8/ 49,2	(13)	(10)	(11)	(12)	Total de colorante
Ámbar4 a (Comparación)	0,00615		0,00229	0,00156			0,010000
Ámbar 4 b		0,00185	0,00200	0,00145			0,005300
Ámbar 4 c (Comparación)	0,01229		0,00459	0,00312			0,020000
Ámbar 4 d		0,00370	0,00400	0,00290			0,010600
Ámbar 4 e (Comparación)	0,03070		0,01150	0,00780			0,050000
Ámbar4 f		0,00925	0,01000	0,00725			0,026500

Colorante / 100 g PET [g]

PET transparente2mm	(7) Comparación	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	Total de colorante
(5) (Comparación)		0,02500					0,025000
(1)			0,02500				0,025000
(2)				0,02500			0,025000
(3)					0,02500		0,025000
Rojo 1 a		0,02540				0,02460	0,050000
Rojo 1 b			0,02700			0,00550	0,032500
Rojo 1 c			0,01350			0,00280	0,016300
(7) (Comparación)	0,05000						0,050000
Rojo 2 a			0,03000			0,01800	0,048000
Rojo 2 b				0,03000		0,01800	0,048000
Rojo 2 c					0,03000	0,01800	0,048000
Rojo 2 d			0,03000			0,00600	0,036000
Rojo 2 e				0,03000		0,00600	0,036000
Rojo 2 f					0,03000	0,00600	0,036000

Colorante / 100g PET [g]

PET transparente2mm	(7) Comparación	(1)	(2)	(3)	(13)	(4)	(6)	(10)	Total de colorante
Ámbar5 a (comparación)	0,01210				0,00315			0,00475	0,020000
Ámbar 5 b		0,00570			0,00320		0,00340	0,00480	0,017100
Ámbar 5 c			0,00530		0,00320		0,00310	0,00480	0,016400
Ámbar 5 d				0,00600	0,00320		0,00360	0,00480	0,017600
Ámbar 5 e		0,00530			0,00320	0,00320		0,00480	0,016500
Ámbar5 f			0,00500		0,00320	0,00300		0,00480	0,016000
Ámbar5 g				0,00550	0,00320	0,00330		0,00480	0,016800

Disoluciones de las mezclas

La solubilidad máxima de los colorantes se determinó en éter metílico del ácido benzoico. A estas soluciones saturadas se añadió a continuación la cantidad citada del colorante naranja (4) (= Fórmula (L) con $R^{10} = \text{COOCH}_3$ y $R^{11} = \text{H}$). Este colorante se disolvió completamente.

5 **Solubilidad máxima de los colorantes en éster metílico del ácido benzoico y datos espectrales**

Colorante	Solubilidad g/100ml	Máximo de absorción	E11
(7)	0,107	496 nm	0,17
(5)	0,37	536 nm	3,2
(15)	0,57	523, 558 nm	1,8
(1)	0,55	523, 558 nm	1,75
(2)	0,05	524, 560 nm	0,06
(4)	1,64	471 nm	19

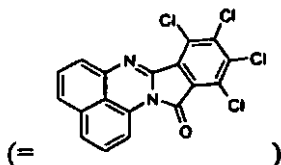
E11 = Extinción de 1 g de esta disolución en 100 ml de N-metilpirrolidona medida en una cubeta de 1 cm.

Disoluciones de las mezclas rojas en éster metílico del ácido benzoico y datos espectrales

Colorante 1	Cantidad g/100ml	Colorante 2	Cantidad g/100ml	Máximo de absorción	E11
(7)	0,107	-	-	496 nm	0,17
(5)	0,37	(4)	0,346	490 nm	5
(15)	0,57	(4)	0,6	477, 557 (h) nm	7,45
(15)	0,57	(4)	0,383	481, 517 (h), 558 nm	5
(15)	0,57	(4)	0,15	489, 519, 559 nm	2,6
(1)	0,55	(4)	0,583	475, 556 (h) nm	6,65
(1)	0,55	(4)	0,138	489, 519, 558 nm	2,8
(2)	0,05	(4)	0,07	473, 557 (h) nm	0,7
(2)	0,05	(4)	0,035	492, 521, 560 nm	0,66

10 E11 = Extinción de 1 g de esta disolución en 100 ml de N-metilpirrolidona medida en una cubeta de 1 cm(h) = hombro

Se analizaron los datos espectrales de las disoluciones. Se observa que, respecto a la intensidad de color (= extinción) máxima que se puede obtener con una disolución saturada del colorante de comparación (7)



15 las disoluciones de los colorantes rojos y las mezclas rojas de la invención tienen una intensidad de color de hasta 80 veces superior.

Ensayos de extrusión

Los ensayos de extrusión se realizaron con PET como plástico y

- a) con el colorante de comparación (7)
- b) con una mezcla 50/50 del colorante rojo (5) y del colorante naranja (4)

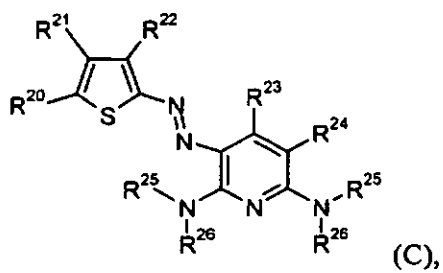
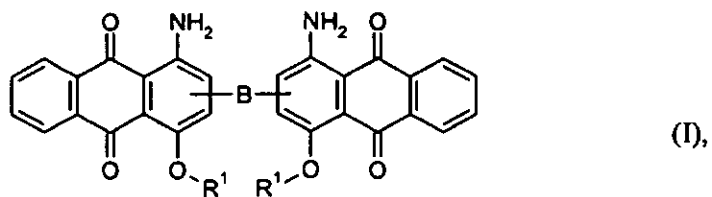
5 Para los ensayos se utilizó una extrusora de la empresa Leistritz de tipo ZSE 18 HP. El número de revoluciones se ajustó a una velocidad constante de 600 rpm y la temperatura de la cubierta del cilindro se mantuvo a 245°C. La dosificación de la mezcla PET/colorante se realizó a través de una unidad de dosificación del tipo Brabender DS28 de tornillo único a una velocidad de 25 rpm. El tipo de PET utilizado fue el Voridian 9921 W.

10 Como puede verse en la tabla siguiente, cuando se usa el colorante (7), la presión de la masa aumenta considerablemente de 1200 kPa hasta 1600 kPa si la concentración del colorante se aumenta del 20 al 30%. Por el contrario, cuando se utiliza una mezcla de colorante (5) y (4) en partes iguales y en un porcentaje total de colorante del 30%, la presión de la masa es considerablemente menor, 400 kPa y sorprendentemente no aumenta más para una concentración total del colorante del 45%. Por lo tanto, es posible una carga considerablemente superior de la mezcla.

