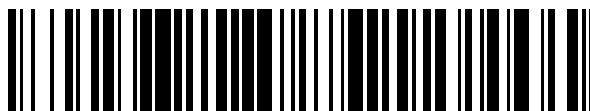


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 106**

51 Int. Cl.:  
**C09B 29/52** (2006.01)  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C08K 5/23** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821292 .5**  
96 Fecha de presentación: **15.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2079805**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Colorantes monoazo para la coloración en masa de polímeros**

30 Prioridad:  
**25.10.2006 EP 06122940**  
**08.12.2006 EP 06125714**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.10.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**RUCH, Thomas y**  
**LUTERBACHER, Ursula**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 388 106 T3

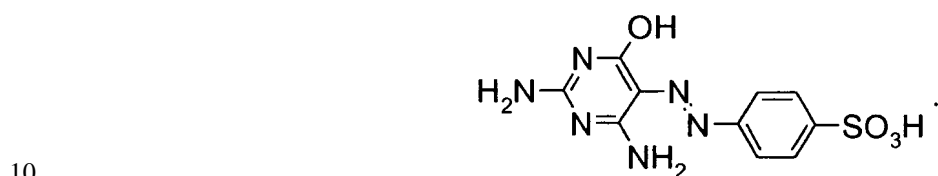
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

## DESCRIPCIÓN

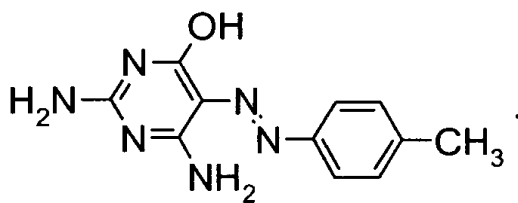
Colorantes monoazo para la coloración en masa de polímeros.

5 El Pigmento Amarillo de Índice de Color 191:2 es un pigmento que tiene excelente capacidad colorística pero que tiene que prepararse a partir de productos químicos básicos en una serie de pasos. Existe, por tanto, una necesidad de un pigmento que tenga una capacidad colorística similarmente buena, que sea sencillo de preparar y muestre buenas propiedades respecto a la aplicación en la coloración en masa de polímeros.

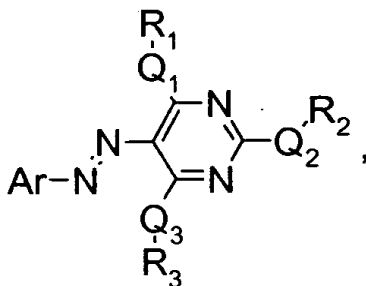
La patente JP S34/000 875 revela compuestos que pueden utilizarse como antagonistas para el metabolismo de ácidos nucleicos y medicamentos contra cáncer (o como materiales de partida de los mismos), incluyendo el compuesto de la fórmula



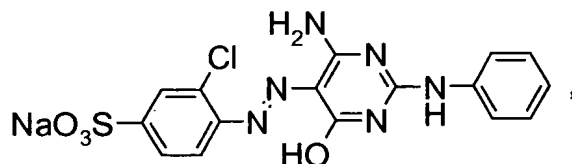
La patente DE-OS 1 445982 revela un proceso para la preparación de derivados de la 4-amino-5-arylazo-pirimidina, en el ejemplo 8 con la fórmula



15 La patente DE-OS 1 769 250 revela un proceso para la preparación de tintes hidrosolubles de azopirimidina de la fórmula general

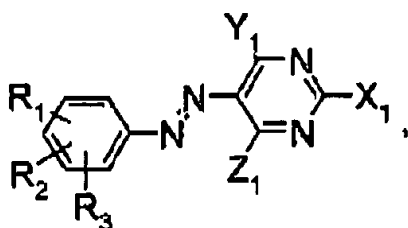


y en el ejemplo 104 un tinte de la fórmula



que tiña algodón y fibras de poliamida en tonos amarillos casi puros.

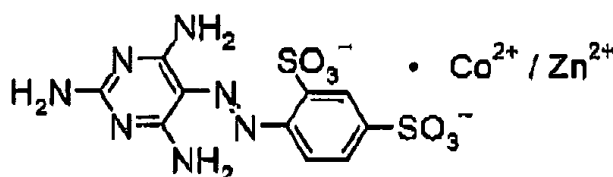
20 La patente DE-OS 23 51294 revela azo pigmentos de la fórmula general preferente



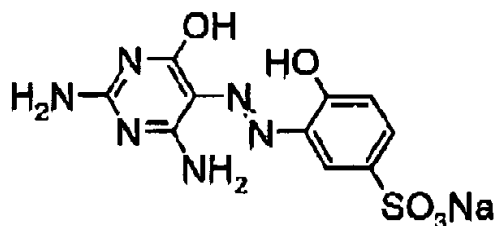
en donde X<sub>1</sub> puede ser, entre otros, amino y Y<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub> son OH o

NH<sub>2</sub>, pero X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub> no son todos simultáneamente OH. Las definiciones de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> no incluyen ni grupos SO<sub>3</sub>H ni sus sales.