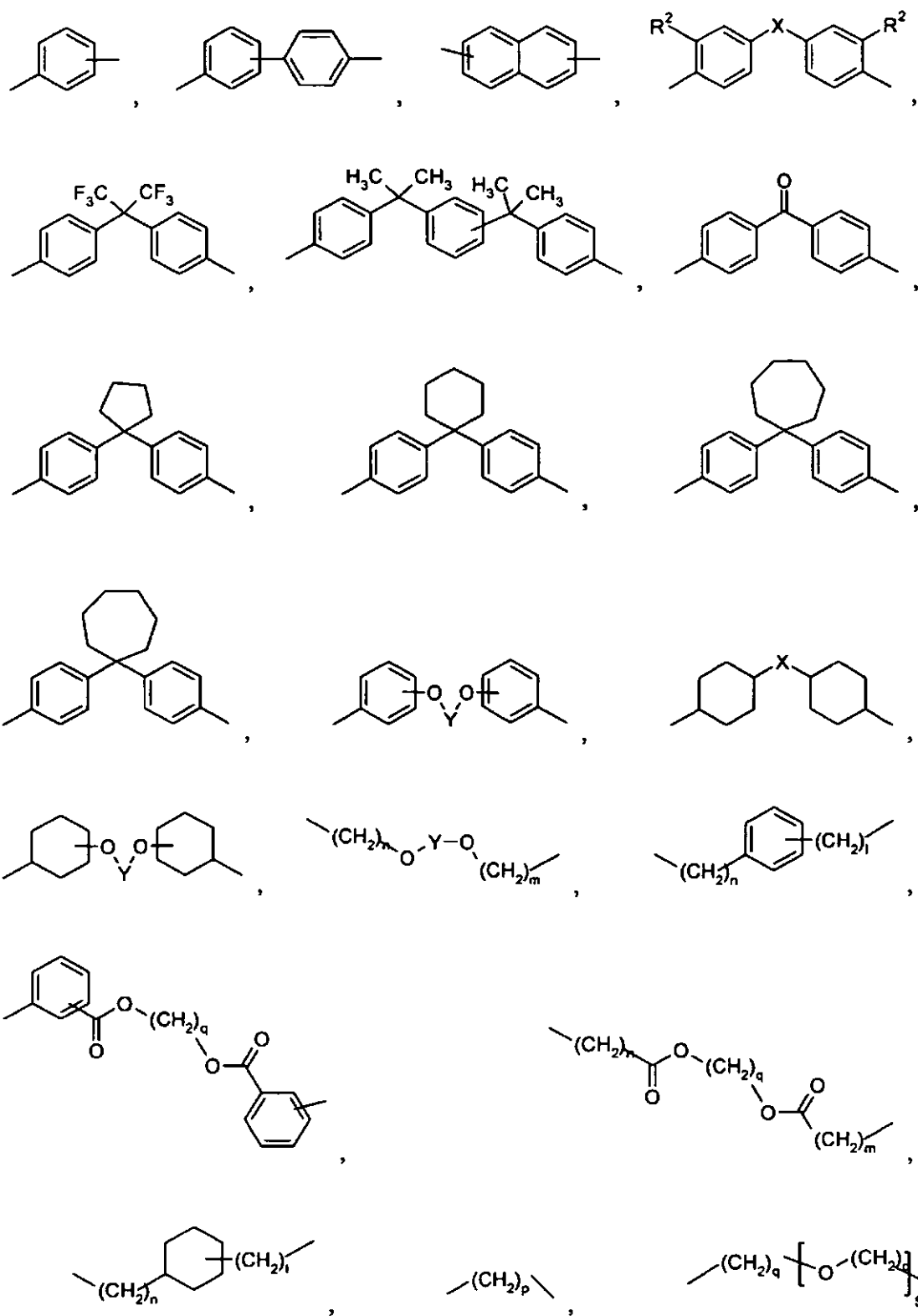
Contenido de colorante	Presión (kPa)	
	Mezcla del colorante (5) y (4) 1:1	Colorante (7)
20	700	12
30	400	16
40	400	-
45	400	-

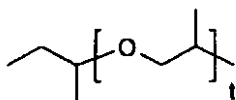
REIVINDICACIONES

1. Mezclas que contienen al menos un colorante rojo de fórmula (I) o (C)

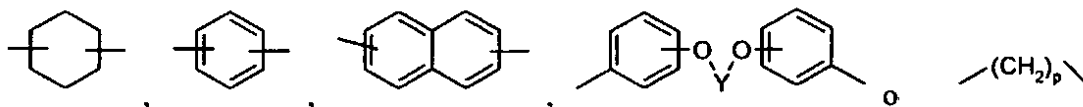


- 5 en la que
 R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido,
 B representa un puente de fórmulas $-O-B^1-O$ o $H_2-B^2-CH_2-$
 B^1 representa un puente de fórmula



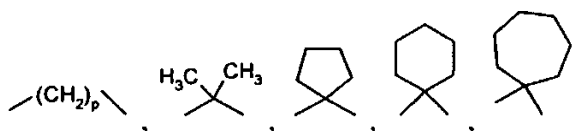


B² representa un puente de fórmula



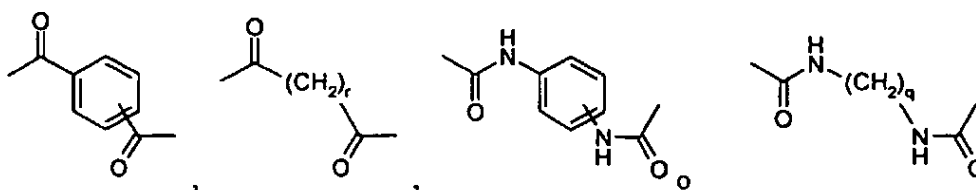
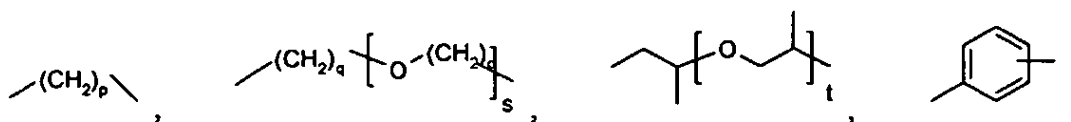
R² representan hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o flúor,

5 X representa un puente de fórmula



O, S, SO₂ o CO,

Y representa un puente de fórmula



10 1 representa un número entero de 0 a 8,

m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,

q representa un número entero de 2 a 8y

s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,

R²⁰ y R²² representan independientemente entre sí ciano o alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido,

15 R²¹ hidrógeno o alquilo C₁-C₃ dado el caso sustituido,

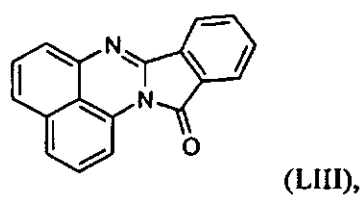
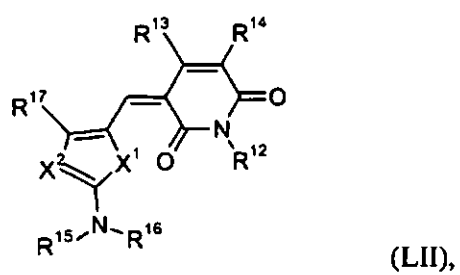
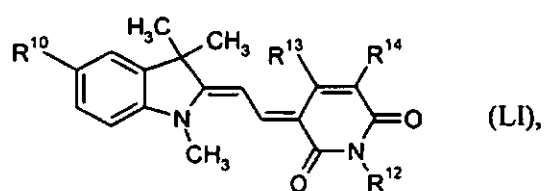
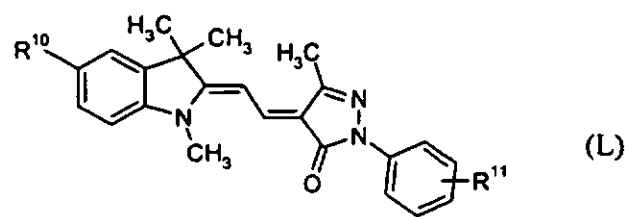
R²³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido,

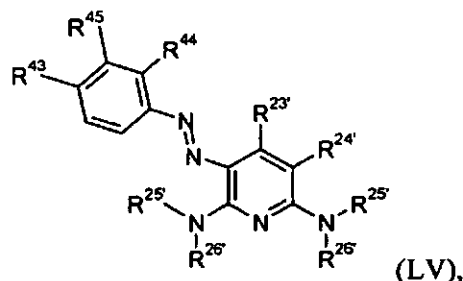
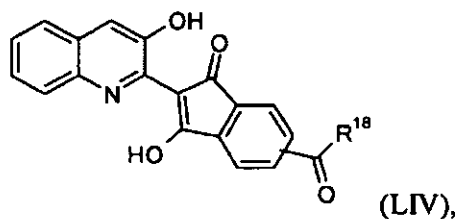
R²⁴ representa ciano, alquil C₁-C₈ sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C₁-C₈ carbonilo dado el caso sustituido,

20 R²⁵ representa alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido, arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido,

R²⁶ representa hidrógeno o independientemente de R²⁵ tiene el significado de R²⁵ o NR²⁵R²⁶ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,

y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV)





en la que

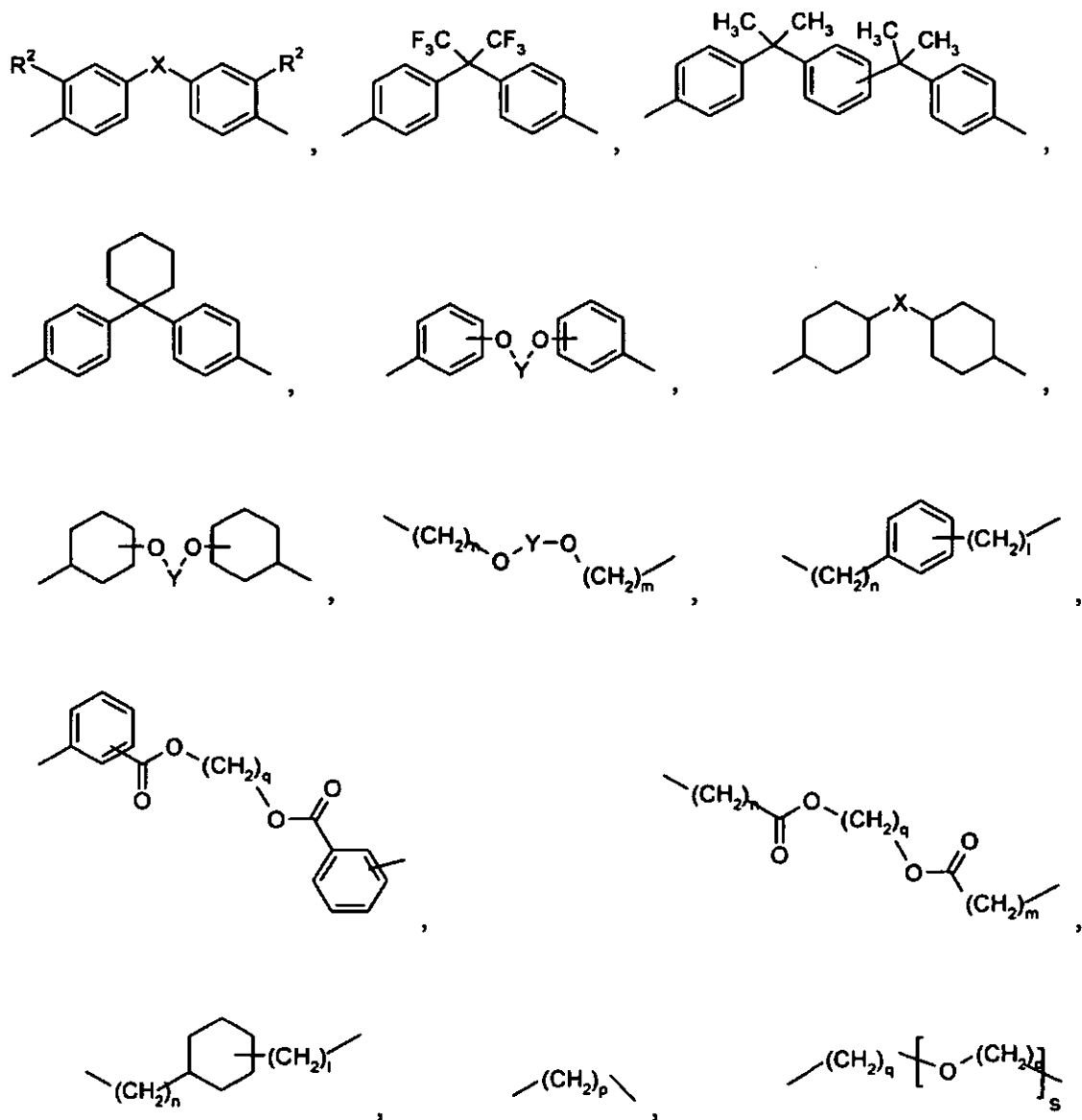
R^{10} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, alquil C_1-C_8 sulfonilo dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido, nitro, cianoo flúor,
 R^{11} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido, nitro, cianoo flúor,
 R^{12} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido,
 R^{13} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido,
 R^{14} representa ciano, alquil C_1-C_8 sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido, X^1 representa O o S,
 X^2 representa N o C-CN,
 R^{15} y R^{16} representan independientemente entre sí alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido o
 $NR^{15}R^{16}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,
 R^{17} representa hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ,
 R^{18} representa arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,
 $R^{23'}$ representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido,
 $R^{24'}$ representa ciano, alquil C_1-C_8 sulfonilo dado el caso sustituido o alcoxi C_1-C_8 carbonilo dado el caso sustituido,
 $R^{25'}$ representa alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido, arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,
 $R^{26'}$ representa hidrógeno independientemente de $R^{25'}$, tiene el significado de $R^{25'}$ o
 $NR^{25'}R^{26'}$ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,
 R^{43} y R^{44} representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1-C_4 dado el caso sustituido, especialmente con uno varios alquilo C_1-C_4 sustituidos con flúor, nitro, ciano, alcoxi C_1-C_4 carbonilo y R^{45} representa hidrógeno, metilo, flúoro cloro.

2. Mezcla según la reivindicación 1, que contiene un colorante rojo de fórmula (I) y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV), especialmente de fórmula (L).

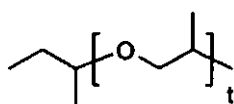
3. Mezcla según la reivindicación 1, que contiene un colorante rojo de fórmula (C) y al menos un colorante naranja de fórmula (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV) o (LV), especialmente de fórmula (L).

4. Mezcla según la reivindicación 1, que contiene un colorante rojo de fórmula 1, en la que

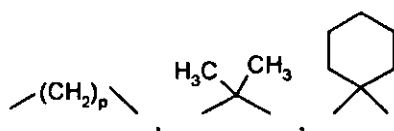
R^1 representa hidrógeno o metilo,
 B^1 representa un puente de fórmula



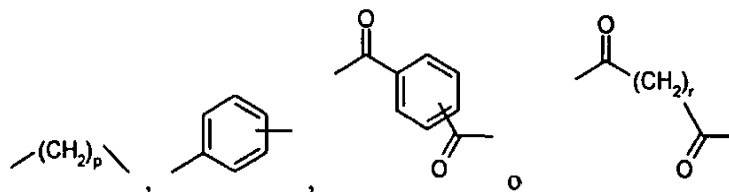
o



5 R² representa metilo o cloro,
X representa un puente de fórmula



u O,
Y representa un puente de fórmula

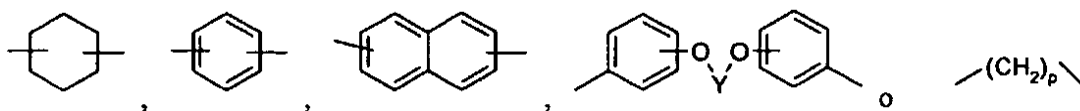


l representa un número entero de 0 a 4,
m, n y p representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,
q y r representan independientemente entre sí un número entero de 2 a 6,
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 2 y

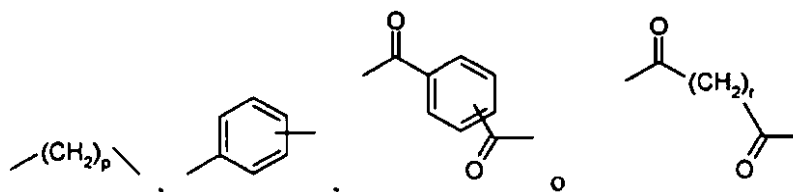
las posiciones en el anillo no determinadas significan 1,2-, 1,3- o 1,4-.

5. Mezcla según la reivindicación 1 que contiene un colorante rojo de fórmula (I), en la que

R¹ representa hidrógeno o metilo,
B² representa un puente de fórmula



Y representa un puente de fórmula



p representa un número entero de 1 a 6 y
representa un número entero de 2 a 6 y

las posiciones de anillo no determinadas en los anillos de benceno o ciclohexano son 1,2-, 1,3- o 1,4- y en el anillo de naftaleno son 2,6- y 2,7-.