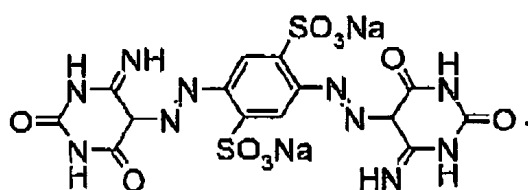
- 5 La patente US 4,340,430 revela azo pigmentos de triaminopirimidina, y en los ejemplos 21/22 aquellos de la fórmula



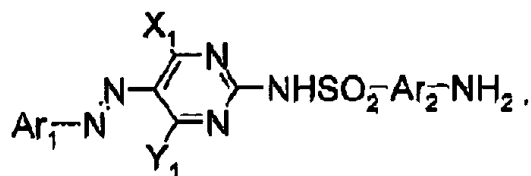
La patente PL 162 231 B2 muestra azo pigmentos para teñir algodón o poliamida, y en el ejemplo 2 aquellos de la fórmula



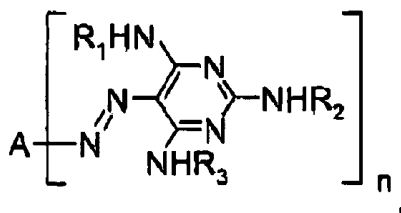
- 10 La patente EP 0 591 105 A2 revela compuestos bisazo que se preparan en un proceso en dos pasos en rendimientos insatisfactorios a nivel global, y en el ejemplo 41 el compuesto de la fórmula



La patente DE-OS 44 07 802 revela azo compuestos e intermediarios de la fórmula general



- 15 La patente EP 0046729 A2 muestra un proceso para coloración en masa de fibras de poliamida con azo compuestos de la fórmula general

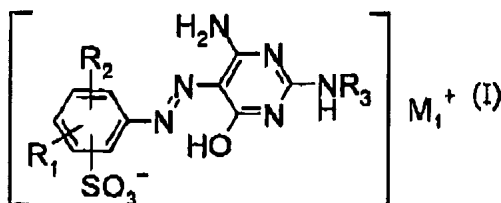


en donde A es un elemento estructural diazoico o tetraazoico,  $R_1$ ,  $R_2$

y  $R_3$  son H, alquilo, cicloalquilo, fenilalquilo o arilo y n es 1 ó 2.

- 5 En la actualidad se ha observado, sorprendentemente, que los buenos colorantes para la coloración en masa de polímeros pueden prepararse de manera muy sencilla.

La invención hace referencia, por lo tanto, a un proceso de coloración en masa de materiales de alto peso molecular, en el que se incorpora al material de alto peso molecular, antes o durante el conformado, un compuesto de la fórmula



- 10 o un tautómero del mismo, en donde

$M_1$  es H,  $\frac{1}{2} M_2$ ,  $\frac{1}{3} M_3$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , preferentemente H,  $\frac{1}{2} M_2$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , especialmente H,

$M_2$  es un metal alcalino-térreo o de transición en estado de oxidación II o un oxo-metal en estado de oxidación IV,

$M_3$  es Al (III), un metal de transición en estado de oxidación III o un oxo-metal en estado de oxidación V,

$R_1$  es un sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6,

- 15  $R_2$  es H o, independientemente de  $R_1$ , otro sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6,

$R_3$  es H, y

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son, cada uno independientemente de los demás, H o fenilo, bencilo o  $C_1$ - $C_6$ -alquilo, que puede no estar o estar sustituidos por hidroxilo o por halógeno y, en el caso del  $C_3$ - $C_6$ -alquilo, ser o no interrumpido por O,

- 20  $M_2$  es preferentemente Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, TiO, Zn o ZrO.  $M_3$   $R_4$  es preferentemente Al, Ce, Co, Cr, Fe o VO. Las fracciones  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{3}$  significan que un átomo metálico  $M_2$  o  $M_3$  forma una sal con dos o tres moléculas de sulfonato, respectivamente.

$R_1$  es, preferentemente, un sustituyente no-iónico que tienen una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3

- 25 a 0.3,  $R_2$  es, preferentemente, H o, independientemente de  $R_1$ , otro sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.3, pero  $R_2$  es muy especialmente H.

Los sustituyentes no-iónicos que tienen una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6 son, por ejemplo,  $OCH_3$  ( $\sigma_p = -0.27$ ),  $tert-C_4H_9$  ( $\sigma_p = -0.20$ ),  $CH_3$  ( $\sigma_p = -0.17$ ),  $NHCOCH_3$  ( $\sigma_p = -0.01$ ),  $C_6H_5$  ( $\sigma_p = -0.01$ ), F ( $\sigma_p = 0.06$ ), I ( $\sigma_p = 0.18$ ), Cl ( $\sigma_p = 0.22$ ), Br ( $\sigma_p = 0.23$ ),  $CO_2C_2H_5$  ( $\sigma_p = 0.45$ ) y  $CF_3$  ( $\sigma_p = 0.54$ ).

- 30 Las constantes de Hammett de los sustituyentes comunes pueden encontrarse en formato tabular en, por ejemplo, la Enciclopedia de Römpp ([www.roempp.com](http://www.roempp.com)). Las constantes de Hammett de otros sustituyentes pueden determinarse de acuerdo a la Chem. Rev. 17, 125-136 [1935]. Los sustituyentes iónicos, tales como  $COO^-$  o  $SO_3^-$ , y

sustituyentes muy polarizantes, tales como  $N(CH_3)_3$  ( $\sigma_p=-0.83$ ),  $NH_2$  ( $\sigma_p=-0.66$ ),  $OH$  ( $\sigma_p=-0.37$ ),  $CN$  ( $\sigma_p=0.66$ ) o  $NO_2$  ( $\sigma_p=0.78$ ), sin embargo, a menudo resulta poco aconsejable en propiedades menos favorables.

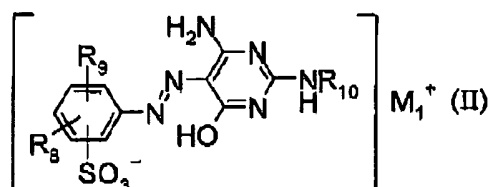
5 Los compuestos de la fórmula (I) pueden encontrarse también en forma de mezclas o soluciones sólidas con otras sales (por ejemplo, con sales metálicas alcalinas). Dependiendo de los parámetros de reacción y secado, también es posible que se encuentre presente agua de cristalización.

El  $C_1-C_6$ -alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo o n-hexilo. El halógeno es cloro, bromo, flúor o yodo, preferentemente flúor o cloro, especialmente flúor sobre grupos alquilo (por ejemplo, trifluorometilo,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoroetilo o grupos alquilo perfluorinados, tal como heptafluoropropilo) y cloro sobre fenilo.

10  $R_1$  es, de manera especialmente preferente,  $C_1-C_6$ -alquilo,  $OC_1-C_6$ alquilo,  $NHCOC_1-C_6$ alquilo, fenilo o Cl, más especialmente  $C_1-C_4$ -alquilo, por ejemplo, tert-butilo o muy especialmente metilo, y  $R_2$  y  $R_3$ , hidrógeno. El grupo sulfato  $SO_3 M$  está preferentemente en posición orto respecto al puente azo.

De manera especial, muchos de los compuestos particularmente interesantes son nuevos. La invención hace referencia, por lo tanto, también con un compuesto de la fórmula

15



o un tautómero del mismo, en donde

$M_1$  es H,  $\frac{1}{2} M_2$ ,  $\frac{1}{3} M_3$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , preferentemente H,  $\frac{1}{2} M_2$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , especialmente H,

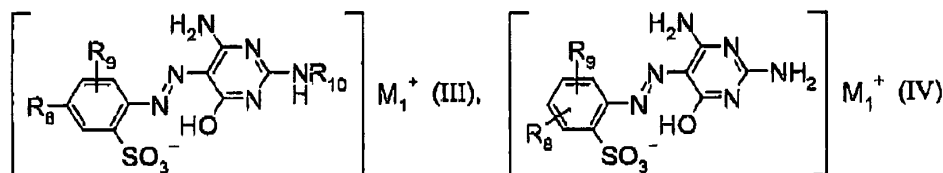
$R_8$  es un sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6, preferentemente de -0.3 a 0.3,

20  $R_9$  es H o, independientemente de  $R_8$ , otro sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6, preferentemente de -0.3 a 0.3,

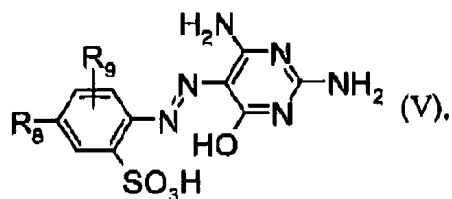
$R_{10}$  es H, y

25  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son, cada uno independientemente de los demás, H o fenilo, bencilo o  $C_1-C_6$ -alquilo, que pueden no estar sustituidos o estar sustituidos por hidroxilo o por halógeno y, en el caso del  $C_3-C_6$ -alquilo, no estar interrumpido o ser interrumpido por O,

Se prefieren los compuestos de las fórmulas



30 Y especialmente

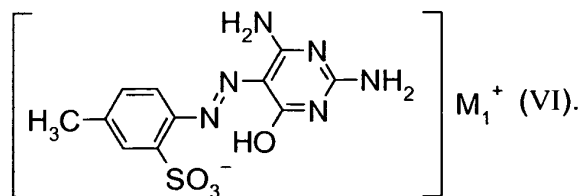


que pueden estar también presentes como tautómeros, por ejemplo, como sulfobetainas (cuando  $M_1^+$  sea H).

En general, las sulfobetainas se distinguen, de manera ventajosa, por un poder de teñido particularmente alto y un tono de color ligeramente más rojizo a naranja con buenas propiedades de solidez.

- 5 En las fórmulas (II), (III) y (IV), las mismas otras preferencias se aplican a  $R_8$ ,  $R_9$  y  $R_{10}$  como a  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , respectivamente, en la fórmula (I).

Se da preferencia especial a los compuestos de la fórmula



- 10 Los compuestos de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI) proporcionan coloraciones sorprendentemente estables a alta-temperatura-, ligeramente -rápidas y fuertes en cuanto a la tinción al usarlas para la coloración en masa de materiales de alto peso molecular, especialmente plásticos y fibras plásticas.

- 15 Los colorantes acordes a la invención pueden prepararse conforme a procesos conocidos per se o de manera análoga a los mismos, y aislarse en forma pura y secarse, tras lo cual pueden dispersarse fácilmente en plásticos, recubrimientos superficiales y tintas de impresión, por ejemplo, utilizando un molino de bolas o perlas. También pueden utilizarse en forma de tortas de prensa húmedas directamente para la producción de dispersiones de pigmento. Para mejorar las propiedades relativas a la aplicación, pueden añadirse opcionalmente los aditivos convencionales en las concentraciones habituales a los colorantes acordes a la invención, antes o durante la precipitación o aislamiento.

- 20 La presente invención también hace referencia, por consiguiente, a un material de alto peso molecular coloreado en masa que comprenda del 0.01 a 70% en peso, en base a todo el material de alto peso molecular coloreado, de un compuesto de la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI) que esté presente en forma de partículas sólidas distribuidas en el material de alto peso molecular o que, en forma disuelta, penetren homogéneamente en el material de alto peso molecular.

- 25 La presente invención hace referencia también al uso de un compuesto de la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI) en la coloración en masa de un material de alto peso molecular.