6. Mezcla según la reivindicación 1, que contiene un colorante rojo de fórmula (C), en la que

R²⁰ representa ciano, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano o metoxycarbonilo,
R²² representa ciano,
R²¹ representa hidrógeno o metilo, prefiriéndose especialmente metilo,
R²³ representa metilo o metoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente metilo,
R²⁴ representa cianometanosulfonilo, metoxycarbonilo o etoxycarbonilo, prefiriéndose especialmente ciano,
R²⁵ representa metilo, etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, cianoetilo, bencilo, ciclohexilo, fenilo o toilo, prefiriéndose especialmente etilo, propilo, butilo, metoxietilo, metoxipropilo, bencilo, ciclohexilo o fenilo, prefiriéndose muy especialmente propilo, butilo o metoxipropilo,
R²⁶ representa hidrógeno o independientemente de R²⁵ tiene el significado de R²⁵, o
NR²⁵R²⁶ representa pirrolidino, piperidino o morfolino,

especialmente cuando

R²⁰ representa COOCH₃, R²¹ y R²³ representa CH₃, R²² y R²⁴ representa CN, R²⁵ representa -CH₂CH₂CH₂OCH₃ y
R²⁶ representa H

y un colorante naranja de fórmula (L), especialmente en la que

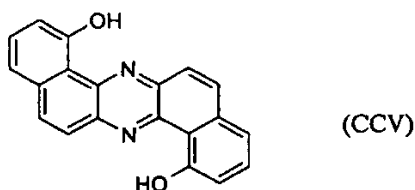
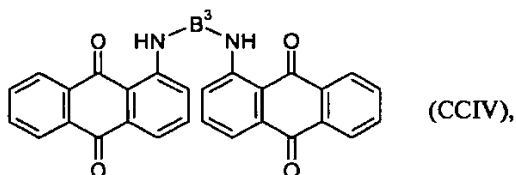
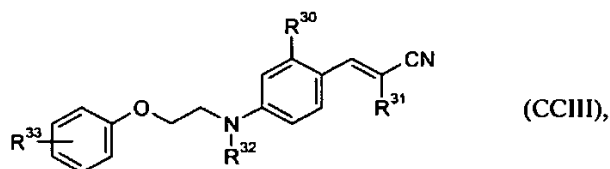
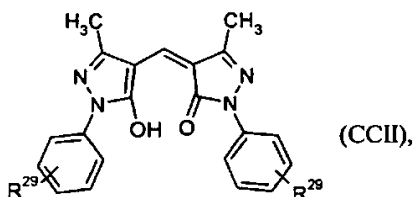
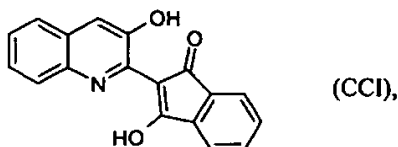
R¹⁰ representa COOCH₃ y R¹¹ representa H.

7. Mezcla según la reivindicación 1, que contiene además al menos

- a) un colorante amarillo, preferiblemente con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 420 a 460 nm y al menos un colorante verde, preferiblemente con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 610 a 700 nm o
b) un colorante amarillo, preferiblemente con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 420 a 460 nm y al menos un colorante azul, preferiblemente con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 570 a 640 nm.

8. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** contienen además

- a) al menos un colorante amarillo de fórmula (CCI), (CCII), (CCIII), (CCIV) o (CCV)



10 en la que

R^{29} representa uno o varios restos con el significado de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, flúor, ciano, cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido o arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido,

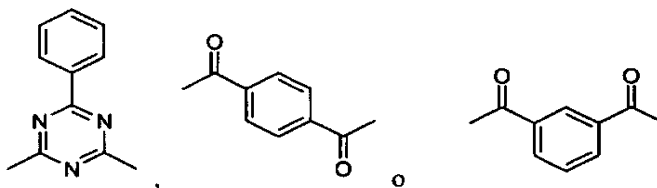
R^{30} representa hidrógeno, metilo, etilo o metoxi,

R^{31} representa ciano, alcoxi C_1-C_8 , carbonilo o alcano C_1-C_8 , sulfonilo,

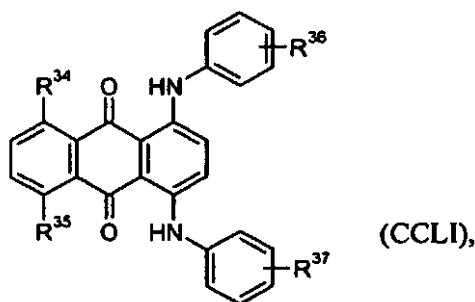
R^{32} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_7 dado el caso sustituido,

R^{33} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido, alcoxi C_1-C_8 dado el caso sustituido, cicloalquilo

C₃-C₇ dado el caso sustituido o arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido y B³ representa un puente de fórmula



y al menos un colorante verde de fórmula (CCLI)



5

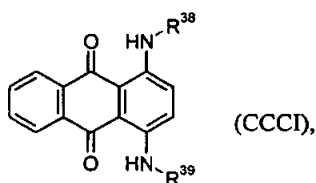
en la que

R³⁴ y R³⁵ representan independientemente entre sí hidrógeno, hidroxi o alcoxi C₁-C₄,

R³⁶ y R³⁷ representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido, flúor, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido o arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido,

10 o

b) al menos un colorante amarillo de fórmula (CCI), (CCII), (CCIII), (CCIV) o (CCV) y al menos un colorante azul de fórmula (CCCI)



en la que

15 R³⁸ y R³⁹ representan independientemente entre sí alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido, cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido o arilo C₆-C₁₀ dado el caso sustituido.

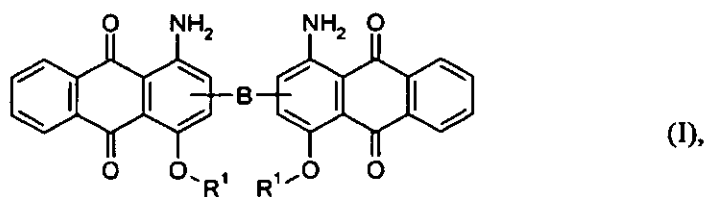
9. Mezcla madre que contiene 15 - 80, especialmente 15 - 70% en peso de una mezcla según la reivindicación 1 y un vehículo.

10. Uso de una mezcla según la reivindicación 1 para la coloración en masa de plásticos.

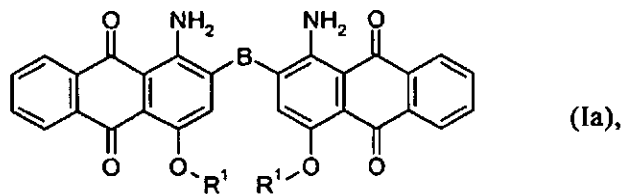
20 11. Procedimiento para la coloración en masa de plásticos, **caracterizado porque** la mezcla según la reivindicación 1, preferiblemente en forma de su mezcla madre se incorpora a la masa de plástico fundida o se añade ya a los componentes de partida antes de la polimerización para la producción del plástico.