El material de alto peso molecular es, de manera preferente, una poliolefina, tal como el polietileno de alta, media o baja densidad (HDPE, HDPE-HMW, HDPE-UHMW, LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE), polipropileno o poliisobutileno, alcanzándose un grado asombroso de estabilidad a alta temperatura, que resulta también interesante incluso para las aplicaciones en poliamida.

- 30 Aunque los colorantes conformes a la invención son especialmente apropiados para la coloración en masa de las poliolefinas, más especialmente de los polietilenos, se pueden utilizar también, de manera favorable, para la coloración en masa de otros polímeros.

- 35 El material orgánico de alto peso molecular a colorear acorde a la invención puede ser de origen natural o sintético y tiene, de manera habitual, un peso molecular en el rango de  $10^3$  a  $10^8$  g/mol. Puede ser, por ejemplo, una resina natural o un aceite, goma o caseína de secado, o una sustancia natural modificada, como goma clorinada, una resina alquídica modificada con aceite, viscosa, o un éter o éster de celulosa, como los acetatos, propionatos y acetobutiratos de celulosa o nitrocelulosas, pero es especialmente un polímero orgánico completamente sintético (bien plásticos de termoajuste o termoplásticos), como los obtenidos por polimerización, policondensación o poliadición, por ejemplo, policarbonatos, poliésteres, como tereftalatos de polietileno o polibutileno, poliolefinas, como polietileno, polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas sustituidas, como los productos de polimerización de

cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo o ácido acrílico y/o ácido metacrílico ésteres, o butadieno, poliestireno o polimetil metacrilato, y también los coproductos de polimerización de dichos monómeros, especialmente acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), estireno/acrilonitrilo (SAN) o EVA.

5 Del rango de las resinas de poliadición y resinas de policondensación pueden mencionarse los productos de condensación de formaldehído con fenoles, los llamados fenoplastos, y los productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina, los llamados aminoplastos, los poliésteres usados como resinas de recubrimiento superficial, bien saturadas, como las resinas alquídicas, o insaturadas, como las resinas maleicas, también los poliésteres lineales y poliamidas o siliconas.

10 Además, el material orgánico de alto peso molecular puede ser un agente ligante para recubrimientos superficiales o tintas de impresión, tal como aceite de semilla de lino hervida, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído, resinas acrílicas u otros precursores endurecibles o polimerizables.

15 Los compuestos de alto peso molecular citados pueden utilizarse solos o mezclados, en forma de composiciones, soluciones o fusiones plásticas, que pueden hilarse opcionalmente para formar fibras. Puede ser una composición "lista para su uso" o un artículo formado a partir de ésta, o una mezcla maestra, por ejemplo, en forma de gránulos. Opcionalmente, también es posible utilizar aditivos comunes para la coloración de materiales orgánicos de alto peso molecular acordes a la invención, que puedan estar contenidos ambos en el material orgánico sin teñir y en el colorante, o puedan añadirse durante la incorporación.

20 Ejemplos de estos aditivos son los estabilizadores, como los anti-oxidantes, estabilizadores de UV o foto-estabilizadores, agentes tensioactivos, agentes humectantes, plastificantes o mejoradores de la textura. Cuando se desee utilizar mejoradores de la textura, éstos se añadirán, de manera opcional, preferentemente a los colorantes acordes a la invención tan pronto como durante la síntesis o durante el tratamiento posterior.

25 Mejoradores de la textura son, por ejemplo, los ácidos grasos con al menos 12 átomos de carbono, como, especialmente, los ácidos esteárico o behénico y sus amidas, sales de los ácidos esteárico o behénico, como los estearatos o behenatos de magnesio, zinc o aluminio, también los compuestos cuaternarios de amonio, como, especialmente, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilbencilamonio sales, como las sales de trimetil-, trietil-, tri-n-propil-, tri-isopropil-, tri-n-butil-, tri-sec-butil- y tri-tert-butil-bencilamonio, y también los plastificantes, como el aceite de semillas de soja epoxidizado, ceras, como la de polietileno, ácidos resínicos, como el ácido abiético, jabón de colofonio, colofonio hidrogenado o dimerizado, ácido (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-parafindisulfónico, alquifenoles y alcoholes, como el esteárico, también las aminas láurica o estearica, y/o 1,2-dioles alifáticos, como el 1,2-dodecanodiol.

30 Son mejoradores preferentes de la textura las aminas láurica o estearica, 1,2-dioles alifáticos, ácido esteárico y sus amidas, sales y ésteres, aceite de semillas de soja epoxidizado, ceras y ácidos resínicos.

Estos aditivos pueden añadirse, por ejemplo, favorablemente en cantidades del 0.05 al 25% en peso, preferentemente del 0.5 al 15% en peso, en base a la composición acorde a la invención, antes, durante o después de la preparación de los mismos.

35 La pigmentación de las sustancias orgánicas de alto peso molecular con los colorantes acordes a la invención se lleva a cabo, por ejemplo, añadiendo y mezclando este colorante, opcionalmente en forma de mezcla maestra, con los sustratos utilizando molinos de rodillos o aparatos de mezcla o molienda. El material coloreado se lleva entonces, generalmente, a la forma final deseada con métodos conocidos per se, como calandrado, moldeo por compresión, extrusión, recubrimiento, atomizado, fundición, impresión o moldeo por inyección. A menudo es deseable, para  
40 producir moldeos no-rígidos o para reducir su fragilidad, incorporar los llamados plastificantes a los compuestos de alto peso molecular antes del conformado. Como plastificante pueden emplearse aquí, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, ftálico o sebácico. En el proceso acorde a la invención, los plastificantes pueden incorporarse a los polímeros antes o después de la incorporación del tinte de pigmento. También es posible, para obtener diferentes tonos de color, añadir a los materiales orgánicos de alto peso molecular, además de las composiciones de pigmento,  
45 también constituyentes de relleno u otros constituyentes para dar color, como los pigmentos blanco, de color o negro, así como pigmentos de efecto, en la respectiva cantidad deseada.

La adición del colorante puede efectuarse también inmediatamente antes del paso de procesamiento real, por ejemplo, alimentando en continuo un colorante pulverulento acorde a la invención y, al mismo tiempo, un material orgánico de alto peso molecular granulado, y de manera opcional también otros ingredientes, como por ejemplo  
50 aditivos, directamente en la zona de entrada de una extrusora, donde la mezcla tiene lugar inmediatamente antes del procesamiento. Generalmente, no obstante, es preferible mezclar el colorante en el material orgánico de alto peso molecular de antemano, pues pueden obtenerse resultados más uniformes.

Para la coloración de recubrimientos superficiales y tintas de impresión, los materiales orgánicos de alto peso molecular y los colorantes acordes a la invención se dispersan o disuelven finamente, opcionalmente junto con

aditivos, tales como estabilizadores, dispersantes, mejoradores del brillo, materiales de relleno, otros pigmentos, secativos o plastificantes, generalmente en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos y/o acuosos. Es posible utilizar un procedimiento en el que los componentes individuales se dispersan o disuelven por separado o en el que una pluralidad de los mismos se dispersan o disuelven juntos y sólo entonces se combinan todos los componentes.

5 Los recubrimientos de superficies se aplican, por ejemplo, mediante inmersión, aplicación a cuchillo, película de embutición, aplicación con brocha o atomizado, estando configurados los recubrimientos acordes a la invención, tras el secado y curado, de manera ventajosa, de forma térmica o por irradiación. Otros métodos de aplicación que obtienen como resultado recubrimientos son los métodos de recubrimiento en polvo y con bobina, todos los detalles de los cuales son conocidos *per se* por el experto.

10 Cuando el material de alto peso molecular a colorear sea un recubrimiento superficial, podrá ser un recubrimiento habitual o un recubrimiento especial, por ejemplo, un acabado automovilístico.

15 Las tintas de impresión de composiciones generalmente conocidas se aplican por métodos habituales, por ejemplo, por impresión tipográfica (impresión flexográfica), impresión planográfica (impresión de compensación, impresión litográfica), impresión calcográfica (rotograbado, grabado en acero), impresión en pantalla o impresión por chorro de tinta (métodos piezo o de burbuja de vapor), por ejemplo, un papel, cartón, metal, madera, cuero, plásticos o textiles, para publicaciones, ilustraciones, embalaje, billetes, documentos logísticos o decoración. Otras composiciones de tinta pueden utilizarse en bolígrafos y rotuladores, así como en tampones, cintas y cartuchos de tinta.

20 Resulta aconsejable para el experto en la materia probar, de forma rutinaria, cualquier composición plástica, de recubrimiento superficial o tinta de impresión que conozca, por ejemplo, aquéllas que son el objeto de solicitudes de patente publicadas o aquéllas comercialmente disponibles, incluso cuando no tenga conocimiento preciso de sus composiciones.

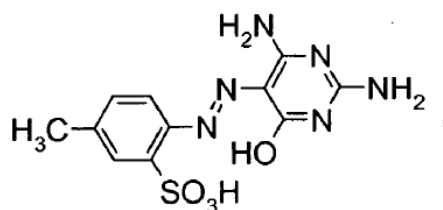
Además de la coloración en masa de materiales orgánicos de alto peso molecular en forma de plásticos, recubrimientos superficiales y tintas de impresión, los colorantes acorde a la invención son también apropiados, por ejemplo, para la producción de tóners sólidos, cintas de transferencia de cera o filtros de color.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención pero no limitan su alcance (salvo que se indique lo contrario, "%" significa siempre % en peso):

30 **Ejemplo 1:** 7.56 g de 4-metilnilina-2-sulfónico ácido (99 %) se agitan en 160 ml de agua y se disuelven con 4 ml de solución al 30 % de hidróxido sódico. 14 ml de ácido clorhídrico al 37 % (grado técnico) se añaden a continuación. La mezcla se enfría a 0-5°C y se añaden a gotas 10 ml de solución acuosa 4N de nitrito sódico. Tras 2 horas, se añaden 4 ml de solución acuosa 1 N de ácido sulfámico a la suspensión de diazonio.

35 Se disuelven 5.55 g de 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina en 120 ml de agua conteniendo una solución al 30% de hidróxido sódico, entonces se añade a gotas a la suspensión fría de sal de diazonio durante un periodo de 30 minutos. El pH se ajusta a pH 5.5 con una solución al 30% de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se agita durante otras 18 horas a 23°C. La suspensión se divide entonces en dos muestras de aproximadamente 300 ml cada una.