12. Plásticos que contienen una mezcla según la reivindicación 1.

13. Mezcla madre que contiene 15 - 90% en peso, especialmente 15 - 70% en peso de un compuesto de fórmula I

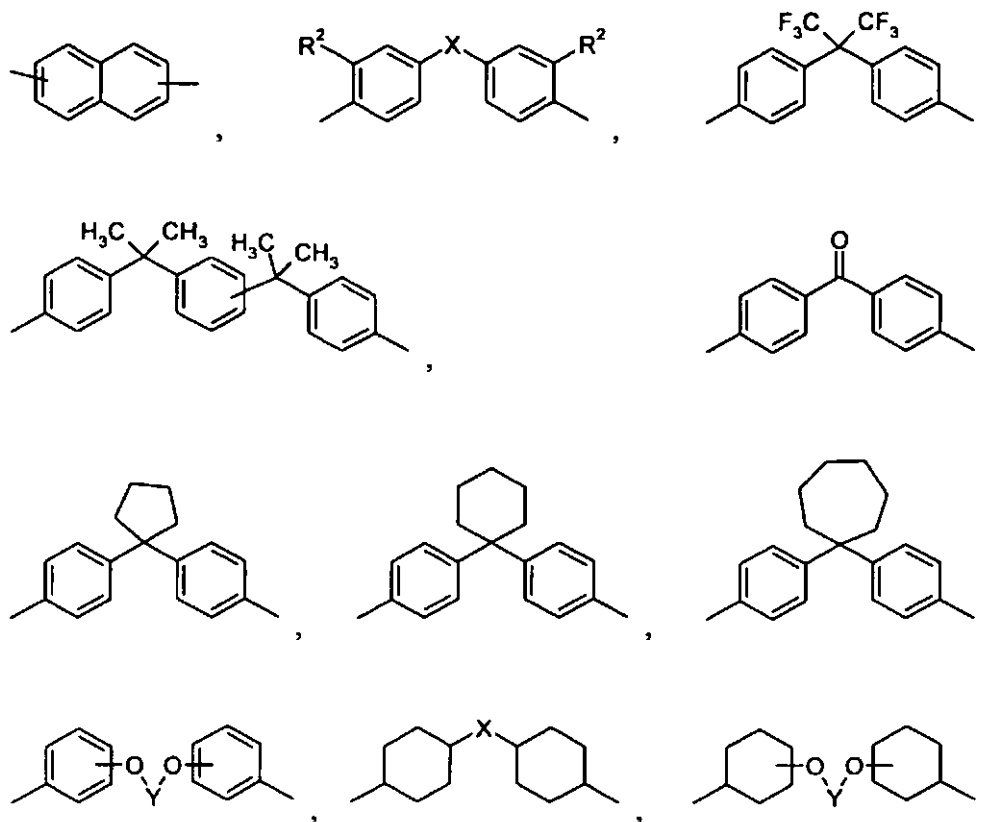


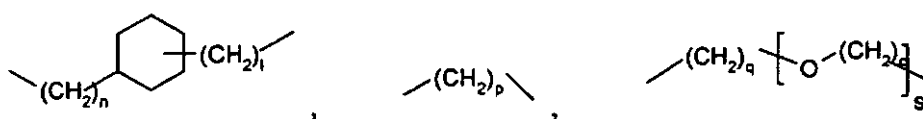
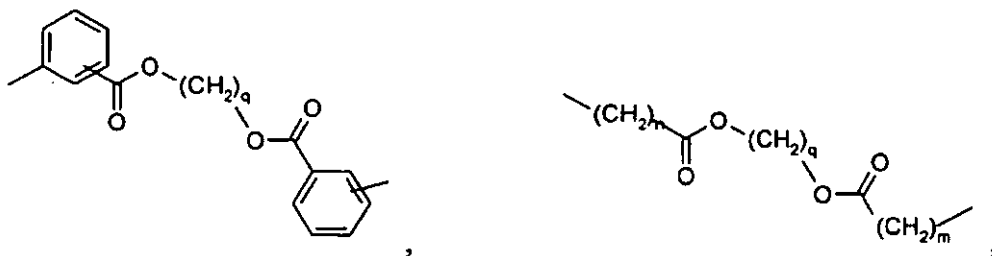
especialmente de fórmula (Ia)



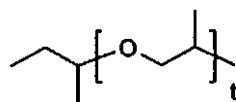
en la que

- 5 -B- representa -O-B¹-O o -CH₂-B²-CH₂-,
 R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,
 B¹ representa un puente de fórmula

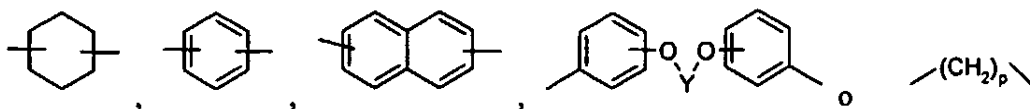




o

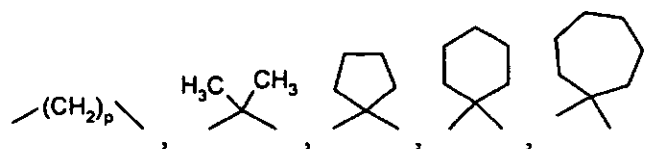


B² representa un puente de fórmula



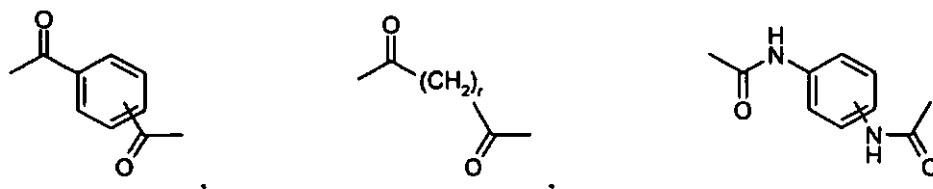
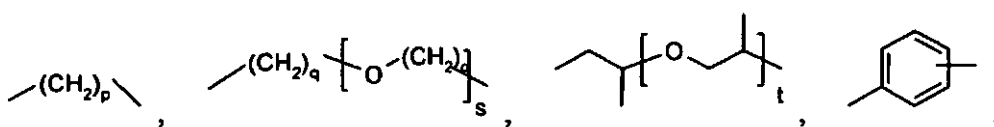
5

R² representametilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula

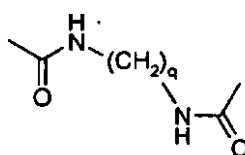


10

O, S, SO₂o CO,
Y representa un puente de fórmula



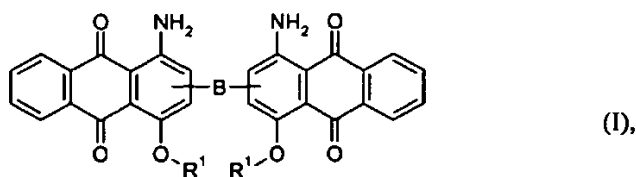
o



- 5 l representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8 y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4

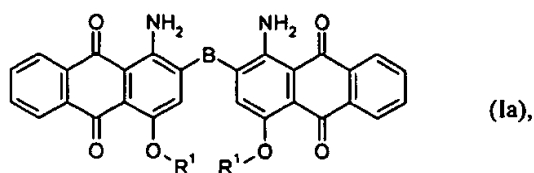
y un vehículo.

14. Uso de los compuestos de las fórmulas I



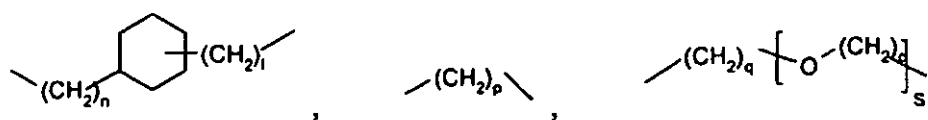
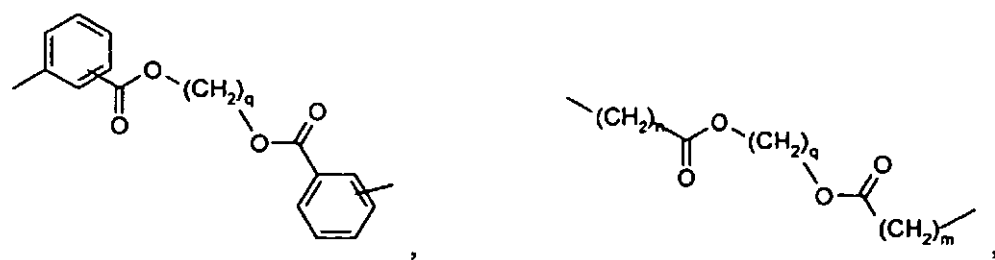
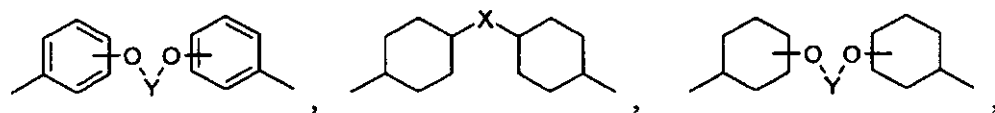
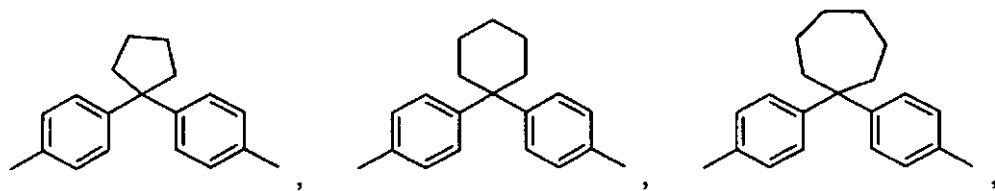
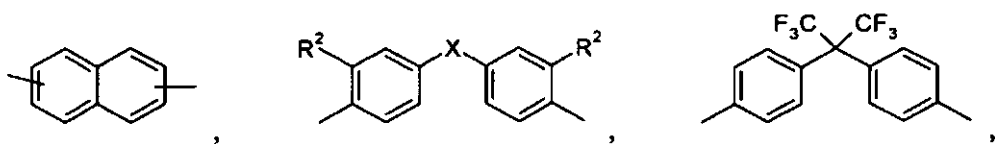
10

especialmente de fórmula (Ia)