1) Una porción de la suspensión se calienta a 60°C y se agita adicionalmente durante 1 hora. La suspensión amarilla se filtra entonces a través de un filtro duro, se lava con 250 ml de agua y se seca a 90°C/5·10<sup>3</sup> Pa, obteniéndose 6.2 g de un producto de la fórmula



40 que, al usarlo para la coloración en masa de PVC (calandrado) y HDPE (moldeo por inyección), proporcione una coloración amarilla termoestable:



| Análisis | C    | H   | N    | S   | Na     |
|----------|------|-----|------|-----|--------|
| [%]      | 40.0 | 3.9 | 26.1 | 9.5 | <1 ppm |
| calc.:   | 40.7 | 3.7 | 25.9 | 9.9 | -      |

2) La segunda porción de la suspensión se trata con 1 g de monolaurato de sorbitán en 10 ml de agua. La mezcla se calienta a 60°C y se agita durante otra 1 hora. La suspensión amarilla se filtra entonces a través de un filtro duro y el residuo se lava con 250 ml de agua y se seca en una cabina de vacío a 90°C/5·10<sup>3</sup> Pa, obteniéndose 7.4 g de un producto que, al usarlo para la coloración en masa de PVC (calandrado) y HDPE (moldeo por inyección), proporcione coloraciones amarillas termoestables.

| Análisis | C    | H   | N    | S   | Na     |
|----------|------|-----|------|-----|--------|
| [%]      | 43.3 | 4.5 | 23.3 | 8.4 | <1 ppm |

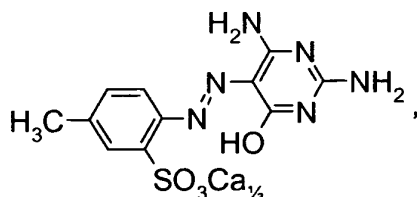
**Ejemplo 2:** 22.7 g de ácido 4-metilanilina-2-sulfónico (99 %) se agitan en 450 ml de agua. A continuación se añaden 30 ml de ácido clorhídrico al 37 % (grado técnico). La mezcla se enfría a 0-5°C y se añaden a gotas 40 ml de solución acuosa 4N de nitrito sódico. Tras 1.5 horas, se añaden 6 ml de solución acuosa 1 N de ácido sulfámico a la suspensión de sal de diazonio.

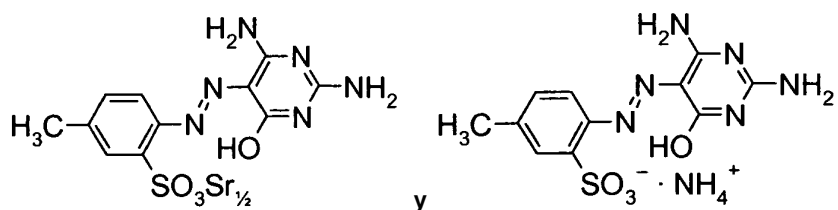
16.6 g de 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina se disuelven en 360 ml de agua que contienen una solución al 30 % de hidróxido sódico, se precipitan entonces con ácido acético y se enfrían a 0-5°C. La suspensión fría de sal de diazonio se añade a la misma, a continuación, a gotas durante un periodo de 30 minutos, mientras se mantiene el pH a 5.5 mediante una solución al 30 % de hidróxido sódico. La suspensión naranja se agita a 23°C durante otras 18 horas, a continuación se calienta a 85°C y se agita durante 2 horas, finalmente se filtra a través de un filtro duro, se lava con 1200 ml de agua y se seca a 90°C/5·10<sup>3</sup> Pa, obteniéndose 37.7 g (96.3 % del teórico) de un producto que, cuando se emplee para la coloración en masa de PVC (calandrado) y HDPE (moldeo por inyección), proporcionen coloraciones amarillas termoestables.

| Análisis | C    | H   | N    | S   | Na     |
|----------|------|-----|------|-----|--------|
| [%]      | 40.4 | 3.9 | 26.2 | 9.6 | <1 ppm |
| calc.:   | 40.7 | 3.7 | 25.9 | 9.9 | -      |

Variando el valor del pH es también posible obtener mezclas de pigmentos o soluciones sólidas que en algunos casos contienen iones metálicos alcalinos como M<sub>1</sub><sup>+</sup> (por ejemplo, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>).

**Ejemplos 3 - 5:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga al ejemplo 2, pero el ácido sulfónico se neutraliza con acetato de calcio, estroncio o amonio cuando el acoplamiento sea completo, obteniéndose compuestos que presentan las siguientes estructuras que, cuando se empleen para la coloración en masa de PVC (calandrado) y HDPE (moldeo por inyección), proporcionen coloraciones amarillas termoestables:





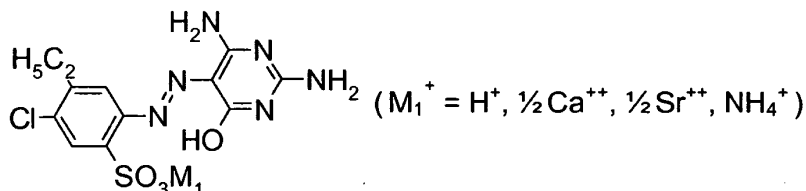
5 **Ejemplo 6:** un 0.2% en peso del producto conforme al ejemplo 1 ó 2 se incorpora a la poliamida 6 (Ultramid® B3K, BASF) en una extrusora, tras lo que se producen placas de ensayo (por ejemplo, 30 x 50 x 2 mm) por moldeo por inyección a 240°C. Se obtienen coloraciones homogéneas con buena foto-estabilidad.

**Ejemplos 7 - 10:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2 - 5, pero en vez de ácido 4-metilnilina- 2-sulfónico se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido 2-metilnilina-4-sulfónico. Los resultados son muy similares a los de los ejemplos 2 - 5.

10 **Ejemplos 11 - 14:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2 - 5, pero en vez de ácido 4-metilnilina- 2-sulfónico se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido anilina-4-sulfónico. Los resultados son muy similares a los de los ejemplos 2-5, pero con un tono de color ligeramente con más matices verdosos.