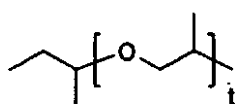


en la que

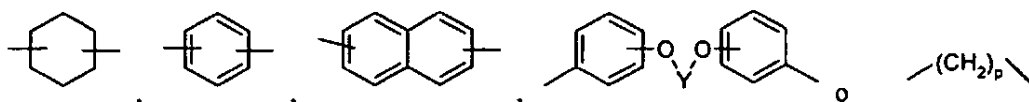
- 15 -B- representa -O-B¹-O o CH₂-B²-CH₂-,
R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,
B¹ representa un puente de fórmula



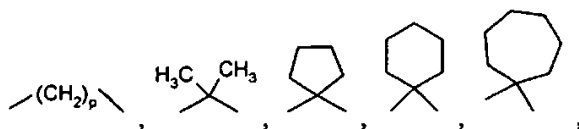
o



B² representa un puente de fórmula

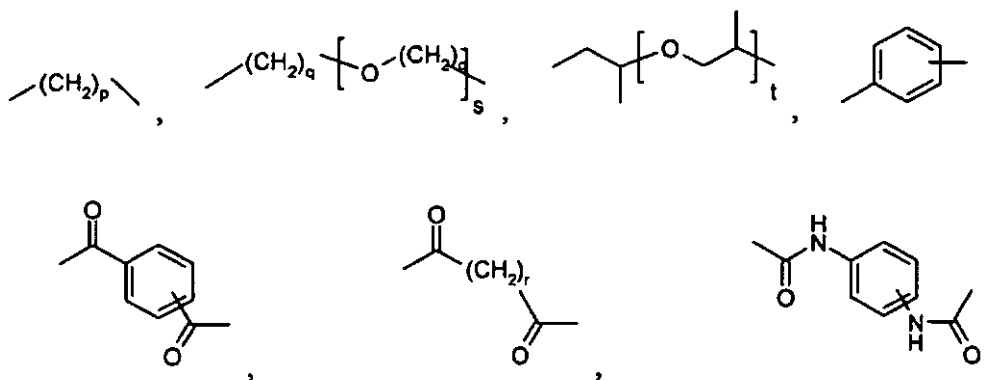


R² representametilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula

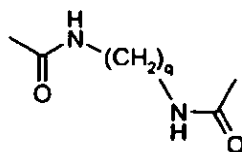


5

O, S, SO₂o CO,
Y representa un puente de fórmula



o

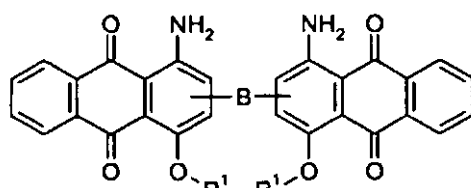


10

L representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8 y
s y t representan independientemente entre síun número entero de 1 a 4

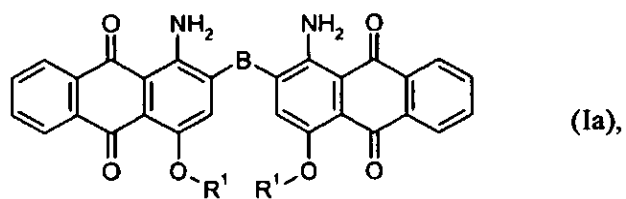
15 para la coloración en masa de plásticos.

15. Procedimiento para la coloración en masa de plásticos, **caracterizado porque** se incorpora un compuesto de fórmula I



(I),

especialmente de fórmula (Ia)



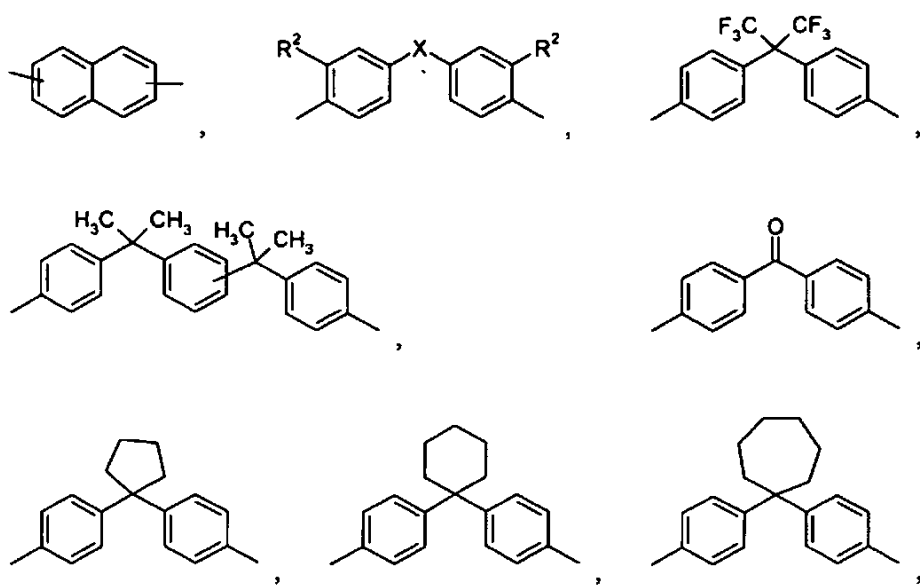
en la que

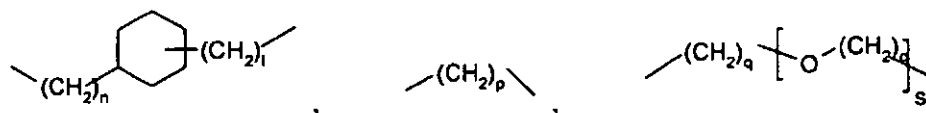
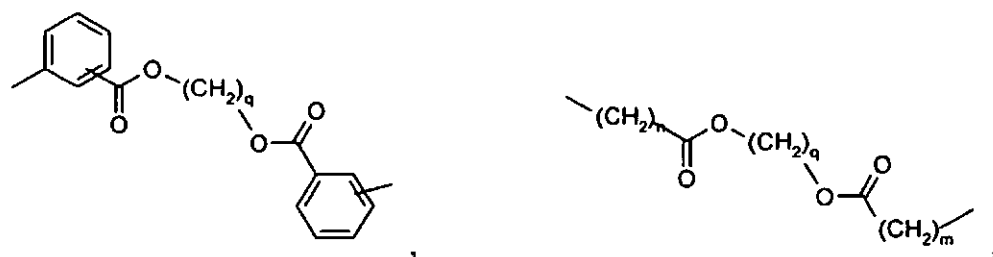
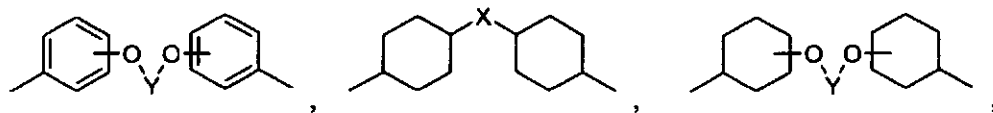
-B- representa $-O-B^1-O$ o $CH_2-B^2-CH_2-$,

R^1 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o cicloalquilo C_3-C_8 dado el caso sustituido,