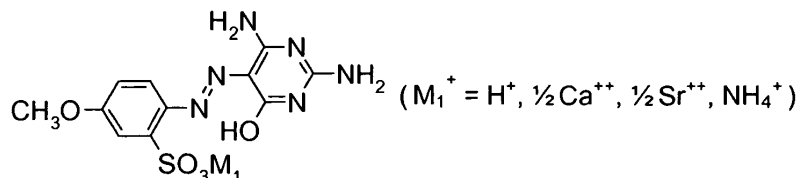
15 **Ejemplos 15-16:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2-3, pero en vez de ácido 4-metilnilina-2- sulfónico se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido anilina-3-sulfónico, añadiéndosele adicionalmente un 20% en peso (en base a la cantidad de pigmento teóricamente obtenible) de una resina de colofonio para mejorar la textura.

**Ejemplos 17-20:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2-5, pero en vez de ácido 4-metilnilina-2- sulfónico se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido 2-amino-5-cloro-4-etilbencenosulfónico:



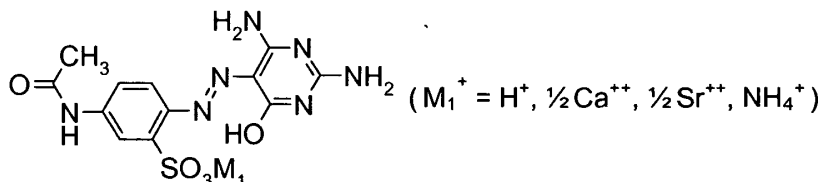
20 Los resultados son muy similares a los de los ejemplos 2-5.

**Ejemplos 21 - 24:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2-5, pero, en vez de ácido 4-metilnilina- 2-sulfónico, se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido 2-amino-5-metoxibencenosulfónico:



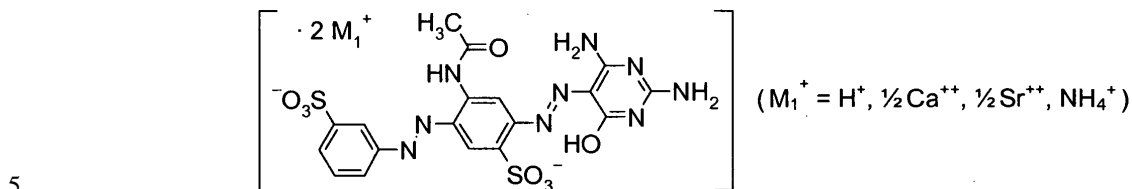
Los resultados son muy similares a los de los ejemplos 2-5, pero con un color con más matices de rojo a naranja.

25 **Ejemplos 25 - 28:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2 - 5, pero en vez de ácido 4-metilnilina- 2-sulfónico se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido 5-acetamino-2-aminobencenosulfónico:



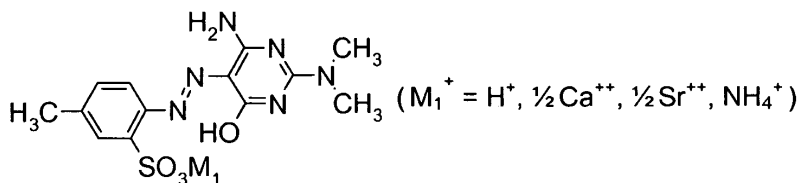
Los resultados son similares a los de los ejemplos 2-5, pero con un color con más matices de rojo a naranja.

**Ejemplos 29 - 32:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2-5, pero, en vez de ácido 4-metilanilina-2-sulfónico, se emplea aquí una cantidad equivalente de ácido 4-acetamino-2-amino-5-(2'-sulfofenilazo)-bencenosulfónico:



Los resultados son similares a los de los ejemplos 2-5, pero con un color con más matices de rojo a naranja.

**Ejemplos 33-36:** El procedimiento se lleva a cabo de forma análoga a la de los ejemplos 2-5, pero en vez de 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina se emplea aquí una cantidad equivalente de 4-amino-2-dimetilamino-6-hidroxipirimidina:



10 Los resultados son similares a los de los ejemplos 2-5, pero con un color con más matices de rojo a naranja.

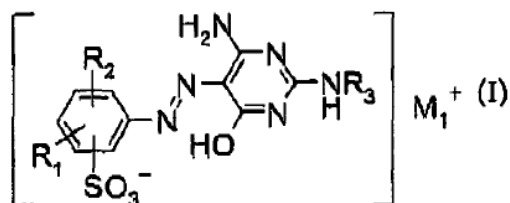
**Ejemplos 37 - 66:** Los pigmentos obtenidos acorde a los ejemplos 7 - 36 se emplean para la coloración en masa de PVC sobre un calandrado, alcanzando coloraciones homogéneas con buena foto-estabilidad.

**Ejemplos 67 - 96:** Los pigmentos obtenidos acorde a los ejemplos 7 - 36 se emplean para la coloración en masa de HDPE en un proceso de moldeo por inyección, alcanzando coloraciones homogéneas con buena foto-estabilidad.