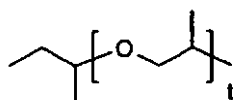
B^1 representa un puente de fórmula

5

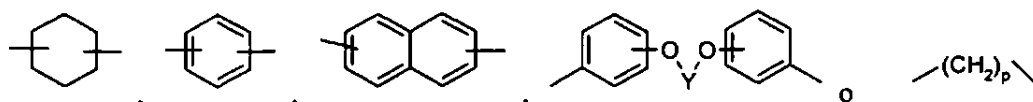




o

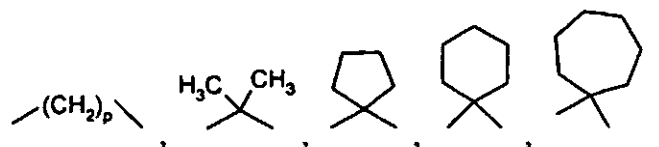


B² representa un puente de fórmula



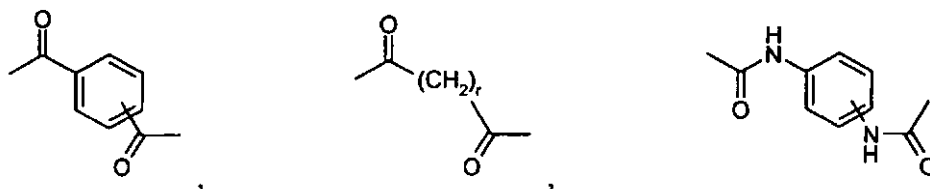
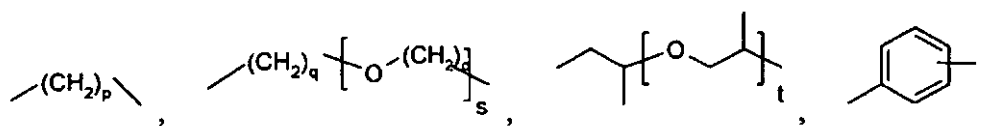
5

R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula

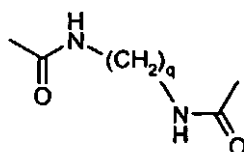


10

O, S, SO₂ o CO,
Y representa un puente de fórmula



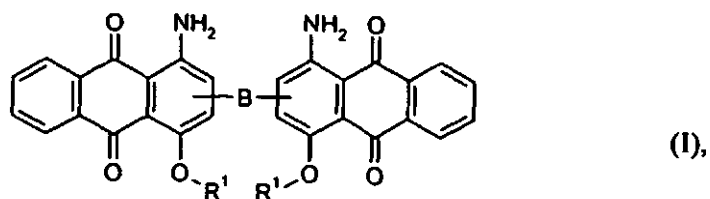
o



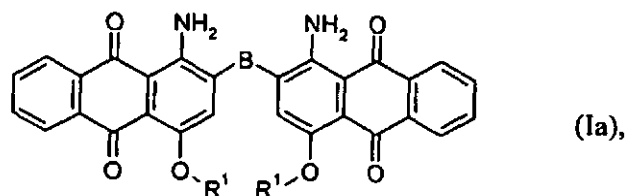
- 5 I representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8 y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,

preferiblemente en forma de su mezcla madre en la masa de plástico fundida o ya a los componentes de partida antes de la polimerización para la producción del plástico.

- 10 16. Plásticos que contienen un compuesto de fórmula I

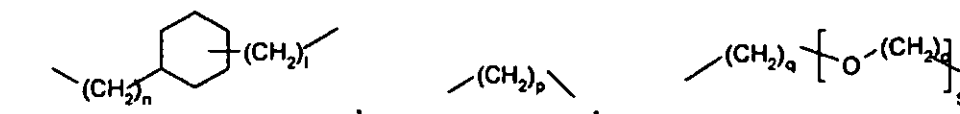
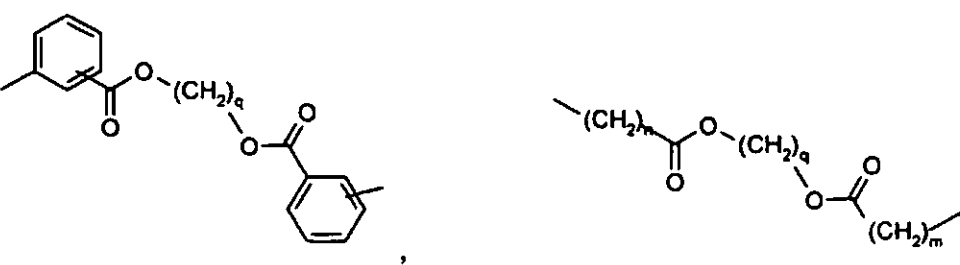
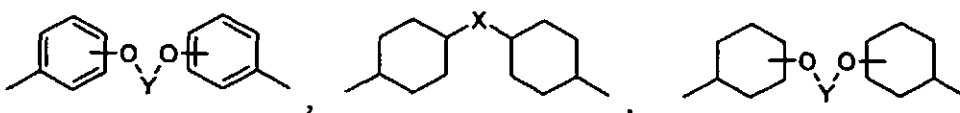
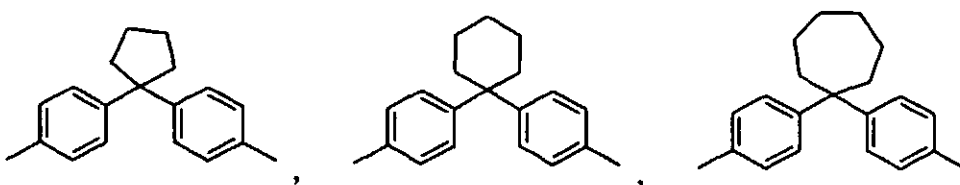
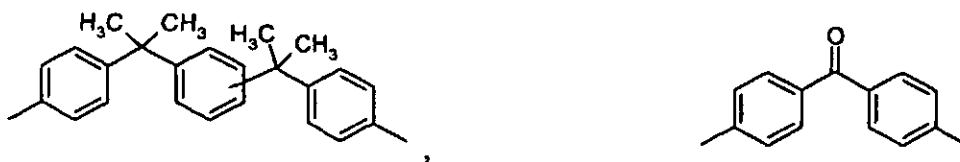
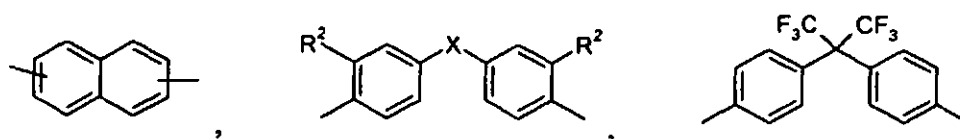


especialmente de fórmula (Ia)

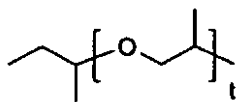


en la que

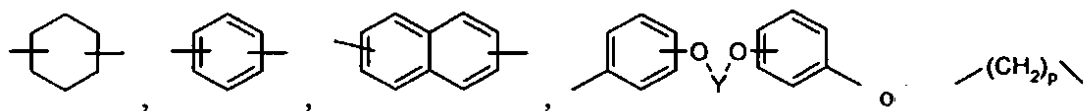
- 15 -B- representa -O-B¹-O o -CH₂-B²-CH₂-,
R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,
B¹ representa un puente de fórmula



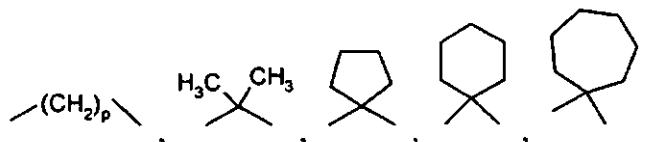
o



B² representa un puente de fórmula

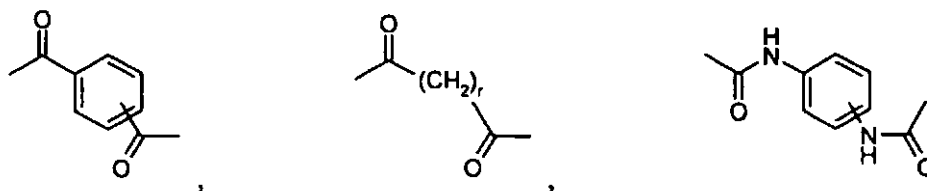
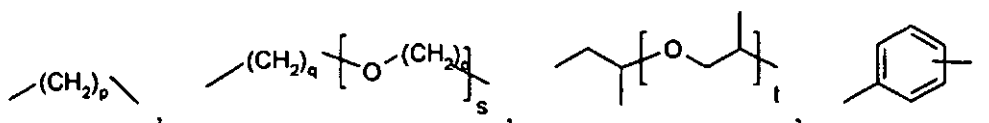


R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula

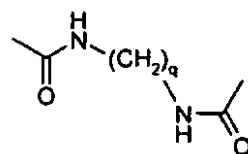


5

O, S, SO₂ o CO,
Y representa un puente de fórmula



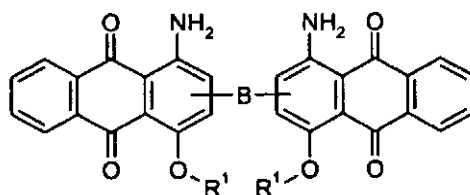
o



10

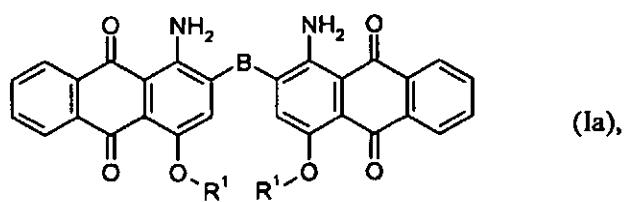
L representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4.

15 17. Uso de las mezclas según la reivindicación 1 o los compuestos de fórmula I



(I).

especialmente de fórmula (Ia)



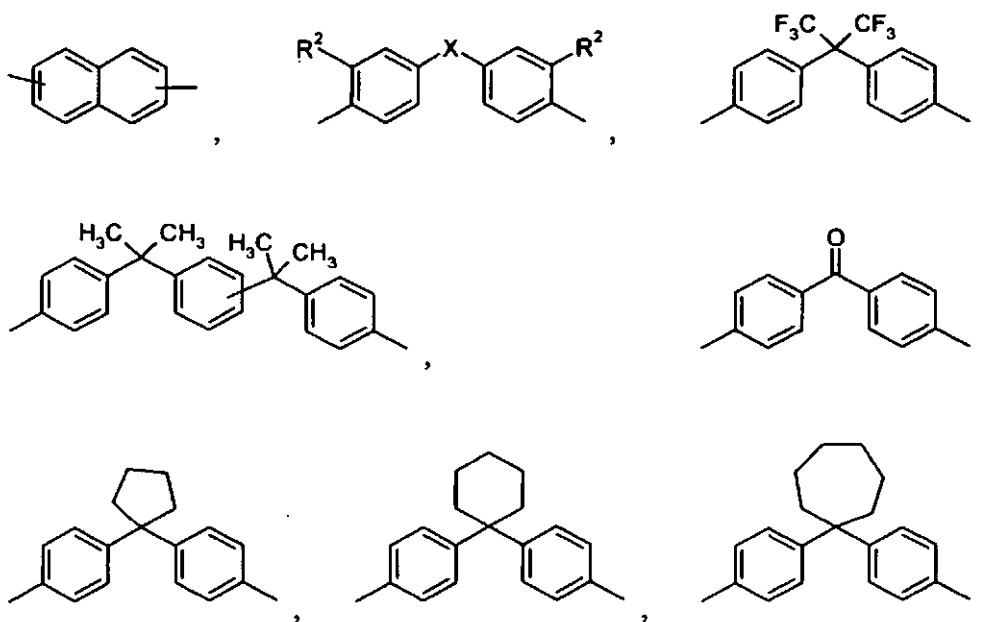
en la que

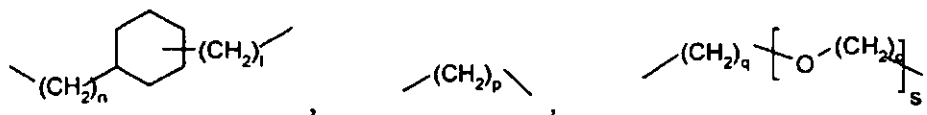
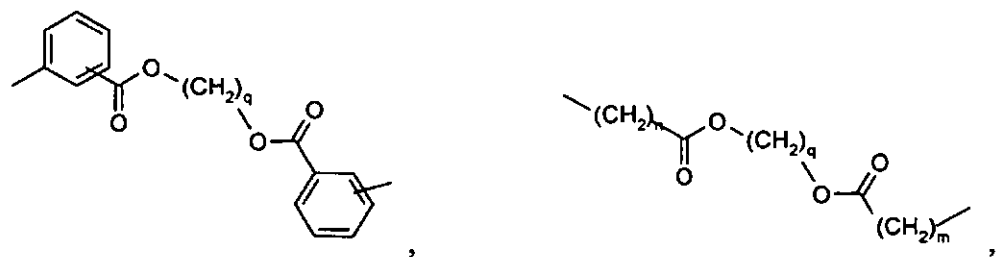
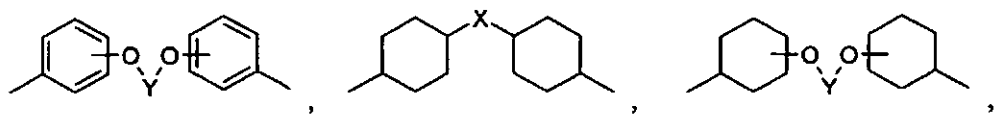
-B- representa -O-B¹-O o -CH₂-B²-CH₂-,

R¹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈- dado el caso sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido,

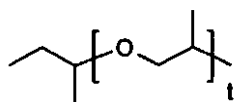
B¹ representa un puente de fórmula

5

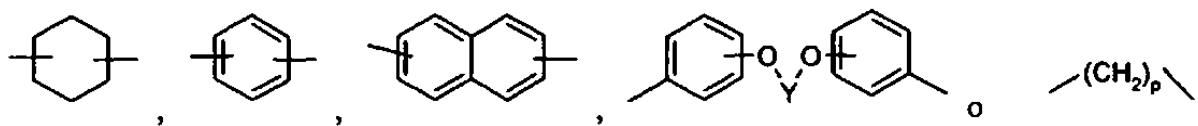




o

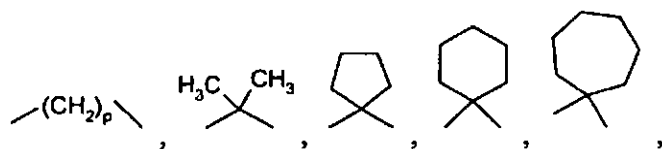


B² representa un puente de fórmula



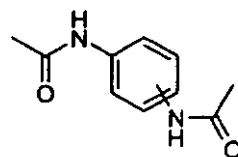
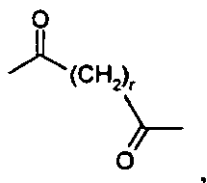
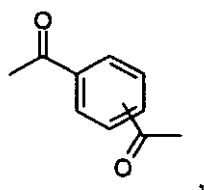
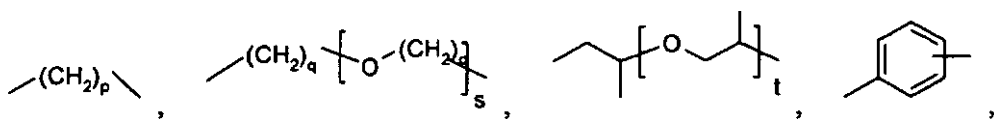
5

R² representa metilo, etilo, metoxi o flúor,
X representa un puente de fórmula

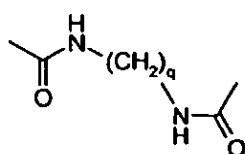


O, S, SO₂ o CO,
Y representa un puente de fórmula

10



o



- 5 l representa un número entero de 0 a 8,
m, n, p y r representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 8,
q representa un número entero de 2 a 8 y
s y t representan independientemente entre sí un número entero de 1 a 4

para la coloración de fibras sintéticas, preferiblemente, en forma dispersa.