15 **Ejemplos 97 -122:** un 0.2% en peso de los pigmentos obtenidos acorde a los ejemplos 7 - 32 se incorpora a la poliamida 6 conforme al ejemplo 6, según el cual placas de ensayo (por ejemplo, 30 x 50 x 2 mm) se producen por moldeo por inyección a 240°C. Se obtienen coloracion es homogéneas con buena foto-estabilidad.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de coloración en masa de materiales de alto peso molecular, en el que se incorpora al material de alto peso molecular, antes o durante el conformado, un compuesto de la fórmula



5 o un tautómero del mismo, en donde

$M_1$  es H,  $\frac{1}{2} M_2$ ,  $\frac{1}{3} M_3$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , preferentemente H,  $\frac{1}{2} M_2$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , especialmente H,  $M_2$  es un metal alcalino-térreo o de transición en estado de oxidación II o un oxo-metal en estado de oxidación IV,

$M_3$  es Al (III), un metal de transición en estado de oxidación III o un oxo-metal en estado de oxidación V,

10  $R_1$  es un sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6,  $R_2$  es H o, independientemente de  $R_1$ , otro sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6,

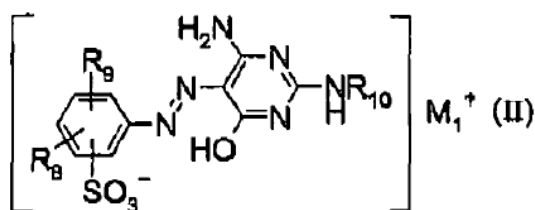
$R_3$  es H, y

15  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son, cada uno independientemente de los demás, H o fenilo, bencilo o  $C_1$ - $C_6$ -alquilo, que no están sustituidos o pueden estar sustituidos por hidroxilo o por halógeno y, en el caso del  $C_3$ - $C_6$ -alquilo, no está interrumpido o está interrumpido por O.

2. Proceso conforme a la reivindicación 1, en donde  $M_2$  es Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, TiO, Zn o ZrO, o  $M_3$  es Al, Ce, Co, Cr, Fe o VO.

3. Proceso conforme a la reivindicación 1 ó 2, en donde en la fórmula (I)  $SO_3M$  está en posición orto respecto al puente azo.

20 4. Compuesto de la fórmula



o tautómero del mismo, en donde

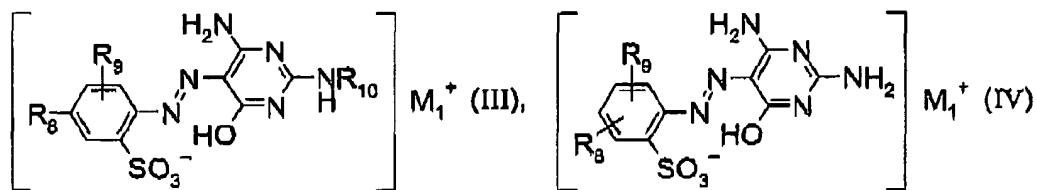
$M_1$  es H,  $\frac{1}{2} M_2$ ,  $\frac{1}{3} M_3$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , preferentemente H,  $\frac{1}{2} M_2$  o  $NR_4R_5R_6R_7$ , especialmente H,  $R_8$  es un sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6, preferentemente de -0.3 a 0.3,

25  $R_9$  es H o, independientemente de  $R_8$ , otro sustituyente no-iónico que tiene una constante de Hammett en posición para  $\sigma_p$  de -0.3 a 0.6, preferentemente de -0.3 a 0.3,

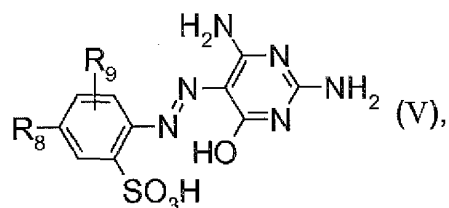
$R_{10}$  es H, y

30  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son, cada uno independientemente de los demás, H o fenilo, bencilo o  $C_1$ - $C_6$ -alquilo, que no están sustituidos o pueden estar sustituidos por hidroxilo o por halógeno y, en el caso del  $C_3$ - $C_6$ -alquilo, no está interrumpido o está interrumpido por O,

5. Compuesto conforme a la reivindicación 4 de la fórmula

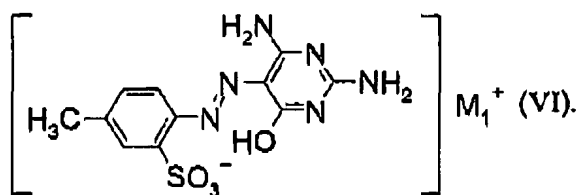


o

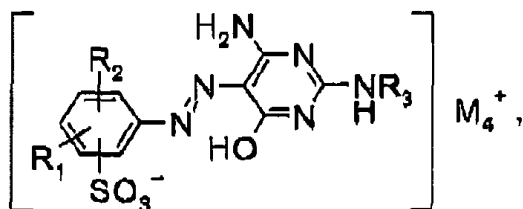


5 o un tautómero del mismo.

6. Compuesto conforme a la reivindicación 5 de la fórmula



7. Mezcla o solución sólida que comprende un compuesto conforme a la reivindicación 4 y un compuesto de la fórmula



10

en donde  $\text{M}_4^+$  es  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  o  $\text{K}^+$  y  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son tal y como se encuentran definidos conforme a la reivindicación 1.

15 **8.** Material de alto peso molecular coloreado en masa que comprende del 0.01 al 70% en peso, en base a todo el material de alto peso molecular coloreado, de un compuesto de la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI) conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, o una mezcla o solución sólida conforme a la reivindicación 7, presente en forma de partículas sólidas distribuidas en el material de alto peso molecular o que, en forma disuelta, penetra homogéneamente en el material de alto peso molecular.

**9.** Material de alto peso molecular coloreado en masa conforme a la reivindicación 8 donde el material de alto peso molecular es una poliolefina.

20 **10.** Uso de un compuesto de la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI) conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, o una mezcla o solución sólida conforme a la reivindicación 7, en la coloración en masa de un material de alto peso molecular.